

Die Struktur solvatisierter Ionenpaare^[**]

Von Johannes Smid^[*]

Ein Salz mit Carbanion, z.B. Fluorenylnatrium, oder mit Radikalanion, z.B. Coronennatrium, kann in wenig polaren Lösungsmitteln als Kontaktionenpaar oder als solvensgetrenntes Ionenpaar vorliegen. Besonderes Interesse verdienen die Komplexe der Ionenpaare mit den stark solvatbildenden, vielzähligen Polyglykoldimethyläthern (Glymen) und den Kronenverbindungen. Zur Untersuchung derartiger Systeme eignen sich optische Spektroskopie, NMR-Spektroskopie und andere Methoden.

1. Einleitung

Ionenreaktionen verlaufen in Medien niedriger Dielektrizitätskonstanten oft recht unübersichtlich, vor allem, weil die reagierenden Teilchen in mehreren Formen vorliegen können: als freie Ionen, als Ionenpaare oder als Aggregate aus drei, vier oder mehr Ionen. Jede dieser Spezies kann mit ihrer charakteristischen Geschwindigkeitskonstanten und Stereospezifität reagieren, und häufig stellt sich ein rasches dynamisches Gleichgewicht zwischen zwei oder mehreren Erscheinungsformen der Ionen ein. Solche Gleichgewichte werden oft nicht nur von der Struktur des reagierenden Ions stark beeinflusst, sondern auch von der Art des Gegenions, von der Polarität des Lösungsmittels, der Gegenwart komplexbildender Zusätze und der Temperatur.

Die Klärung des komplizierten Ablaufs von Ionenreaktionen in wenig polaren Medien setzt deshalb voraus, daß man die Struktur und den Solvationszustand der vorliegenden Ionenarten kennt. Eine Vielzahl von Verfahren sind im vergangenen Jahrzehnt angewendet worden, um die Struktur von Ionenpaaren und die Art ihrer Solvation aufzuklären, so unter anderen die Elektronenspinresonanz, die kernmagnetische Resonanz, die elektrolytische Leit-

fähigkeit, die Spektroskopie im UV- und im sichtbaren Bereich sowie IR- und Ramanspektroskopie. Die genaueste Information liefert vermutlich die Elektronenspinresonanz, besonders weil sie auf den dynamischen Ablauf von Vorgängen einschließlich der Ionenpaarbildung oder der Solvation von Ionenpaaren anspricht. Die Spektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Bereich ist dagegen nicht wie die ESR-Verfahren auf paramagnetische Moleküle beschränkt, und sie ist bestechend einfach. Ein weiterer Vorteil im Vergleich mit IR- und NMR-Verfahren ist, daß keine hohen Konzentrationen an Reagentien benötigt werden.

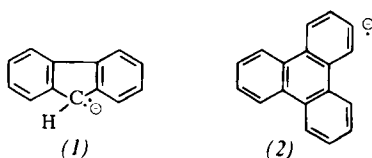
In dieser Diskussion werden wir uns hauptsächlich mit den optischen Spektren und den NMR-Spektren solvatisierter Ionenpaare beschäftigen, die Carbanionen oder Radikalanionen enthalten. An dieser Stelle muß hervorgehoben werden, daß ein Lösungsmittel das optische Spektrum eines neutralen Moleküls oder eines geladenen Teilchens auf verschiedene Weise beeinflussen kann. Die Spektren von Pyridiniumjodiden sind zum Beispiel stark abhängig von Änderungen der Polarität des Lösungsmittels; Kosower hat gezeigt, daß der lösungsmittlempfindliche Anregungszustand mit dem Übergang negativer Ladung vom Jodid-Ion auf das Pyridinium-Ion zusammenhängt^[1,2]. Die Stabilisierung des Grundzustandes durch das Lösungsmittel geht demnach im angeregten Zustand verloren, und dies führt zu Blauverschiebungen in stärker polaren Solventien. Die optischen Spektren des Jodid-Ions in Anwesenheit anorganischer Salze oder quaternärer Ammonium-Ionen hat Symons untersucht^[3–5]. Er fand, daß sie lösungsmittelabhängig sind. Die Anregung scheint in diesem Fall aus dem Übergang eines Elektrons vom Jodid-Ion auf den „Lösungsmittelkäfig“, der es umgibt, zu

[*] Prof. Dr. J. Smid
Chemistry Department, State University of New York, College of
Forestry
Syracuse, N. Y. 13210 (USA)

[**] An Abkürzungen werden verwendet:

DME = Dimethoxyäthan
DMSO = Dimethylsulfoxid
2-Me-THF = 2-Methyltetrahydrofuran
THF = Tetrahydrofuran
THP = Tetrahydropyran
TMEDA = Tetramethyläthylendiamin
TMS = Tetramethylsilan.

resultieren. In einer weiteren interessanten Arbeit wird gezeigt, daß das Absorptionsspektrum von Retinylpyrrolidiniumperchlorat durch polarisierbare Lösungsmittel wie Pyridin oder Dichlorbenzol stark beeinflusst wird, aber nicht durch unterschiedlich polare, nicht polarisierbare Lösungsmittel^[6]. Die bathochrome Verschiebung in den stärker polarisierbaren Solventien wurde einer Stabilisierung des stark delokalisierten angeregten Zustandes dieses konjugierten Chromophors zugeschrieben. Das Frank-Condon-Prinzip verbietet die Stabilisierung des angeregten Zustands durch die viel langsamere Umgruppierung von Solvens und gelöstem Stoff, und deshalb bleibt die Polarität selbst ohne Einfluß auf diesen Übergang.



Wenn Carbanionen und Radikalanionen als freie Ionen vorliegen, werden ihre Spektren durch eine Änderung der Polarität des Lösungsmittels im allgemeinen sehr wenig betroffen. Die Absorptionsmaxima des freien Fluorenyl-Anions (1) sind zum Beispiel in Tetrahydrofuran, Pyridin, Dimethylsulfoxid und Hexamethylphosphorsäuretriimid gleich. Falls aber die Radikalanionen oder Carbanionen als Ionenpaare vorliegen, wird der störende Einfluß des Gegenions im Spektrum sichtbar. Das Ausmaß dieser Störung hängt von der Art des Gegenions und von dessen Solvation ab. Deshalb sind beobachtete Änderungen im Spektrum recht nützlich, um die Wechselwirkung zwischen Lösungsmitteln oder Komplexbildnern und dem Gegenion zu untersuchen und um die Struktur solvatisierter Ionenpaare aufzuklären.

Salze mit Fluorenyl-Anionen eignen sich besonders gut für solche Untersuchungen, weil ihre optischen Spektren durch scharfe Absorptionsbanden charakterisiert sind und weil die Assoziation mit einem Kation eine beträchtliche hypsochrome Verschiebung verursacht, die vom Radius des Kations abhängt. Das Fluorenyl-Anion kann aber nicht nur als bequemes Testsystem bei optischen Untersuchungen der Solvation von Ionenpaaren dienen, sondern läßt sich auch bei NMR-Untersuchungen einsetzen. Ein Komplexbildner, der sich an das Kation anlagert, gerät dabei in die Nähe des aromatischen Fluorenyl-Anions, dessen Protonen wegen der diamagnetischen Anisotropie dadurch beträchtlich zu höheren Feldstärken verschoben werden. Noch interessantere Verschiebungen beobachtet man mit solvatisierten Ionenpaaren, die gewisse aromatische Radikalanionen enthalten; einige dieser Fälle sollen ebenfalls besprochen werden.

In unserer Diskussion der Strukturen von Ionenpaaren werden häufig die Ausdrücke Kontaktionenpaar und solvensgetrennte Ionenpaare oder feste und lockere Ionenpaare gebraucht. Die letztere Terminologie legt nahe, daß man sich mehr als zwei Arten von Ionenpaaren vorstellen kann. Der mittlere Abstand zweier Ionen in einem Kontaktionenpaar kann zum Beispiel von der Temperatur und

der Art des Lösungsmittels abhängig sein. Man kann sich auch je nach der Größe und räumlichen Anordnung des komplexbildenden Moleküls verschiedene Strukturen getrennter Ionenpaare denken. Die Unterscheidung zwischen einem festen und einem lockeren Ionenpaar kann sogar von der Untersuchungsmethode abhängen.

Ein interessantes Beispiel dafür wurde kürzlich im Verhalten des in 2-Methyltetrahydrofuran gelösten Triphenylen-natriums gefunden^[7], welches das Radikalanion (2) enthält. Das ESR-Spektrum dieses Radikalanions zeigt eine Kopplung, die durch Natrium verursacht wird, aber unterhalb -50°C verschwindet. Dies bedeutet den Übergang zu einem lockeren Ionenpaar. Das optische Spektrum des Ionenpaarbildenden Salzes bleibt jedoch unverändert bis -80°C ; erst unterhalb dieser Temperatur tritt das Spektrum des lockeren Ionenpaares auf. Dieses Beispiel unterstreicht die Notwendigkeit, mehrere Methoden für die Untersuchung der Struktur und der Eigenschaften von Ionenpaaren anzuwenden.

2. Ionenpaarbildung bei Fluorenylsalzen

Eine der ersten Veröffentlichungen über Änderungen optischer Spektren durch Ionenpaarbildung ist eine Untersuchung der Spektren von Alkali- und Erdalkalimetallsalzen von Ketylen, in der Warhurst et al.^[8] über bathochrome Verschiebungen mit steigendem Kationenradius berichten. Ähnliche Effekte beobachteten Hogen Esch und Smid^[9,10] bei Fluorenyl- und anderen Carbanionsalzen sowie Zaugg und Schaefer^[11] bei Alkalimetallsalzen von Phenolen und Enolen. In all diesen Fällen handelt es sich um feste Ionenpaare. Man kann die bathochromen Verschiebungen durch die Annahme erklären, daß eine Vergrößerung des Kations den Grundzustand stärker destabilisiert als den angeregten Zustand. Bei der Anregung ändert sich die Ladungsverteilung, aber eine Umorientierung des Kations, das sich im Grundzustand in der Nähe des Kohlenstoffatoms mit der höchsten Ladung befindet wird durch das Frank-Condon-Prinzip verboten. Deshalb wird die Übergangsfrequenz größer, wenn der Durchmesser des Kations abnimmt. Die Störung der Molekülorbitale des Anions durch das Kation ist überwiegend elektrostatisch bedingt^[8]; daher überrascht es nicht, daß die Anregungsfrequenzen dem Kehrwert des Kationenradius r_c grob proportional sind. Dies ist für Fluorenylsalze in Abbildung 1 dargestellt. Eine ähnliche Beziehung wurde bei Enolen beobachtet^[11], während sich für Ketylen eine lineare Beziehung der Frequenz mit dem Kehrwert der Funktion $r_c + 2$ ergibt; der konstante Wert ist der Beitrag des Anions zum Abstand der beiden Ionen^[8].

Die ersten spektrophotometrischen Hinweise für die Existenz zweier Arten von Ionenpaaren wurden für Fluorenylsalze gefunden, die in Äthern gelöst waren. Das Spektrum von Fluorenylnatrium in THF bei 25°C (Abbildung 2) zeigt eine scharfe Absorptionsbande bei 356nm, die bei tiefen Temperaturen durch eine Bande bei 373nm ersetzt wird. Ähnliche Veränderungen beobachtet man im sichtbaren Teil des Spektrums. Die Änderungen sind reversibel, und die relative Höhe der Maxima ist unabhängig von der

Konzentration an Carbanionen und wird durch Zusatz von Natrium-Ionen nicht beeinflusst. Man kann diese Änderungen im Spektrum nur erklären, wenn man ein dynamisches Gleichgewicht zwischen festen Ionenpaaren

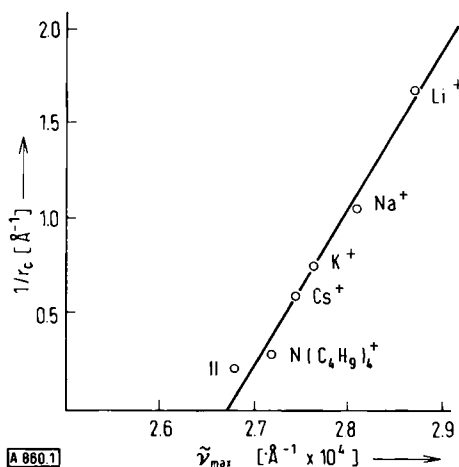


Abb. 1. Zusammenhang zwischen der Wellenzahl und dem Kehrwert des Kationenradius bei Fluorenyl-Kontaktionenpaaren in THF bei 25 °C. || = Solvensgetrenntes Ionenpaar.

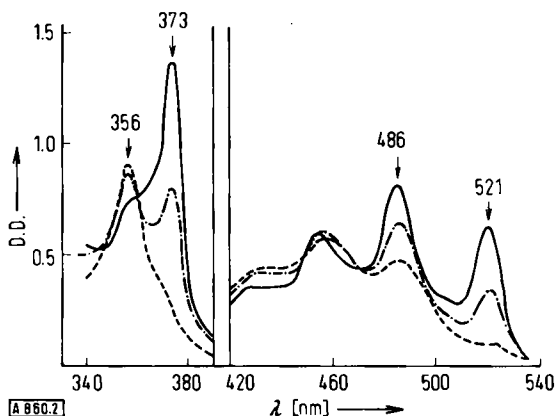


Abb. 2. Optisches Absorptionsspektrum des Fluorenylnatriums in THF bei 25 °C (—), -30 °C (---) und -50 °C (— · —). Küvettenlänge 0.0283 cm (linker Teil des Spektrums) und 0.208 cm (rechter Teil).

(Fluorenyl⁻, M⁺) und lockeren Ionenpaaren (Fluorenyl⁻ || M⁺) postuliert, wobei die letzteren bei tieferen Temperaturen begünstigt sind^[10]:



Die treibende Kraft für die Bildung getrennter Ionenpaare ist im wesentlichen die Komplexbildung von Lösungsmittelmolekülen S mit dem Kation. Sie macht dieses Ionenpaargleichgewicht zu einem besonders geeigneten Testsystem für quantitative Untersuchungen der Wechselwirkung von Kationen mit solvatisierenden Molekülen und deren Einfluß auf Struktur und Reaktionsverhalten von Ionenpaaren.

2.1. Der Einfluß des Kations

Das Ionenpaargleichgewicht (1) wird von der Art des Kations stark beeinflusst^[10]. Abbildung 3 zeigt die Spektren von Fluorenyllithium, -natrium- und -cäsium in THF bei -30 °C. Die Solvation des großen Cäsium-Ions ist gering, und selbst bei -70 °C sind nur Kontaktionenpaare zu finden. Ähnliches gilt für Kalium- und Tetrabutylammoniumsalze. Das Natriumsalz besteht bei -33 °C

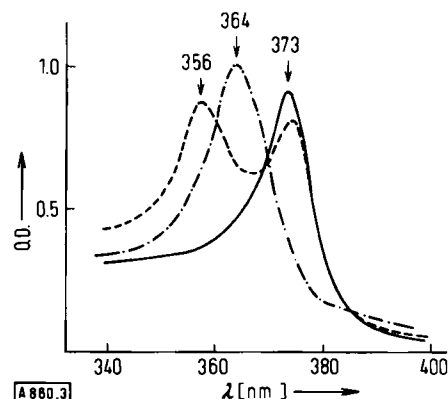


Abb. 3. Absorptionsspektrum von Fluorenylsalzen in THF bei -30 °C in Abhängigkeit vom Gegenion Li⁺ (—), Na⁺ (---) und Cs⁺ (— · —).

zu etwa gleichen Teilen aus den beiden Arten von Ionenpaaren, während beim Lithiumsalz unterhalb 0 °C nur getrennte Ionenpaare beobachtet werden. Im allgemeinen nimmt der Anteil an getrennten Ionenpaaren in der Reihe Li, Na, K, Cs ab, aber das kann sich bei mehrzähligen Liganden wie Polyglykoldimethyläthern oder makrocyclischen Polyäthern ändern.

2.2. Der Einfluß von Polarität und Struktur des Lösungsmittels

Das Gleichgewicht zwischen festen und lockeren Ionenpaaren wird oft durch die Polarität und die Struktur des Lösungsmittels drastisch beeinflusst^[10, 12]. Typische Beispiele zeigt Abbildung 4. Im allgemeinen wird das Maximum bei 373 nm, welches für das getrennte Ionenpaar charakteristisch ist, von der Polarität des Lösungsmittels nicht beeinflusst. Man findet zum Beispiel keine Veränderung, wenn Tetrahydropyran durch Dimethylsulfoxid oder Hexamethylphosphorsäuretriamid ersetzt wird. Die eigentliche Anregung des Carbanions bleibt also unberührt von der Polarität des Lösungsmittels, und die Änderungen im Spektrum können ganz der Trennung der Ionen durch das Lösungsmittel zugeschrieben werden. Bei bestimmten Aminen^[13] wurden Verschiebungen des Absorptionsmaximums des getrennten Ionenpaars gefunden; dafür könnte eine Solvation des Carbanions verantwortlich sein^[14].

Oft kann man kleine bathochrome Verschiebungen der Maxima von Kontaktionenpaaren beobachten, wenn sich die Polarität des Lösungsmittels vergrößert, besonders bei

starken Komplexbildnern wie Hexamethylphosphorsäure-triamid oder makrocyclischen Polyäthern. Eine externe Solvation des Kontaktionenpaares ist die wahrscheinliche Ursache dieses Vorgangs, der ausführlicher im Zusammenhang mit den Polyäthern besprochen werden wird (Abschnitt 4).

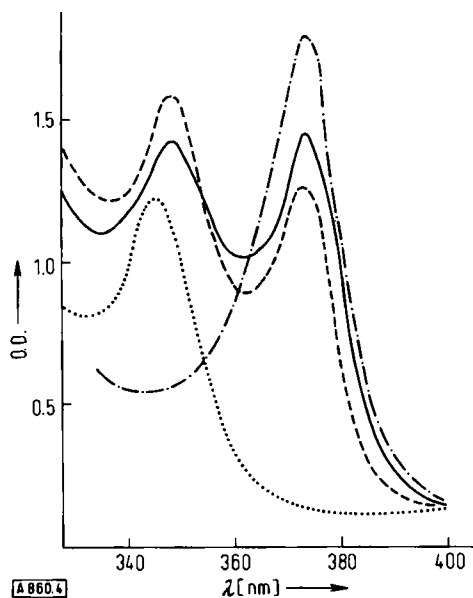
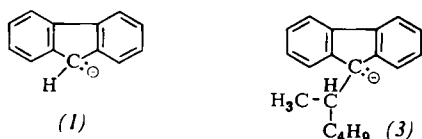


Abb. 4. Optische Spektren von getrennten Ionenpaaren und Kontaktionenpaaren des Fluorenyllithiums (1) Li^+ bei 25 °C in 3,4-Dihydrofuran (---), 3-Methyltetrahydrofuran (— · — · —), 2,5-Dihydrofuran (— · — · —) und Hexamethylphosphorsäuretriamid (— · — · —).

Das Verhältnis der Konzentrationen der beiden Arten von Fluorenylionenpaaren in einem gegebenen Lösungsmittel bei einer bestimmten Temperatur kann man aus den Absorptionsspektren der reinen Ionenpaare berechnen. Dieses Verhältnis K_f^* ist ein Maß dafür, wie wirksam das Lösungsmittel das betreffende Kation komplexiert.



K_f^* -Werte für eine Reihe unsubstituierter cyclischer Äther und substituierter Tetrahydrofurane sind in den Tabellen 1 bzw. 2 angegeben. Als Ionenpaarbildende Stoffe dienen Fluorenyllithium [(1) Li^+] und 9-(1-Methylpentyl)-fluorenyllithium [(3) Li^+].

Bei den unsubstituierten cyclischen Äthern scheint die Fähigkeit zur Bildung getrennter Ionenpaare direkt mit der Basizität des betreffenden Ringsauerstoffatoms zusammenzuhängen. Nur Oxepan macht hier eine Ausnahme; es soll basischer sein als THF^[15], aber es begünstigt getrennte Ionenpaare weniger stark. Wenn sich sperrige Substituenten in der Nähe der Koordinationsstelle befinden, wie bei bestimmten substituierten Tetrahydrofuranen, wird die Raumauffüllung in der Solvathülle ein kritischer Faktor. Die Basizität, gemessen an der Protonenaffinität des Äthers, wird durch die Struktur des Äthers

weniger stark beeinflusst, weil nur ein einziges Lösungsmittelmolekül am Protonenübergang beteiligt ist. Das Alkalimetall-Ion im solvensgetrennten Ionenpaar ist jedoch mit mehreren Lösungsmittelmolekülen koordiniert, und sterische Faktoren, wie sie bei den substituierten Tetrahydrofuranen beobachtet wurden, erlangen Bedeutung. Bei kleinen Kationen werden sie noch verstärkt. In 3,3-Dimethyloxetan beträgt zum Beispiel das Verhältnis getrennter Ionenpaare zu Kontaktionenpaaren für Fluorenyllithium 1,2, für Fluorenylnatrium 0,6, aber in THF liegen die Werte viel weiter auseinander: man findet 4,6 und 0,05. In Oxetan selbst existieren beide Salze als lockere Ionenpaare. Daß der Wert in Oxepan niedriger als in THF ist, läßt sich sehr wahrscheinlich auch auf das größere Molumen des Oxepans zurückführen.

Tabelle 1. Bildung solvensgetrennter Ionenpaare aus Fluorenyllithium (1) Li^+ und 9-(1-Methylpentyl)fluorenyllithium (3) Li^+ in unsubstituierten cyclischen Äthern bei 25 °C. K_f^* ist das Verhältnis von lockeren zu festen Ionenpaaren.

Lösungsmittel	K_f^*	
	bei (1) Li^+	bei (3) Li^+
Oxetan [a]	> 50	—
Tetrahydrofuran	4,6	> 50
Tetrahydrofuran	0,45	20
Oxepan	0,24	2,3
2,5-Dihydrofuran	1,1	50
3,4-Dihydrofuran	0,01	0,14
Furan	< 0,01	0,02
Dioxolan	0,08	10
Dioxan	0,01	0,3

[a] Die Lithiumsalze mit Fluorenyl-Anionen sind in Oxetan nicht beständig. Der Tabellenwert für Oxetan gilt für das Natriumsalz, das in diesem Lösungsmittel stabil ist.

Tabelle 2. Bildung solvensgetrennter Ionenpaare aus Fluorenyllithium (1) Li^+ und 9-(1-Methylpentyl)fluorenyllithium (3) Li^+ in substituierten Tetrahydrofuranen und einigen anderen Lösungsmitteln bei 25 °C. K_f^* ist das Verhältnis von lockeren zu festen Ionenpaaren.

Lösungsmittel	K_f^*	
	bei (1) Li^+	bei (3) Li^+
Tetrahydrofuran	4,6	> 50
3-Methyltetrahydrofuran	0,85	> 50
2-Methyltetrahydrofuran	0,33	1,50
2,5-Dimethyltetrahydrofuran	0,02	0,07
2,5-Dimethoxytetrahydrofuran	0,04	
2-(Methoxymethyl)tetrahydrofuran	> 50	
3,3-Dimethyloxetan	1,2	> 50
o-Dimethoxybenzol	> 50	
m-Dimethoxybenzol	0,01	
Hexamethylphosphorsäuretriamid	> 50	

Das Verhalten von 2-(Methoxymethyl)tetrahydrofuran und o-Dimethoxybenzol unterstreicht die Bedeutung der Chelatbildung. Diese scheint besonders wirksam zu sein, wenn die Sauerstoffatome durch zwei Kohlenstoffatome getrennt sind^[16] wie bei den linearen Polyglykoldimethyläthern, die als Solvatbildner später noch besprochen werden sollen.

Shatenshtein^[17, 18] hat gezeigt, daß die Bildung von Biphenyllithium aus Biphenyl und Lithium in einer Reihe von Äthern nach folgender Ordnung abnimmt: DME \approx THF > THP > Dioxolan > Dioxan. Für die Bildung des Natriumsalzes aus Biphenyl oder Naphthalin gilt eine

andere Reihenfolge: DME > THF > Dioxolan > 2-MeTHF \approx THP > Dioxan. Die Methode von Shatenshtein erfaßt gleichzeitig feste und lockere solvatisierte Ionenpaare. Im Gegensatz dazu mißt man mit Hilfe des Ionenpaargleichgewichtes von Fluorenylsalzen den Unterschied im Solvationsgrad zwischen den beiden Arten von Ionenpaaren. Sterische Faktoren können den Solvationszustand beider Ionenpaare auf unterschiedliche Weise beeinflussen, und es ist zu erwarten, daß verschiedene Meßverfahren für das Solvationsvermögen von Organometallverbindungen nicht immer übereinstimmende Ergebnisse liefern.

Die höhere Basizität der Amine, verglichen mit derjenigen der Äther, erleichtert die Trennung von Ionenpaaren in den Aminen; daher kann man bestimmte Amine als starke Komplexbildner für Alkalimetall-Ionen ansehen. Kleine Mengen Äthylendiamin können Kontaktionenpaare von Fluorenyllithium oder -natrium in amingetrennte Ionenpaare überführen^[13]. In Pyridin liegen bei Raumtemperatur beide Salze als lockere Ionenpaare vor^[10]; das gleiche wird für das Lithiumsalz in Cyclohexylamin beobachtet^[19]. Tetramethyläthylendiamin (TMEDA), von dem man weiß, daß es sich in Kohlenwasserstoffen in hohem Maß an Organolithiumverbindungen anlagert^[20,21], ist kaum wirksam bei der Trennung von Ionenpaaren^[13]. Offensichtlich wird es leicht von außen an das Kontaktionenpaar komplex gebunden, denn in TMEDA ist Fluorenyllithium sehr viel besser löslich als in Kohlenwasserstoffen. Die sperrigen Methylgruppen stehen aber einer Trennung des Ionenpaares im Wege; dafür wären vermutlich zwei TMEDA-Moleküle erforderlich.

2.3. Der Einfluß von Temperatur und Druck

Die Bildung getrennter Ionenpaare mit Carbanionen oder Radikalanionen ist im allgemeinen exotherm^[10,22]. Ein Beispiel für die Temperaturabhängigkeit dieses Vorganges bietet das Spektrum von 9-(1-Methylpentyl)fluorenyl-

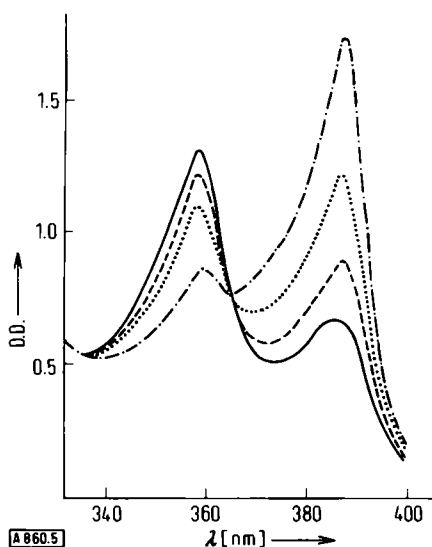


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit des Gleichgewichts zwischen Kontaktionenpaaren und solvensgetrennten Ionenpaaren des 9-(1-Methylpentyl)fluorenyllithiums (3) Li^+ in 2,5-Dimethyltetrahydrofuran bei -20°C (—), -26°C (---), -31°C (····) und -41°C (— · —).

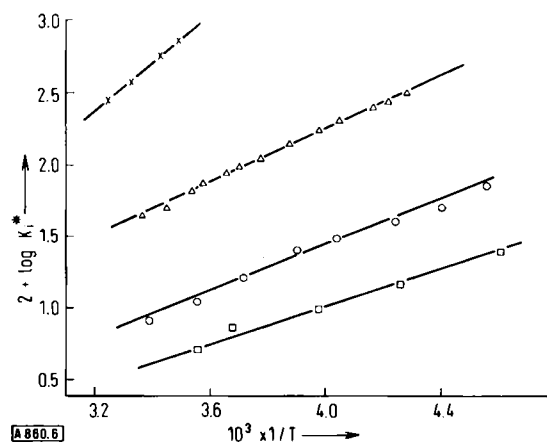


Abb. 6. $\log K_f^*$ als Funktion von $1/T$ für Lösungen von Fluorenyllithium (1) Li^+ in Tetrahydrofuran ($\times - \times$), Tetrahydropyran ($\Delta - \Delta$), 1,3-Dioxolan ($\circ - \circ$) und 2,5-Dimethoxytetrahydrofuran ($\square - \square$).

lithium (3) Li^+ im Lösungsmittel 2,5-Dimethyltetrahydrofuran (Abb. 5). Während bei -20°C Kontaktionenpaare vorherrschen, liegt bei -40°C eine lockere Struktur vor. Es scheint ein isosbestischer Punkt vorhanden zu sein, den man für temperaturabhängige Ionenpaarumwandlungen normalerweise nicht erwartet, weil bei Temperaturniedrigung die Extinktionskoeffizienten der Absorptionsmaxima der beiden Ionenpaararten unterschiedlich stark ansteigen können, wobei gleichzeitig die Banden schmäler werden. Diese Änderung muß man berücksichtigen, wenn man die Anteile beider Ionenpaare als Funktion der Temperatur berechnet.

Die Enthalpieänderungen ΔH_i für eine Anzahl Lösungsmittel sind in Tabelle 3 zusammengestellt^[40]. (Diese Werte sind aus den Steigungen von Kurven berechnet worden, in denen $\log K_f^*$ gegen $1/T$ aufgetragen ist; einige dieser Kurven zeigt Abbildung 6.) Wenn spezifische Wechselwirkungen zwischen Ion und Lösungsmittel fehlen, ergibt sich die Enthalpieänderung bei der Trennung zweier Ionen aus der Formel

$$\Delta H = N e^2 (1 + d \ln D / d \ln T) / a D$$

wobei a den Abstand der Ionen vor der Trennung bedeutet und D die makroskopische Dielektrizitätskonstante^[23]. Für einen negativen Wert von $(1 + d \ln D / d \ln T)$ sollte die Trennung des Ionenpaares exotherm sein. Dies ist auch der Fall in THF, DME und 2-MeTHF, bei denen man für $d \ln D / d \ln T$ die Werte -1.16 , -1.28 bzw. -1.12 findet^[24,25]. Aber die berechneten Reaktionswärmen würden selbst bei vergleichsweise kurzen Ionenabständen nur ein paar Kilokalorien pro mol betragen. Darüber hinaus sollte die Trennung in THP im wesentlichen thermoneutral sein, denn $d \ln D / d \ln T$ ist -0.97 ^[22]. Die tatsächlich gemessenen ΔH_i -Werte lassen darauf schließen, daß die spezifische Solvation der Ionenpaare den entscheidenden Beitrag zur exothermen Reaktionswärme bei der Trennung der Ionenpaare leisten muß. Sobald das Ionenpaar im solvensgetrennten Zustand ist, wird die weitere Dissoziation zu freien Ionen im allgemeinen recht gut durch die vorher angeführte Denison-Ramsey-Beziehung beschrieben^[24,26]. So wurde zum Beispiel festgestellt, daß die

Dissoziation des durch einen makrocyclischen Polyäther getrennten Ionenpaars von Fluorenylnatrium in THF thermoneutral ist^[27].

bei Salzen mit dem Triphenylmethyl-Anion, findet man keine gut aufgelösten Absorptionsbanden, sondern nur eine Verschiebung der Absorption. Solche Verschiebungen

Tabelle 3. Enthalpie- und Entropieänderungen bei der Bildung solvensgetrennter Ionenpaare aus Kontaktionenpaaren am Beispiel von Fluorenyllithium (1) Li^+ und 9-(1-Methylpentyl)fluorenyllithium (3) Li^+ .

Lösungsmittel	(1) Li^+		(3) Li^+	
	$-\Delta H_i$ (kcal/mol)	$-\Delta S_i$ (cal mol ⁻¹ grad ⁻¹)	$-\Delta H_i$ (kcal/mol)	$-\Delta S_i$ (cal mol ⁻¹ grad ⁻¹)
2,5-Dimethoxytetrahydrofuran	2.9	16	—	—
2,5-Dimethyltetrahydrofuran	2.0	14	10.0	50
Dioxolan	3.5	17	—	—
3,4-Dihydropyran	3.0	16	8.2	33
Tetrahydropyran	6.6	28	—	—
Tetrahydrofuran	7.5	22	—	—
2-Methyl-tetrahydrofuran	7.5	27	9.8	32
Dioxan/Tetrahydrofuran (50%)	3.6	14	—	—
Dioxan/Tetrahydrofuran (28%)	—	—	11.0	36
Oxepan	4.3	16	—	—

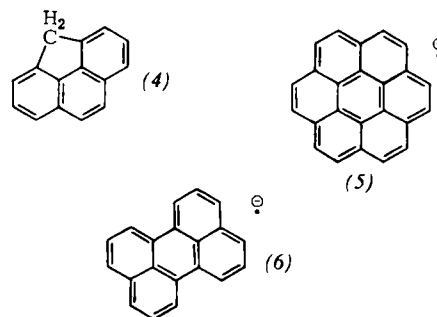
Zwischen der Struktur des Lösungsmittels und der Reaktionswärme ΔH_i kann man keinen einfachen Zusammenhang erwarten. Die gesamte Enthalpieänderung wird bestimmt durch die Coulomb-Wechselwirkung zwischen den beiden Ionen sowohl im festen als auch im lockeren Paar und durch physikalische und spezifische Solvation beider Arten von Ionenpaaren. Das Ausmaß der spezifischen Solvation hängt eng zusammen mit der Struktur der Lösungsmittelmoleküle, welche die Solvation der Ionenpaare auf verschiedene Weise beeinflussen kann (z. B. die Solvation des Fluorenyllithiums durch Tetramethyläthylendiamin). Bei der Berechnung der Coulomb-Anziehung muß man auch die dielektrische Sättigung berücksichtigen. In der Regel erwartet man in weniger polaren Lösungsmitteln festere Kontaktionenpaare und damit weniger exotherme Reaktionswärmen. Auch eine sterische Behinderung beim Kontaktionenpaar muß zu kleineren Enthalpiewerten führen. Deshalb ist es überraschend, so stark negative ΔH_i -Werte für das 9-Alkylfluorenyllithium (3) Li^+ zu finden. Das entsprechende Natriumsalz gibt ΔH_i -Werte, die weniger negativ sind als die des Fluorenylnatriums. Vielleicht läßt sich dieses besondere Verhalten der Lithiumsalze durch die Existenz höherer Aggregate bei den planaren Fluorenyllithium-Ionenpaaren in ätherischen Lösungen erklären^[12, 20].

Es wurde festgestellt, daß steigender Druck das Ionenpaargleichgewicht zum getrennten Paar verschiebt^[29, 30]. Die beobachtete Volumenkontraktion, -16.4 ml/mol bei Fluorenyllithium in THF und -24.2 ml/mol bei Fluorenylnatrium, wird durch eine feste Bindung von Lösungsmittelmolekülen an das Kation in den lockeren Ionenpaaren verursacht. Der kleinere Wert für das Lithiumsalz wurde als Hinweis auf einen höheren Solvationsgrad beim festen Lithiumionenpaar im Vergleich mit dem des Natriums gedeutet^[30].

2.4. Der Einfluß der Struktur des Anions

Bei vielen Carbanionen und Radikalanionen wurde spektrophotometrisch beobachtet, daß feste und lockere Ionenpaare nebeneinander vorliegen. In einigen Fällen, so etwa

kann man nicht immer als Hinweis für das Vorkommen chemisch verschiedener Ionenpaare ansehen. Szwarc et al.^[31] haben darauf hingewiesen, daß ein rascher Platzwechsel der Moleküle in der Solvathülle die Schwingungsbewegungen der Ionen im Ionenpaar beeinflusst. Man kann sich eine breite Energiemulde vorstellen, in der die beiden Ionen zwischen den extremen Abständen hin- und herschwingen, die das feste und das lockere Ionenpaar charakterisieren. Die potentielle Energie als Funktion des Teilchenabstands im Ionenpaar ist temperaturabhängig, und wenn bei hoher Temperatur feste Ionenpaare vorliegen, kann die bei tieferer Temperatur begünstigte Solvation dazu führen, daß der Teilchenabstand größer wird. Physikalische Eigenschaften der Ionenpaare, die, wie die optischen Spektren, von diesem Abstand abhängen, werden sich dann mit der Temperatur ändern, ohne daß eine Überlagerung der Eigenschaften zweier verschiedener Spezies



vorliegt. Diese Verhaltensweise von Ionenpaaren findet man oft in Systemen mit großen Gegenionen, bei sterischer Behinderung im Kontaktionenpaar oder bei wenig polaren Lösungsmitteln, das heißt in den Fällen, die eine niedrige Energieschwelle zwischen dem festen und dem lockeren Ionenpaar erwarten lassen.

Die Delokalisierung der Ladung erleichtert die Trennung der Ionenpaare; aus diesem Grund findet man bei den Benzofluorenylnatriumsalzen (abgeleitet z. B. von Benzo[b]- und Benzo[c]fluoren) einen größeren Anteil getrennter Ionenpaare als bei Fluorenylnatrium^[10]. Das gleiche

wird bei 4,5-Methanophenanthren (\equiv Benzol[*def*]fluoren) (4) beobachtet. Untersuchungen an Salzen mit dem Anion dieses Fluoren-Derivats^[32] zeigen Einflüsse des Lösungsmittels, des Gegenions und der Temperatur, die mit den Beobachtungen bei Fluorenylsalzen gut übereinstimmen. Andere Beispiele für die Auswirkung der Ladungsdelokalisierung auf die Trennung von Ionenpaaren kann man im Verhalten von Salzen mit aromatischen Radikalanionen finden. Sowohl optische wie konduktometrische Meßwerte lassen klar erkennen, daß der Anteil getrennter Ionenpaare in dem Maße stark ansteigt, wie die Struktur des Kohlenwasserstoffs eine stärkere Delokalisierung der Ladung im Radikalanion zuläßt. Salze wie Triphenylnatrium (2) Na^+ ^[7, 22, 33], Coronennatrium (5) Na^+ ^[34] und Perylennatrium (6) Na^+ ^[22] liegen in THF bei 25°C als getrennte Ionenpaare vor, während die Salze des Naphthalins und des Biphenyls Kontaktionenpaare sind^[10, 35].

Große Substituenten am Anion verringern die Stabilität des Kontaktionenpaares. Ein typisches Beispiel dafür ist das Natriumsalz mit dem Monoradikalanion des Tetraphenyläthylens^[36–38], bei dem die vier Phenylgruppen aus der Ebene der Doppelbindung herausgedreht sind und so eine direkte Annäherung des Natrium-Ions verhindern. Die optischen Spektren und die Leitfähigkeit dieses Salzes in THF beweisen, daß zwischen 25°C und –70°C getrennte Ionenpaare vorliegen. Im Gegensatz

Man kann erwarten, daß feste Ionenpaare in Ätherlösungen von Alkanolaten stabil sind, sogar in Lösungsmitteln wie Dimethoxyäthan. Lösungsmittel mit hoher Dielektrizitätskonstanten sollten die Bildung freier Ionen stärker begünstigen als die Entstehung getrennter Ionenpaare, da der letztere Vorgang weniger von der Dielektrizitätskonstanten abhängt. Makrocyclische Äther oder DMSO, die Kationen stark komplexieren, könnten vielleicht in Lösungsmitteln wie THF die Bildung lockerer Ionenpaare verursachen. Die Untersuchung dieser Systeme wird jedoch durch die Tendenz der Alkanolate zur Aggregation erschwert^[60].

3. Die Komplexbildung von Polyglykoldimethyläthern mit Ionenpaaren

Die meisten Fluorenylsalze bilden in Lösungsmitteln wie Äthylendiamin, Hexamethylphosphorsäuretriämid oder Polyglykoldimethyläthern ausschließlich getrennte Ionenpaare. Um diese koordinative Anlagerung zu untersuchen, stellt man zunächst eine Lösung des Fluorenylsalzes in einem Lösungsmittel her, in dem hauptsächlich Kontaktionenpaare vorliegen, und fügt dann kleine Mengen der genannten, stark solvatbildenden Komplexbildner hinzu.

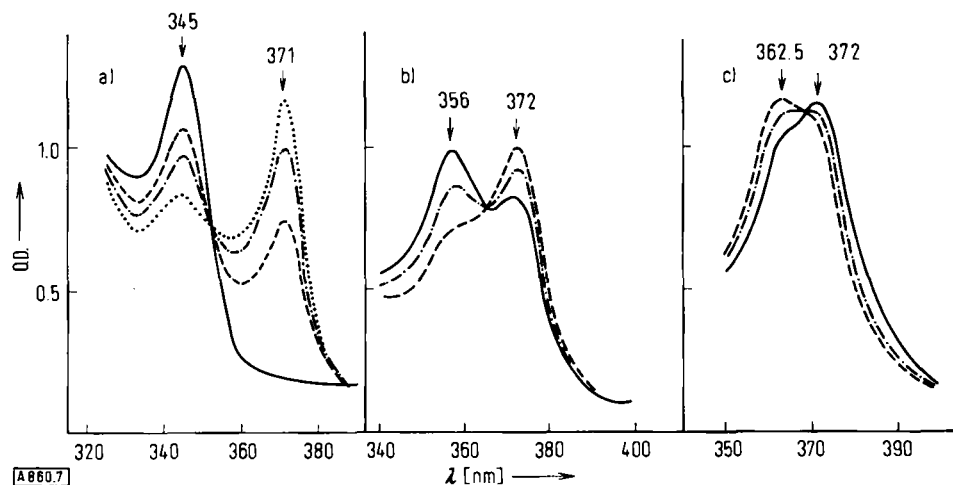


Abb. 7. Änderung der Spektren a) von Fluorenyllithium (etwa $1,5 \times 10^{-3}$ M in Dioxan) bei Zusatz von Glyme-4 (G-4), b) von Fluorenylnatrium (etwa 2×10^{-3} M in THF) bei Zusatz von Glyme-6 (G-6) und c) von Fluorenylkalium (5×10^{-4} M in THF) bei Zusatz von Glyme-7 (G-7).
 $[\text{G-4}]_0 = 0,0$ (—), $6,46 \times 10^{-3}$ (---), $11,3 \times 10^{-3}$ (— · —) und $24,3 \times 10^{-3}$ mol/l (·····).
 $[\text{G-6}]_0 = 1,34 \times 10^{-3}$ (—), $2,64 \times 10^{-3}$ (---) und $4,32 \times 10^{-3}$ mol/l (— · —).
 $[\text{G-7}]_0 = 1,02 \times 10^{-3}$ (— · —), $2,78 \times 10^{-3}$ (---) und $4,8 \times 10^{-3}$ mol/l (—).

dazu erlaubt die Struktur des Dianions dieses Kohlenwasserstoffs einen engen Kontakt zwischen positivem und negativem Ion, da sich wegen der freien Drehbarkeit um die Einfachbindung die beiden $\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ -Gruppen zueinander senkrecht stellen. Das Dianion bildet in THF bei 25°C ein festes Ionenpaar, aber bei Temperaturerniedrigung steigt der Anteil lockerer Ionenpaare stark an. Analog verhalten sich das Dianion des 1,1,4,4-Tetraphenyläthylens^[10] und das Diphenylhexyl-Anion^[39]. Sterische Behinderung im Kontaktionenpaar des Triphenylmethyl-Anions führt zu einem höheren Anteil getrennter Ionenpaare als bei Salzen mit dem Diphenylmethyl-Anion^[40].

Wegen ihrer vielzähligen Struktur verdienen Polyglykoldimethyläther oder "Glyme" der allgemeinen Formel $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{CH}_3$ als Liganden an Ionenpaaren besondere Aufmerksamkeit^[35, 41–43]. Die Fähigkeit dieser Verbindungen, mit Alkalimetall-Ionen Komplexe zu bilden, beruht auf der großen Zahl verfügbarer Koordinationsstellen. Abbildung 7 zeigt die beobachteten Änderungen im Spektrum nach Zusatz kleiner Mengen von Glymen zu einer Lösung von Fluorenyllithium in Dioxan oder von Fluorenylnatrium oder -kalium in THF. Das Ionenpaar mit eingeschobenem Glyme hat das gleiche Absorptionsmaximum wie das solvensgetrennte Ionenpaar. In

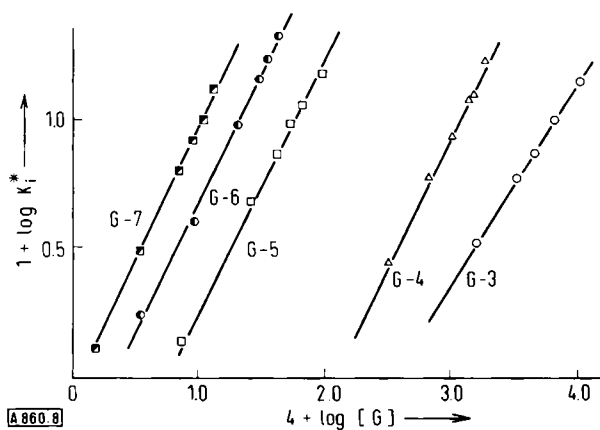
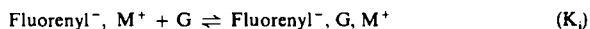


Abb. 8. Bildung des glyme-getrennten Ionenpaares aus Fluorenylnatrium in THF bei 25 °C mit Glyme-3 (G-3) bis Glyme-7 (G-7).

Abbildung 8 ist der Logarithmus von K_i^* gegen $\log [G]$, den Logarithmus der Konzentration an Glyme, in Lösungen von Fluorenylnatrium aufgetragen (K_i^* ist das Verhältnis getrennter Ionenpaare zu Kontaktionenpaaren). Der Anstieg der Kurven ist gleich oder fast gleich 1. Dieselbe lineare Beziehung beobachtet man bei Fluorenyllithium. Beide Ergebnisse deuten auf einen einfachen Verlauf der Komplexbildung hin:



Führt man aber die Messungen unter solchen Bedingungen durch, daß die Glyme-Konzentration viel größer ist als die des Fluorenylionspaares, dann kann man nicht ausschließen, daß das Kontaktionenpaar schon mit einem Molekül Glyme koordiniert ist, z. B. $\text{Fluorenyl}^-, \text{M}^+, \text{G}$.

Diskussion der Ergebnisse mit Fluorenylkalium wieder aufgegriffen werden.

Die Komplexbildungskonstanten für Fluorenyllithium und -natrium sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Beim Lithiumsalz wächst die Konstante K_i zunächst stark mit der Zahl der Sauerstoffatome im Glyme; bei mehr als vier Sauerstoffatomen scheint sie einem konstanten Wert zuzustreben. Dies kann bedeuten, daß höchstens vier Sauerstoffatome mit einem Lithium-Ion koordinieren können. Für das Natriumsalz ist dies erst ab etwa Glyme-5 der Fall. Anscheinend braucht das größere Natrium-Ion wegen der schwächeren Wechselwirkung mindestens fünf Sauerstoffatome, um einen Komplex mit ungefähr der gleichen Stabilitätskonstante wie im System Fluorenyl⁻, Li⁺, Glyme-4 zu bilden.

Bei Kettenlängen über Glyme-5 hinaus sollte die Komplexbildungskonstante aus rein statistischen Gründen weiter steigen. Falls man annimmt, daß eine Koordination nur mit fünf aufeinanderfolgenden, durch Äthylenbrücken verknüpften Sauerstoffatomen stattfindet^[16], sollte K_i beim Fluorenylnatrium um den Faktor 3 zunehmen, wenn man Glyme-7 anstelle von Glyme-5 benutzt^[42,43]. Die tatsächlich beobachtete Vergrößerung um den Faktor 4,5 ist etwas höher – und sie scheint für Glyme mit längerer Kette wie Glyme-9 oder Glyme-22 (mittleres Molekulargewicht 1000) noch rascher zu wachsen. In den länger-kettigen Glymen könnten gewisse Konformationen bevorzugt sein, die die Komplexbildung mit Kationen begünstigen. Ferner ist es wahrscheinlich, daß auch andere Kombinationen von Koordinationsstellen außer der genannten mit fünf aufeinanderfolgenden Sauerstoffatomen in der Lage sind, mit Fluorenylnatrium stabile Komplexe zu bilden. Bemerkenswert ist, daß bei Zusatz eines zehn-

Tabelle 4. Gleichgewichtskonstanten K_i für die Bildung von Ionenpaaren mit eingeschobenem Glyme in Lösungen der Fluorenylalkalimetallsalze bei 25 °C.
 $K_i = [\text{Fluorenyl}^-, \text{G}, \text{M}^+] / [\text{Fluorenyl}^-, \text{M}^+] [\text{G}]$

Glyme	x	K_i [a]	
		für Fluorenyllithium [b]	für Fluorenylnatrium [b]
DME	1	0,055 (n = 2,4)	[c]
2-(Methoxymethyl)-THF		0,25 (n = 2)	[d]
Glyme-3	2	3,1	1,2
Glyme-4	3	130	9,0
Glyme-5	4	240	170
Glyme-6	5		450
Glyme-7	6		800
Glyme-9	8		4 800 [44]
Glyme-22	21 (Mittelwert)		~25 000 [44]

[a] Bei der Berechnung der K_i -Werte wurde die Zahl der Liganden $n = 1$ gesetzt; Ausnahmen sind DME ($n = 2,4$) und 2-(Methoxymethyl)-tetrahydrofuran ($n = 2$).

[b] Dioxan diente als Solvens für das Lithiumsalz; THF für das Natriumsalz.

[c] Eine Titration wurde nicht durchgeführt; der Anteil solvensgetrennter Ionenpaare beträgt in reinem DME bei 25 °C etwa 90%.

[d] Bei Raumtemperatur existieren im reinen Lösungsmittel nur solvensgetrennte Ionenpaare.

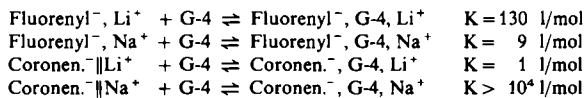
(Solche Voraussetzungen lagen vor bei den Systemen Fluorenyl⁻, Na⁺-Glyme-3; Fluorenyl⁻, Na⁺-Glyme-4 und Fluorenyl⁻, Li⁺-Glyme-3^[4].) Dieser Gedanke wird bei der

[*] Die Zahl gibt die Anzahl der Sauerstoffatome im Molekül $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_x\text{CH}_3$ an. Diese Schreibweise läßt die Analogie zu den Kronenverbindungen (Abschnitt 4) besonders deutlich werden. Gebräuchlich sind Namen wie Di- und Triglyme, in denen sich die Multiplikationssilbe auf x bezieht.

fachen Überschusses an Fluorenylnatrium zu Glyme-22 das Verhältnis von Fluorenyl⁻, G, Na⁺-Ionenpaaren zu Glyme-22 den Wert zwei nicht übersteigt, so daß also höchstens zwei dieser Paare pro Kette vorkommen^[44].

Die Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels beeinflußt in der Regel K_i nicht sehr stark, wahrscheinlich weil die dielektrische Sättigung die effektive Dielektrizitätskon-

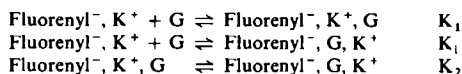
stante beträchtlich kleiner macht als die makroskopische. Während ein weniger polares Lösungsmittel die Bildung festerer Kontaktpaare ermöglicht, erfordert die Verdrängung stärker polarer Lösungsmittelmoleküle durch das Glyme höheren Energieaufwand; diese beiden Effekte scheinen einander weitgehend zu kompensieren. Im Gegensatz dazu können die Konstanten für die Komplexbildung mit Glymen in Lösungsmitteln, in denen die Ionen ganz oder teilweise als lockere Paare vorliegen, völlig verschieden sein. Dies wird deutlich aus dem Vergleich der Komplexbildungskonstanten von Glyme-4 mit den folgenden Salzen (Fluorenyllithium in Dioxan gelöst, alle anderen in THF):



Sowohl das Lithium- als auch das Natriumsalz des Coronen-Radikalanions liegen in THF als getrennte Ionenpaare vor (die Komplexbildungskonstanten wurden aus NMR-Messungen erhalten⁽³⁴⁾). Dies führt zu einer großen Komplexbildungskonstanten des Natriumsalzes (wie bei Natriumtetraphenylborat), während ein beträchtlicher Energieaufwand erforderlich ist, um das THF vom Lithium-Ion zu entfernen.

Die Enthalpieänderung für den Einschub von Glyme in Ionenpaare beträgt -5 bis -9 kcal/mol und unterscheidet sich nicht sehr vom Wert für THF (-7.6 kcal/mol⁽⁴²⁾). Die Wirksamkeit der Glyme bei der Solvation von Kationen ist eindeutig ein Ergebnis der günstigeren Entropieänderungen. In reinem THF beläuft sich die Änderung auf etwa -30 cal mol⁻¹ grad⁻¹⁽¹⁰⁾, für die Glyme aber nur auf -14 bis -18 cal mol⁻¹ grad⁻¹.

Die Komplexbildung der Glyme mit Fluorenylkalium scheint verwickelter zu sein. Trägt man log K_i^{*} gegen log [G] auf, erhält man stark gekrümmte Kurven⁽⁴²⁾. Für Glyme-6 und -7 erreicht das Verhältnis K_i^{*} = [Fluorenyl⁻, G, K⁺]/[Fluorenyl⁻, K⁺] bei höherer Glyme-Konzentration einen konstanten Wert. Dieses Verhalten läßt sich erklären, wenn man zwei konkurrierende Komplexbildungsreaktionen postuliert (die auch bei Mischungen bestimmter Salze mit Radikalanionen und Glymen beobachtet worden sind⁽³⁵⁾). Einerseits führen sie zu Kontaktpaaren, die von Glyme eingehüllt sind, andererseits zu Ionenpaaren, in die Glyme eingeschoben ist⁽⁴²⁾:



Für die experimentelle Größe K_i^{*} = [Fluorenyl⁻, G, K⁺]/[Fluorenyl⁻, K⁺ + Fluorenyl⁻, K⁺, G] gilt jetzt

$$\frac{1}{K_i^*} = \frac{1}{K_2} + \frac{1}{K_1 K_2 [G]}$$

In der Tat bekommt man Geraden, wenn man 1/K_i^{*} gegen 1/[G] für die Systeme Fluorenyl⁻, K⁺ mit Glyme-6 (Abb. 9) und Glyme-7 aufträgt. Steigungen und Koordinatenab-

schnitte dieser Geraden liefern die Komplexbildungskonstanten K₁ und K₂.

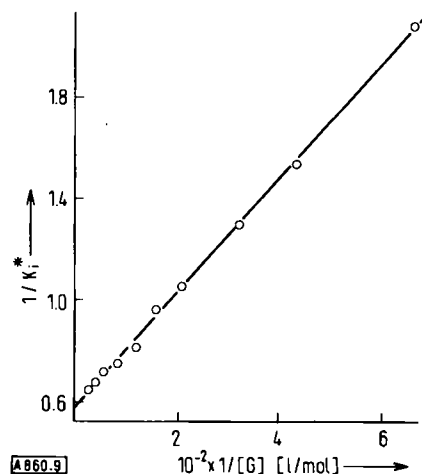
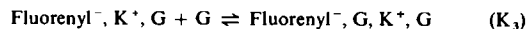


Abb. 9. 1/K_i^{*} als Funktion von 1/[Glyme] für Fluorenylkalium in THF-Lösung mit Glyme-6-Zusatz.

Analoge Kurven für Glyme-4 und Glyme-5 sind gekrümmt und streben dem Koordinatenursprung zu, das heißt, K_i^{*} wird für genügend große Glyme-Konzentration unendlich groß. (Dies muß auch für Glyme-6 und Glyme-7 gelten, denn in den reinen Glymen findet man nur getrennte Ionenpaare.) Zur Erklärung kann man einen dritten Komplexbildungsschritt postulieren, bei dem in Kontaktpaaren, die von Glyme umhüllt sind, ein weiteres Glyme-Molekül eingeschoben wird:



Die Größe K_i^{*} wird jetzt beschrieben durch den Ausdruck

$$K_i^* = \frac{K_2 + K_3 [G]}{1 + 1/K_1 [G]}$$

der bei K₁ [G] ≫ 1 zu

$$K_i^* = K_2 + K_3 [G]$$

vereinfacht wird. Tatsächlich erhält man für Glyme-4 und -5 sowohl in THF als auch in THP Geraden, wenn man K_i^{*} gegen [G] aufträgt (Abb. 10). Dies bedeutet zugleich, daß im Bereich der Glyme-Konzentration, die man für die Bildung getrennter Ionenpaare braucht, alle Fluorenyl-

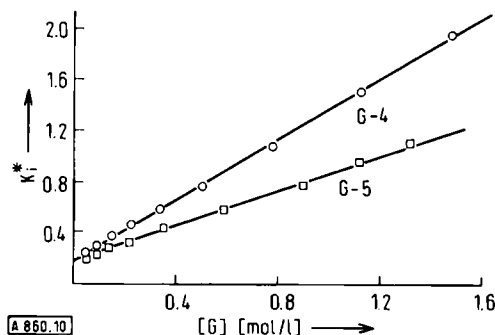


Abb. 10. K_i^{*} als Funktion von [Glyme] für Lösungen von Fluorenylkalium in THF bei 25 °C mit Glyme-4 und Glyme-5 (G-4 bzw. G-5).

kalium-Paare schon äußerlich mit Glyme-4 oder Glyme-5 koordiniert sind (d.h. $K_1 [G] \gg 1$).

Die Werte der Komplexbildungskonstanten K_1 , K_2 und K_3 von Fluorenylkalium mit vier Glymen sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Obwohl man für Glyme-4 und Glyme-5 nur eine untere Grenze für die K_1 -Werte erhalten kann, ist es wahrscheinlich, daß sie den Werten für Glyme-6 und Glyme-7 nahekommen. Es sollten höchstens vier oder fünf Sauerstoffatome mit einem Kaliumatom koordinieren können, das auf einer Seite von einem Fluorenyl-Anion abgeschirmt ist; K_1 wird sich nur um einen statistischen Faktor vergrößern, wenn man zu Glyme-6 oder Glyme-7 übergeht.

Tabelle 5. Gleichgewichtskonstanten für die Bildung glyme-koordinierter Ionenpaare in THF- und THP-Lösungen von Fluorenylkalium bei 25 °C. Die Konzentration des Fluorenylkaliums liegt zwischen 1×10^{-3} und 5×10^{-4} mol/l.

Glyme	Lösungsmittel	K_1 (l/mol)	K_2	K_3 (l/mol)
Glyme-3	THF	—	0	0.21
Glyme-4	THF	> 50	0.24	2.27
	THF [a]	> 50	0.30	2.2
	THP	> 50	0.18	1.2
Glyme-5	THF	> 50	0.35	1.07
	THF [a]	> 50	0.28	0.92
	THP	> 50	0.18	0.69
Glyme-6	THF	250	1.75	—
Glyme-7	THF	530	2.5	—
	THP	1700	2.7	—

[a] Fluorenylkalium-Konzentration etwa 6×10^{-3} mol/l.

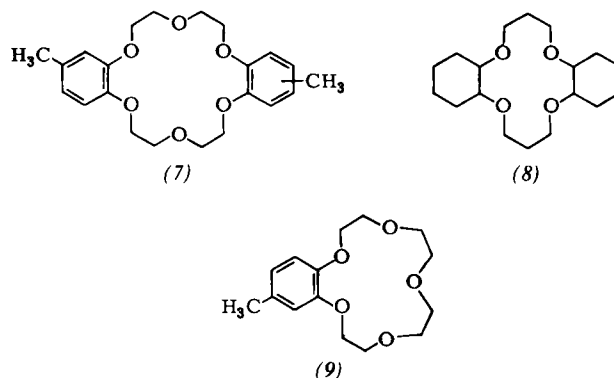
Für das Gleichgewicht zwischen Fluorenylkalium-Kontaktpaaren, die von Glyme eingehüllt sind, und Ionenpaaren mit eingeschobenem Glyme gilt die Konstante K_2 . Diese ist klein für Glyme-4 und Glyme-5, steigt aber bei höheren Glymen steil an. Offensichtlich sind mindestens sechs Sauerstoffatome notwendig, um bei der schwachen Wechselwirkung ein Kalium-Ion abzutrennen, und bei Glyme-4 und Glyme-5 wird dies erst dann erreicht, wenn zwei Moleküle sich an das Kalium-Ion anlagern. Wahrscheinlich enthält das Fluorenylkalium-Ionenpaar bei hoher Konzentration an Glyme-6 oder Glyme-7 ebenfalls zwei Glyme-Moleküle, denn das Verhältnis K_2^* strebt schließlich gegen Unendlich. In diesen Fällen wurden keine Komplexbildungskonstanten K_3 bestimmt; sie könnten aber sogar unter dem Wert für Glyme-5 liegen, falls die sterische Abstoßung zwischen den beiden koordinierten Glyme-Molekülen bedeutend wird.

4. Die Wechselwirkung von Ionenpaaren mit makrocyclischen Polyäthern

Kronenverbindungen, d.h. makrocyclische Polyäther, binden wegen ihrer cyclischen Struktur Kationen viel wirksamer als die linearen Glyme. Pedersen^[45,46] synthetisierte zahlreiche Kronenverbindungen, z.B. Dimethyldibenzo-[18]krone-6 (7), Perhydrodibenzo-[14]krone-4 (8) und 4-Methylbenzo-[15]krone-5 (9)^[47].

[*] Die Zahl in eckigen Klammern gibt die Anzahl aller Atome im Polyätherring an, die zweite zählt die Sauerstoffatome. — (8) wird häufig unzutreffend als Dicyclohexyl-14-krone-4 bezeichnet.

Die Kronenverbindungen erhöhen die Löslichkeit anorganischer Salze in wenig polaren Lösungsmitteln beträchtlich^[45] und beeinflussen die Geschwindigkeit und die Stereochemie von Organometallreaktionen^[47]. Man benutzt sie auch als Modellverbindungen für den Transport von Ionen durch biologische Membranen^[48].

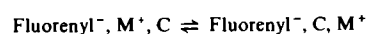


Die Stabilität von Komplexen aus Kationen und Kronenverbindungen hängt ab vom Verhältnis des Kationendurchmessers zur Weite des Polyätherrings, von der Ladung des Ions, von der Zahl, der Basizität, der Koplana-rität und der symmetrischen Anordnung der Sauerstoffatome des Rings, von sterischen Behinderungen im Polyätherring und von der Art des Lösungsmittels^[45]. Bei den meisten Untersuchungen wurden Methanol und Wasser als Lösungsmittel benutzt^[45,48,49], und die Kationen sind nicht mit den Anionen assoziiert. Ein Zusatz von Kronenverbindungen zu Fluorenylsalzen in ätherischen Lösungsmitteln ändert die Struktur der Ionenpaare. Im allgemeinen laufen dabei die gleichen Vorgänge wie beim Zusatz von Polyglykoldimethyläthern (Glymen) ab^[50].

Wenn man Fluorenylnatrium mit äquimolaren Mengen Dimethyldibenzo-[18]krone-6 (7), Perhydrodibenzo-[18]krone-6 oder 4-Methylbenzo-[18]krone-6 in THF oder THP mischt, entstehen Ionenpaare, die durch Kronenverbindungen getrennt sind ($\lambda = 373$ nm)^[50]. Alle Komplexbildungskonstanten sind größer als 5×10^6 l/mol, während die für lineares Glyme-6 nur den Wert 450 l/mol erreicht. Mit 4-Methylbenzo-[15]krone-5 (9)^[51] entstehen nebeneinander getrennte Fluorenyl⁻, (9), Na⁺-Ionenpaare und Kontaktpaare, die extern komplexiert sind. (Das Absorptionsmaximum der Fluorenylnatrium-Kontaktpaare in THP verschiebt sich dabei von 354 nach 359 nm.) Das Verhältnis

$$K_2^* = [\text{Fluorenyl}^-, (9), \text{Na}^+] / [\text{Fluorenyl}^-, \text{Na}^+, (9)]$$

steigt bei Zusatz von mehr (9) nur langsam an. Ähnlich verhält sich Fluorenylkalium mit Glyme-6 oder Glyme-7; diese Beobachtung weist auch hier auf zwei konkurrierende Komplexbildungsreaktionen hin. In Abbildung 11 ist der Wert K_2^* gegen die Konzentration der Kronenverbindung [C] aufgetragen. Der Koordinatenabschnitt ergibt die Komplexbildungskonstante K_2 für den Übergang



Auch die beiden Isomeren A und B von Perhydrodibenzo-[18]krone-6^[49] geben mit Fluorenylkalium ein Ionenpaarverhältnis K_1^* , das nahezu unabhängig von der Konzentration der Kronenverbindung ist^[51].

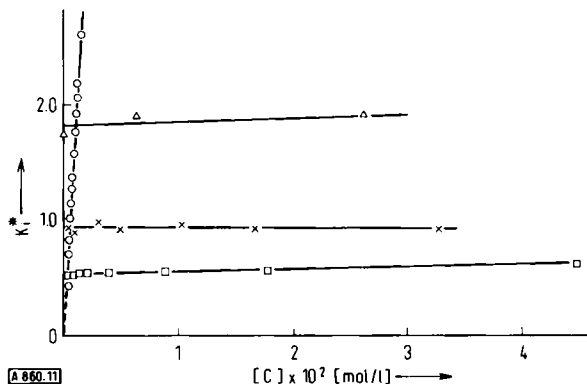
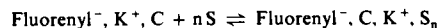


Abb. 11. K_1^* als Funktion der Konzentration der Kronenverbindung $[C]$ für die Systeme 4-Methylbenzo-[15]krone-5 (9) - Fluorenylnatrium in THF (Δ - Δ) und THP (\square - \square), (9) - Fluorenylkalium in THF (\circ - \circ) und Dimethyldibenzo-[18]krone-6 (7) - Fluorenylkalium in THF (\times - \times); Fluorenylsalz-Konzentration etwa 6×10^{-4} mol/l.

Das System Fluorenylkalium-(9) weicht signifikant von allen anderen Systemen ab; der starke Anstieg von K_1^*

Die Abhängigkeit der Konstanten K_2 vom Lösungsmittel, die man auch bei den Glymen beobachtete, kann im wesentlichen der Beteiligung des Lösungsmittels am Gleichgewicht



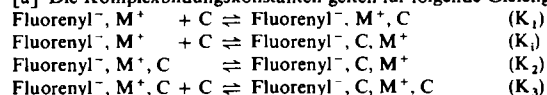
zugeschrieben werden, in dem S ein Solvensmolekül bedeutet. Die Komplexbildung einer Kronenverbindung mit einem Fluorenyl $^-$, M^+ -Ionenpaar muß wegen ihrer planaren Konformation nicht notwendigerweise die Entfernung der gesamten Solvathülle zur Folge haben, wenn die Reaktion zu einem getrennten Ionenpaar führt (d.h., wenn das Kation in die Öffnung des Polyäthers einrastet). Deshalb werden stärker polare Solventien das Gleichgewicht zum getrennten Ionenpaar verschieben.

Ein kleinerer Polyätherring begünstigt die Bildung extern komplexierter Ionenpaare, besonders wenn das Kation kaum in den Polyätherring hineinpaßt. Bei Fluorenylnatrium und dem [15]Krone-5-Derivat (9) zum Beispiel kann das Natrium-Ion ein wenig aus der Ebene des Ringes herausragen. Dabei befinden sich die Sauerstoffatome sehr wahrscheinlich praktisch in einer Ebene, so daß gerade über dem Ring eine hohe Elektronendichte zu finden ist. Eine solche Struktur würde der des Komplexes zwischen

Tabelle 6. Komplexbildungskonstanten $[a]$ von Kronenverbindungen mit Fluorenylkalium-Ionenpaaren in ätherischen Lösungen bei 25°C.

Ionenpaar	Kronenverbindung	Lösungsmittel	$K_1 \times 10^{-3}$ (l/mol)	K_2	K_3 (l/mol)	$K_1 \times 10^{-3}$ (l/mol)
Fluorenyl $^-$ Na $^+$	4-Methylbenzo-[15]krone-5 (9)	THF	9.2	1.8	3.5	16.5
		THP	> 20	0.52	2.8	> 10
	Dimethyldibenzo-[18]krone-6 (7)	THF				> 20000
		THP				> 40000
Fluorenyl $^-$ K $^+$	Perhydrodibenzo-[18]krone-6	THP				> 40000
	4-Methylbenzo-[15]krone-5 (9)	THF	≈ 5	≈ 0.2	1840	≈ 1
	Dimethyldibenzo-[18]krone-6 (7)	THF	> 10	0.93		> 9
		THP	> 10	0.55		> 5.5
	Perhydrodibenzo-[18]krone-6 A	THF	> 30	1.80		> 54
	Perhydrodibenzo-[18]krone-6 B	THF	> 40	0.80		> 32

[a] Die Komplexbildungskonstanten gelten für folgende Gleichgewichte:



mit der Konzentration an (9) führt zur Annahme, daß ein zweites (9) mit Fluorenyl $^-$, K $^+$, (9) koordiniert, wobei das getrennte Ionenpaar [Fluorenyl $^-$, (9), K $^+$, (9)] entsteht, analog den Beobachtungen bei Glyme-4 und Glyme-5.

In Tabelle 6 sind Komplexbildungskonstanten angegeben, die aus den Kurven $1/K_1^*$ als Funktion von $1/[C]$ und K_1^* als Funktion von $[C]$ ermittelt wurden (die entsprechenden Gleichungen wurden in Abschnitt 3 besprochen).

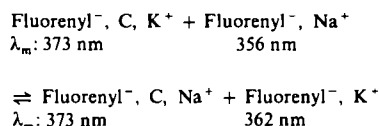
Perhydrodibenzo-[18]krone-6 und Rubidiumthiocyanat ähnlich sein, der im festen Zustand bekannt ist^[52,53].

Das Vorkommen von 2:1-Komplexen von [15]Krone-5-Verbindungen mit Fluorenylkalium bestätigt die Ergebnisse potentiometrischer Messungen von Frensdorff, der 1:1- und 2:1-Komplexe von Perhydrobenzo-[15]krone-5 mit freien Kalium-Ionen in Methanol fand^[49]. Diese Verbindung bildet auch einen isolierbaren 2:1-Komplex mit Kaliumjodid^[54].

Jüngere Arbeiten^[55] über die Bindung von Kationen an Polymere mit Krone-5-Gruppen haben bewiesen, daß große Kationen wie K^+ oder Cs^+ von ihnen viel besser komplexiert werden als von monomerem Methylbenzo-[15]krone-5. Ein Zusammenwirken benachbarter Krone-5-Gruppen begünstigt die Bildung von 2:1-Komplexen mit den Kationen. Jede Krone-5-Gruppe kann ein Fluorenylnatrium-Ionenpaar binden, während die maximal erreichbare Zahl gebundener Fluorenylkalium-Ionenpaare genau halb so groß wie die Zahl verfügbarer Krone-5-Gruppen im Polymeren ist^[56].

5. Konkurrierende Komplexbildung in Ionenpaar-Gemischen

Wenn die Gleichgewichtskonstanten für die Bildung von Ionenpaar-Komplexen so groß werden, daß sie spektrophotometrisch nicht mehr bestimmt werden können (wie etwa für Fluorenylkalium oder Fluorenylnatrium mit Dibenzo-[18]krone-6), kann man durch Verwendung von Ionenpaar-Gemischen immer noch Informationen über die Kationenselektivität des Komplexbildners erhalten. Mischt man Fluorenylnatrium ($\lambda_m = 356$ nm) in THF mit einer äquimolaren Menge des Fluorenylkalium-Komplexes mit Dimethyldibenzo-[18]krone-6 (7) ($\lambda_m = 373$ nm), dann lagert sich der Polyäther sofort an das Fluorenylnatrium-Ionenpaar an, wie man am Auftreten des Maximums für das Kontaktionenpaar Fluorenyl⁻, K^+ bei 362 nm erkennen kann:

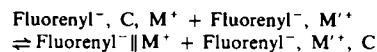


Weitere Versuche dieser Art ergaben für Dimethyldibenzo-[18]krone-6, daß die Selektivität in der Reihe $Na^+ > K^+ > Cs^+ > Li^+$ abnimmt^[50]. Für Perhydrodibenzo-[18]krone-6 in Methanol und Wasser fanden *Pedersen*^[45] und andere^[48,49] die veränderte Folge $K^+ > Cs^+ > Na^+ > Li^+$. Die Selektivität ist eindeutig lösungsmittelabhängig, wie eine Wiederholung der Versuche in Oxetan, das basischer ist als Tetrahydrofuran, ergibt. In Oxetan liegt Fluorenylnatrium als solvensgetrenntes Ionenpaar vor ($\lambda_m = 373$ nm), und ein Zusatz von Fluorenyl⁻, C, K^+ (C ist hier Dimethyldibenzo-[18]krone-6) führt nicht zu einem Übergang des Polyäthers auf das Fluorenylnatrium^[50]. Anscheinend ist der Energieaufwand für die Entfernung der Oxetan-Solvathülle des Natrium-Ions zu hoch.

Die Plätze in der Selektivitätsreihe können auch durch Temperaturänderung vertauscht werden. Fluorenylnatrium in THF geht ja von einem Kontaktionenpaar bei 25 °C in ein solvensgetrenntes Ionenpaar bei -70 °C über; das Fluorenylkalium-Ionenpaar dagegen bleibt fest über den ganzen Temperaturbereich. Deshalb ist es möglich, daß sich die beobachtete Selektivität von Dibenzo-[18]krone-6 gegenüber den beiden Fluorenylsalzen (d.h. $Na^+ \gg K^+$) bei tiefer Temperatur umkehrt.

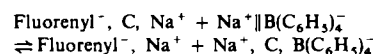
Man sollte im Auge behalten, daß optische Spektren nicht immer eine korrekte Information hinsichtlich der Selekti-

vität von Komplexbildnern liefern. Reaktionen folgender Art sind denkbar:



bei denen der Komplexbildner C das Ionenpaar Fluorenyl⁻, M'^+ extern komplexiert, während das Ionenpaar Fluorenyl⁻, M^+ vom Lösungsmittel solvatisiert wird und getrennt bleibt. Das Spektrum würde sich nur dann ändern, wenn Fluorenyl⁻, M'^+ und Fluorenyl⁻, M^+ , C verschiedene Absorptionsmaxima hätten.

Konkurrenzreaktionen lassen sich oft mit Erfolg heranziehen, wenn die Solvation der Ionenpaare das optische Spektrum nicht verändert (weil z.B. festes und lockeres Ionenpaar fast gleiche Spektren haben). Informationen über die Komplexbildung von Glymen oder Kronenverbindungen mit Salzen wie Natriumtetraphenylborat kann man zum Beispiel erhalten, wenn man das Salz einem glyme- oder kronen-getrennten Fluorenyl-Ionenpaar zugebt:



Wählt man als Komplexbildner C Dimethyldibenzo-[18]krone-6, dann beobachtet man eine Verschiebung des Absorptionsmaximums von 373 nm zum charakteristischen Maximum des Fluorenylnatrium-Ionenpaares bei 356 nm^[50]. Natriumtetraphenylborat liegt in THF als getrenntes Ionenpaar vor^[58]. Die Kronenverbindung entfernt (wenigstens teilweise) die Solvathülle des Natrium-Ions und lagert sich an das $NaB(C_6H_5)_4$ an. Die Gleichgewichtskonstante für diese Reaktion beträgt 2. Der gleiche Versuch würde in Oxetan fehlschlagen, denn in diesem Lösungsmittel liegt Fluorenylnatrium als getrenntes Ionenpaar vor. Selbst wenn eine Übertragung der Kronenverbindung auf das Natriumtetraphenylborat stattfände, würde doch das optische Spektrum gleichbleiben. In solchen Fällen können Änderungen im NMR-Spektrum des gebundenen Komplexbildners die gewünschte Information geben (siehe Abschnitt 7).

Andere anorganische Salze zeigen ähnliche Effekte; zum Beispiel entsteht aus Fluorenyl⁻, C, Na^+ bei Zugabe von Natriumperchlorat das Ionenpaar Fluorenyl⁻, Na^+ . Die Gleichgewichtskonstante ist jedoch nur 0.04. Natriumperchlorat liegt in THF als festes Ionenpaar vor (seine Leitfähigkeit in THF ist viel niedriger als die des Natriumtetraphenylborats^[57,58]). Die Bildung eines beständigen Komplexes mit der Kronenverbindung setzt wohl eine beträchtliche Vergrößerung des Abstandes der Ionen im Paar voraus.

6. Die Solvation von Fluorenyl-Ionenpaaren mit zweiwertigen Kationen

Zur Untersuchung der Solvation und der Komplexbildung an Ionenpaaren mit zweiwertigen Kationen ist das Fluorenyl-Anion wiederum gut geeignet. Die Salze können in flüssigem Ammoniak hergestellt werden^[14],

lassen sich aber auch direkt in THF erhalten (wenigstens Difluorenylbarium und -strontium), wenn man eine Mischung von 1,1-Diphenyläthylen und Fluoren in THF mit den als Spiegel niedergeschlagenen Metallen unter Vakuum reagieren läßt^[59]. Eine THF-Lösung des Bariumsalzes hat ein scharfes Absorptionsmaximum bei 347 nm (Abb. 12), und sogar bei -70°C scheint der Anteil lockerer Ionenpaare kleiner als 10% zu sein. Da das zweifach positive Ion

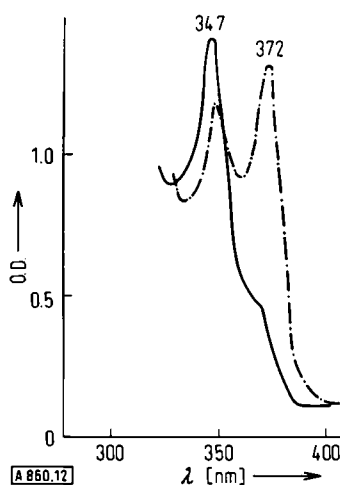
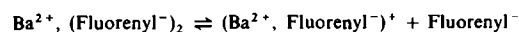


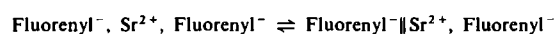
Abb. 12. Optisches Absorptionsspektrum des Difluorenylbariums (—) und seines 1:1-Komplexes mit Dimethyldibenzo-[18]krone-6 (---) in THF bei 25°C .

wahrscheinlich mit den beiden Fluorenylringen eine Sandwich-Struktur bildet, wird die Solvation des Kations behindert, besonders die externe Solvation des Kontaktionenpaars. Dies ist auch erkennbar aus der niedrigen Dissoziationskonstanten für das Gleichgewicht

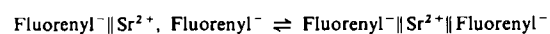


deren Wert in THF bei 25°C nur 3×10^{-9} mol/l beträgt^[59], verglichen mit 6×10^{-7} mol/l bzw. $1,6 \times 10^{-7}$ mol/l für das Natrium- bzw. Kaliumsalz^[26]. Das Difluorenylbarium-Ionenpaar ist wahrscheinlich fester als die Ionenpaare der Alkalimetallsalze, und durch die Dissoziation entsteht wieder ein festes $(\text{Ba}^{2+}, \text{Fluorenyl}^-)^+$ -Ionenpaar, in dem das Barium-Ion nur auf einer Seite solvatisiert ist.

Höhere Anteile getrennter Ionenpaare in THF erhält man mit Difluorenylstrontium. Bei -25°C beobachtet man zwei praktisch gleich hohe Absorptionsmaxima bei 344 nm und 373 nm^[61]. Diese Ergebnisse zeigen, daß folgendes Gleichgewicht vorliegt:



dessen Reaktionswärme ΔH etwa -12 kcal/mol beträgt. Die Dissoziationskonstante für die Bildung eines freien Fluorenyl-Anions steigt von $1,8 \times 10^{-7}$ mol/l bei 20°C auf 2×10^{-6} mol/l bei -20°C , wobei ΔH_a rund -13 kcal/mol beträgt. Der zweite Solvatationsschritt des Ionenpaars



geht wahrscheinlich erst bei wesentlich tieferer Temperatur vor sich.

Die Trennung der Ionenpaare kann man auch durch Zugabe von Komplexbildnern wie Glymen oder makrocyclischen Polyäthern herbeiführen. Zusatz von Dimethyldibenzo-[18]krone-6 zu Difluorenylbarium im Verhältnis 1:1 ergibt in THF bei 25°C gleiche Anteile von Kontaktionenpaaren und getrennten Ionenpaaren, wie das Spektrum zeigt (Abb. 12). Das Spektrum ändert sich nicht, wenn mehr Kronenverbindung zugesetzt wird. Ähnlich verhält sich Glyme-6. Anscheinend ist die Solvation durch Kronenverbindungen oder Glyme asymmetrisch und bringt Komplexe der Art $\text{Fluorenyl}^-, \text{Ba}^{2+}, \text{C}, \text{Fluorenyl}^-$ hervor. Es ist auch möglich, daß das Ba^{2+} -Ion rasch durch den Polyätherring hindurchschwingt, wie Abbildung 13 zeigen soll, wobei sich die Konformation des Rings entsprechend der Bewegung verändert.

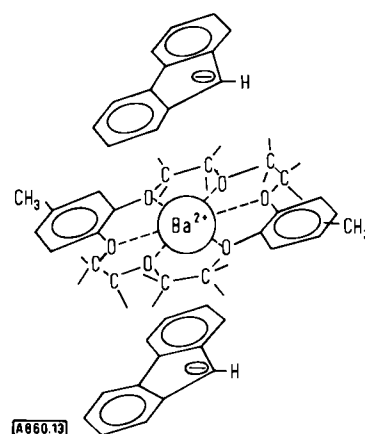
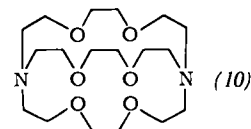


Abb. 13. Strukturvorschlag für den Difluorenylbarium-Dimethyldibenzo-[18]krone-6-Komplex in THF oder Pyridin.

Stabile 1:1-Komplexe mit Difluorenylbarium und -strontium werden bei Zusatz des bicyclischen Aminopolyäthers (10) gebildet, eines sehr starken Komplexbildners für Kationen, den Lehn et al.^[62,63] kürzlich synthetisierten.



Die Spektren dieser Komplexe in THF zeigen nur ein Absorptionsmaximum bei 373 nm. Dies ist nicht überraschend, weil das Kation ja symmetrisch vom Aminopolyäther umgeben ist. Getrennte Ionenpaare des Difluorenylbariums findet man auch bei Zusatz von Äthylendiamin oder Hexamethylphosphorsäuretriamid. Es ist nicht bekannt, ob die Solvation in mehreren Schritten abläuft.

7. NMR-Untersuchungen der Ionenpaar-Komplexbildung

Die Anlagerung von Lösungsmittelmolekülen oder Komplexbildnern an Ionenpaare kann auch mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanz untersucht werden. Nur wenige

ausgewählte Beispiele sollen hier besprochen werden, besonders solche, die die Ergebnisse der vorher diskutierten spektrophotometrischen Studien ergänzen und bestätigen. Ionenpaare der Fluorenylsalze und bestimmter Salze aromatischer Radikalanionen sind für NMR-Untersuchungen gut geeignet, da die Lage der Protonensignale der Komplexbildner durch den engen Kontakt mit diesen Ionen stark beeinflusst wird. Die kernmagnetische Resonanz ist besonders nützlich, wenn die Komplexbildung mit dem Ionenpaar keine Änderung der optischen Spektren zur Folge hat, wie etwa bei der Anlagerung von Glymen an Coronennatrium-Ionenpaare in THF (siehe Abschnitt 3).

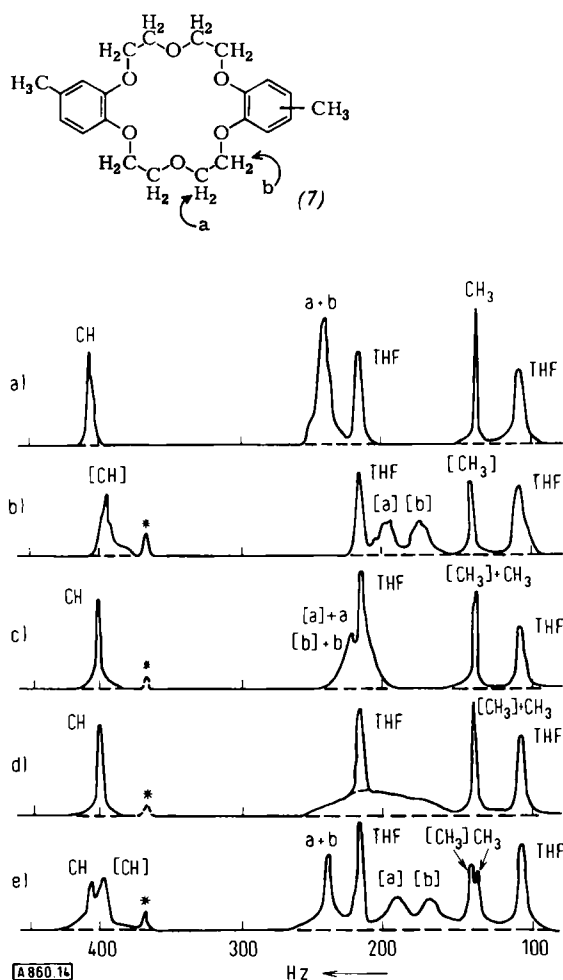
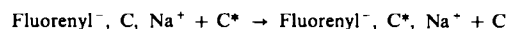


Abb. 14. NMR-Spektrum von Dimethyldibenzo-[18]krone-6 (7) und seinem Komplex mit Fluorenylnatrium in perdeuteriertem THF. Das Zeichen [] bedeutet, daß die Signale zu komplexiertem (7) gehören; * kennzeichnet Fluorenylprotonen. a) (7) bei 40°C; b) Komplex mit (7) bei 40°C, (7): Fluorenylnatrium ≈ 1 ; c) Komplex mit (7) bei 40°C, (7): Fluorenylnatrium ≈ 2 ; d) Komplex mit (7) bei 2°C, (7): Fluorenylnatrium ≈ 2 ; e) Komplex mit (7) bei -40°C, (7): Fluorenylnatrium ≈ 2 .

Dixon et al.^[64] fanden eine starke Verschiebung der Protonensignale von THF und DME, die an Fluorenyllithium in deuteriertem Benzol angelagert waren. In einem 1:1-Gemisch aus Fluorenyllithium und DME werden die Signale der CH₂-Protonen um 1.22 ppm zu höheren Feldstärken verschoben, die der CH₃-Protonen um 0.76 ppm. Ähnliche Verschiebungen beobachtet man, wenn Glyme oder makrocyclische Polyäther mit Fluorenylionenpaaren Komplexe bilden^[42,50]. Abbildung 14 zeigt die

NMR-Spektren von Dimethyldibenzo-[18]krone-6 und von 1:1- und 2:1-Gemischen mit Fluorenylnatrium, alle in deuteriertem THF aufgenommen. Die Anlagerung der Kronenverbindung führt zu einer Aufspaltung des Signals der Polyätherring-Protonen in zwei gleich intensive Signale, die 1.1 bzw. 0.75 ppm zu höheren Feldstärken verschoben sind (eine selektive Deuterierung zeigte, daß die Signale der inneren „a“ CH₂-Protonen am stärksten verschoben werden) wegen der diamagnetischen Anisotropie, die der aromatische Fluorenylring verursacht. Diese Verschiebung ist vermutlich bereits partiell durch eine Verschiebung zu niedrigerer Feldstärke kompensiert, die bei der Anlagerung der Kronenverbindung an das Natrium-Ion zu erwarten ist. Derartige Effekte hat man in ätherischen Lösungen bestimmter Alkalimetallsalze festgestellt^[65]. Die Signale der aromatischen Protonen der Kronenverbindung werden um 0.2 ppm aufwärts verschoben, aber die der Methylprotonen um 0.07 ppm abwärts, vermutlich weil sie sich an der Außenseite des Fluorenylringes befinden.

Bei 2:1-Gemischen der Kronenverbindung mit Fluorenylnatrium weist das Spektrum auf einen raschen Austausch hin (Abb. 14c), der bei tieferer Temperatur verlangsamt wird. Die Koaleszenztemperatur für die Protonen des Polyätherrings beträgt 2°C (Abb. 14d). Da die Konzentrationen an gebundener und freier Kronenverbindung gleich sind, kann man die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion



(wobei C und C* dieselbe Kronenverbindung bedeuten) bei der Koaleszenztemperatur berechnen. Dazu dient die Gleichung

$$k = 1/2 \tau [C]_{\text{frei}}$$

mit der Relaxationszeit^[66]

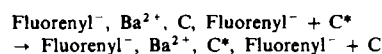
$$\tau = \sqrt{2}/2 \pi (\gamma_A^* - \gamma_B^*)$$

Diese Formel kann man anwenden bei der jeweiligen Koaleszenztemperatur der Protonen des Polyätherrings ($t_c = 2^\circ\text{C}$; $\Delta\gamma = 56$ Hz), der aromatischen Protonen ($t_c = -18^\circ\text{C}$; $\Delta\gamma = 10$ Hz) und der Methylprotonen ($t_c = -27^\circ\text{C}$; $\Delta\gamma = 4$ Hz). Die Geschwindigkeitskonstanten, die man so erhält, sind 3200 (2°C), 550 (-18°C) und 220 l mol⁻¹ s⁻¹ (-27°C). Daraus ergibt sich für den Austausch eine Aktivierungsenergie von 12.5 kcal/mol. In Wirklichkeit könnte der Austauschvorgang komplizierter, möglicherweise über freie Ionen, verlaufen. Dabei wäre der geschwindigkeitsbestimmende Schritt die Dissoziation des Komplexes in den freien cyclischen Äther und das Kontaktpaarenpaar Fluorenyl⁻, Na⁺, gefolgt von einem raschen Assoziationsschritt, der den Austausch herbeiführte.

Bei Fluorenylkalium ist die Austauschgeschwindigkeit beträchtlich viel höher, und selbst bis -60°C weist das Spektrum eines 2:1-Gemischs von Dibenz-[18]krone-6 und Fluorenylkalium auf einen schnellen Austausch hin. Dies bestätigt die Ergebnisse der spektrophotometrischen Messungen, daß die Kronenverbindung, jedenfalls in THF, Natrium-Ionen fester binden kann als Kalium-Ionen.

Verschiebungen zu höheren Feldstärken beobachtet man auch beim Fluorenylnatrium-Kronen-Komplex in anderen Lösungsmitteln, etwa Pyridin. Darin liegt Fluorenylnatrium zwar als getrenntes Ionenpaar vor, doch zugesetztes Dibenzo-[18]krone-6 verdrängt die Pyridinmoleküle um das Natrium-Ion. Die starke Verschiebung der Protonensignale, die man für die angelagerte Kronenverbindung beobachtet, läßt darauf schließen, daß der Anteil freier Ionen bei einer Salzkonzentration von 0.1 mol/l in Pyridin ($D=14.0$) ziemlich klein sein muß. Eine Dissoziation sollte den Na^+ -Kronen-Komplex vom Fluorenylrest entfernen, und man müßte dann eine Verschiebung zu niedrigerer, nicht zu höherer Feldstärke erwarten.

Beim Kronen-Komplex des Difluorenylbariums, der eine Sandwich-Struktur hat (Abbildung 13), werden die Signale der Polyätherring-Protonen noch stärker nach höherer Feldstärke verschoben (0.5 und 1.4 ppm). Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante für den Austausch



liegt in Pyridin bei 60°C in der Größenordnung von $5001 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ (die Löslichkeit des Komplexes in THF beträgt nur $\approx 10^{-2} \text{ mol/l}$). Der auf 60°C extrapolierte Wert der Geschwindigkeitskonstanten für den Fluorenylnatrium-Kronen-Komplex in THF erreicht rund $10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Der Austausch beim Bariumkomplex ist vermutlich sterisch behindert. Das Barium-Ion wird auch von der Kronenverbindung fester gebunden als das Natrium-Ion, wie man leicht aus der Tatsache erkennen kann, daß beim Zusatz von Difluorenylbarium zum Fluorenylnatrium-Kronen-Komplex die Kronenverbindung vollständig auf das Bariumsalz übergeht.

Bemerkenswerte NMR-Aussagen erhält man, wenn Glyme mit paramagnetischen Ionenpaaren Komplexe bilden. Es ist häufig beobachtet worden, daß die NMR-Signalverschiebung der Lösungsmittelprotonen bei Lösungen aromatischer Kohlenwasserstoff-Radikalanionen wesentlich kleiner ist als der theoretisch vorhergesagte Wert für Lösungen paramagnetischer Teilchen^[67,68]. Anscheinend geht auf die Lösungsmittelmoleküle, die an die Ionenpaare mit dem Radikalanion gebunden sind, wegen der großen Nähe zum ungepaarten Elektron etwas Spindichte über. Dies verursacht eine Verschiebung der Signale der Lösungsmittelprotonen zu niedrigeren Feldstärken und gleicht die Verschiebung aufgrund der paramagnetischen Suszeptibilität der Umgebung teilweise aus^[33].

Ein eindrucksvolles Beispiel für diesen Effekt beobachtet man bei 1:1-Komplexen von Coronennatrium mit Glyme^[34]. Ohne Glyme findet man für eine 0.1 M Lösung von Coronen⁻, Na^+ eine Lösungsmittelverschiebung von nur 0.05 bis 0.07 ppm – bezogen auf reines THF – zu höherer Feldstärke. Der Zusatz einer äquivalenten Menge Glyme-5 bewirkt, daß sowohl die α - als auch die β -Protonen des THF den theoretisch vorhergesagten Wert der Lösungsmittelverschiebung (0.25 ppm bei 33°C) für eine 0.1 M Lösung eines paramagnetischen Teilchens des Spins 1/2 erreichen. Offensichtlich hat Glyme-5 die THF-Solvathülle um das Natrium-Ion ersetzt und das getrennte Ionenpaar Coronen⁻, G-5, Na^+ gebildet.

Die große Komplexbildungskonstante ($> 10^4 \text{ l/mol}$) schließt aus, daß freies Glyme vorhanden ist. Die Änderung der Solvathülle wird eindeutig bewiesen durch das NMR-Spektrum des komplexierten Glyme. Bei 120°C findet man vier Signale bei $\delta=9.5, 8.8, 7.5$ und 5.5 ppm unterhalb des α -THF-Signals mit den Intensitätsverhältnissen 8:4:4:6 (insgesamt 22 Protonen). Bei einer Lösung von Glyme-5 in THF kann man nur zwei Signale bei 0.08 und 0.35 ppm oberhalb des THF-Signals beobachten.

Eine ähnliche Verschiebung zu niedrigeren Feldstärken findet man für die Signale der Glyme-Protonen des 1:1-Coronon⁻, Na^+ , Glyme-4-Komplexes (18 Protonen) bei 33°C. Das in Abbildung 15 dargestellte NMR-Spektrum zeigt vier gut aufgelöste Signale mit den Intensitätsverhältnissen 4:4:4:6. Bei diesem Komplex geben die Protonen des Lösungsmittels THF noch immer nicht den theoretischen Wert der Lösungsmittelverschiebung. Anscheinend bleiben einige Lösungsmittelmoleküle an das Natrium-Ion gebunden.

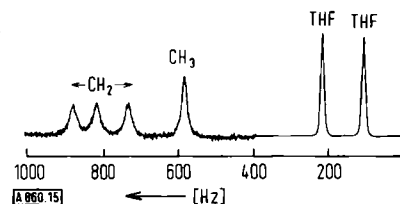
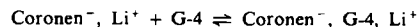


Abb. 15. 60-MHz-NMR-Spektrum des 1:1-Komplexes von Coronennatrium mit Glyme-4 in THF bei 33°C. Die vier Signale im linken Teil stammen von Glyme-Protonen.

Der Zusatz von zwei Glyme-4-Molekülen pro Coronennatrium-Ionenpaar führt zu einer Verschiebung der Glyme-Protonen-Signale, die wesentlich größer ist als der Wert, den man für einen raschen Austausch in einem 1:1-Komplex berechnet. Anscheinend ist ein zweites Glyme-4-Molekül an das Coronennatrium-Ionenpaar gebunden, wie es auch die NMR-Daten der Glyme-4-Komplexe des Fluorenylnatriums erkennen lassen^[42].

Eine konzentrationsabhängige Verschiebung der Glyme-Protonen-Signale stellt man in 0.1 M Mischungen von Glyme-4 und Coronenlithium in THF bei 35°C fest^[34]. Unter diesen Bedingungen ist Glyme-4 nur teilweise an das Coronenlithium gebunden; die Konstante für das Gleichgewicht



beträgt etwa 1.0 l/mol. (Siehe Abschnitt 3.)

Die Verschiebungen der Glyme-Protonen-Signale werden sehr wahrscheinlich durch Fermi-Kontakt-Wechselwirkung zwischen den Glyme-Protonen und dem ungepaarten Elektron verursacht. Der g-Faktor für Ionenpaare mit Radikalanionen ist nahezu isotrop; daher ist es unwahrscheinlich, daß Dipolwechselwirkungen zwischen dem ungepaarten Elektron und Glyme-Protonen die Verschiebung zu niedrigeren Feldstärken hervorrufen. Tatsächlich sind die Kontaktverschiebungen größer als die beobachtete Verschiebung zu niedrigerer Feldstärke, denn sie werden teilweise ausgeglichen durch eine entgegengesetzte Ver-

schiebung von etwa 0.8 ppm, die auf der diamagnetischen Anisotropie des aromatischen Ringes beruht, wie sie auch bei Fluorenylnatrium-Kronen-Komplexen beobachtet werden konnte. (Siehe Abbildung 14.)

Die kleinste Verschiebung zu niedrigeren Feldstärken zeigen die Methylprotonen. Mit teilweise deuteriertem Glyme-5^[69] wurde gefunden, daß – wenigstens in diesem Molekül – die Signale der acht Protonen in der Nähe des mittleren Sauerstoffatoms die stärkste chemische Verschiebung erleiden. Die unterschiedliche Verschiebung der CH₂-Protonen-Signale des komplex gebundenen Glyme läßt erkennen, daß das glyme-koordinierte Natrium-Ion über der Ebene des Coronenmoleküls nicht völlig frei rotiert, denn dann müßten die Signale aller Protonen die gleiche mittlere Verschiebung aufweisen.

Die Kontaktverschiebungen für Glyme-Komplexe der Salze der Radikalanionen von Naphthalin, Triphenylbenzol oder Anthracen sind klein, aber bei Triphenylnatrium werden die Signale der CH₂-Protonen des Glyme um etwa 3.3 ppm verschoben^[33]. Offensichtlich kommt es nur dann zu einer effektiven Wechselwirkung zwischen dem Elektronenorbital und den Glyme-Protonen, wenn die Spindichte an der Peripherie eines verhältnismäßig großen aromatischen Moleküls hoch ist. Im Komplex könnte das Glyme-Molekül in einer ringförmigen Konformation parallel zum aromatischen Ring an das Natrium-Ion gebunden sein. So käme eine maximale Coulomb-Anziehung zwischen den beiden entgegengesetzt geladenen Ionen zustande, und zugleich würden die Glyme-Protonen in die Nähe der Coronenatome mit der höheren Spindichte gebracht.

Die starke Verschiebung der Protonensignale der Glyme-Komplexe mit Coronen-Radikalanionen erinnert an die Beobachtungen bei diamagnetischen Kationen in Anwesenheit paramagnetischer anionischer Übergangsmetallkomplexe. Solche Verschiebungen sind oft angewendet worden, um eine Ionenpaarbildung nachzuweisen und Gleichgewichtskonstanten für die Reaktion zu bestimmen. So hat etwa *LaMar*^[70] starke Verschiebungen zu höheren Feldstärken bei den Protonensignalen des Tetraäthylammonium-Ions im paramagnetischen Komplex [(C₄H₉)₄N]⁺ [(C₆H₅)₃PCoJ₃]⁻ beobachtet und starke Verschiebungen in umgekehrter Richtung bei den gleichen Protonen im entsprechenden Nickelkomplex gefunden. Andere Systeme, bei denen man große Verschiebungen festgestellt hat, sind Ionenpaare von Tetraalkylammonium-Ionen mit Tris(2,4-pentandionato)kobalt(II)- und -nickel(II)-Komplexen^[71] sowie Ionenpaare mit Tetrahalogenometallaten^[72]. Auch Kationen mit gemischten Liganden wie das Butyltriphenylphosphonium-Ion sind verwendet worden^[73]. Diese Verschiebung deutet man normalerweise mit einem „Pseudo-Kontakt-Mechanismus“, d.h. einer direkten Dipol-Wechselwirkung zwischen dem ungepaarten Elektron und den Protonen des Kations. Eine solche Deutung ist annehmbar, weil der g-Faktor bei diesen Übergangsmetallkomplexen oft anisotrop ist.

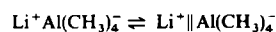
Zur Untersuchung der Ionenpaarbildung mit Hilfe der kernmagnetischen Resonanz sind noch andere Wege beschritten worden. *Cox*^[74] fand zwar keinen Einfluß des Kations auf die Kopplungskonstante der Protonen des

Fluorenyl-Anions in THF, doch konnte er Verschiebungen zu niedrigeren Feldstärken bei steigendem Kationenradius feststellen – nur das Lithiumsalz machte eine Ausnahme. Die entsprechenden Verschiebungen des Signals von H-9 in Fluorenyllithium, -natrium, -kalium und -rubidium sind 7.21, 7.37, 7.27 bzw. 7.25 ppm gegen TMS. Den Trend zur niedrigeren Feldstärke verursacht eine Änderung der Ladungsverteilung im Kontaktionenpaar. Die Abweichung beim Fluorenyllithium kann man erwarten, denn dieses Ionenpaar liegt ja in THF bei 25 °C vorwiegend getrennt vor^[10]; deshalb kann das Kation auf die chemische Verschiebung keinen großen Einfluß haben. Ähnliche Untersuchungen führten *Chan*^[40] zu den gleichen Ergebnissen. Bei den kleinen beobachteten Effekten sind die quantitativen Angaben über die Ionenpaarbildung wohl nicht sehr zuverlässig, besonders weil bei den hohen Salzkonzentrationen die gefundenen Änderungen der chemischen Verschiebung auch durch Zusammenlagerung von Ionenpaaren verursacht sein könnten.

Um die Wechselwirkung zwischen Ionenpaar und Lösungsmittel zu untersuchen, sind die Alkalimetall-tetraalkylaluminate sehr gut geeignet. NaAl(C₄H₉)₄ ist in den meisten Kohlenwasserstoffen löslich, so daß man die Wechselwirkung zwischen Ionenpaar und komplexbildenden Lösungsmitteln, z.B. Äthern, praktisch ohne Störung durch das Medium verfolgen kann. *Schaschel* und *Day*^[75] nahmen NMR-Spektren von Tetrahydrofuran in Cyclohexan in Gegenwart von Natriumtetraäthylaluminat auf; dabei wurde das Verhältnis THF:NaAl(C₄H₉)₄ variiert. Bis zu einem Verhältnis 1:1 ist die Signalverschiebung relativ zu freiem THF in Cyclohexan praktisch konstant (0.22 ppm); dies deutet auf die Bildung eines THF/NaAl(C₄H₉)₄-Komplexes hin. Ob ein durch THF getrenntes Ionenpaar oder ein extern solvatisiertes Kontaktionenpaar entsteht, kann nicht leicht entschieden werden. Die Autoren glauben an ein getrenntes Ionenpaar, weil das Signal der Al-CH₃-Protonen verschoben wird. Setzt man mehr THF hinzu, dann wird die Verschiebung gegenüber freiem THF kleiner, mit einer auffallenden Änderung bei THF:NaAl(C₄H₉)₄ = 4:1. Dies wurde als Hinweis für das Vorliegen von NaAl(C₄H₉)₄ × 4 THF-Aggregaten interpretiert. Eine ähnliche Arbeit von *Wuepper* und *Popov*^[76] ergab, daß im System NaAl(C₄H₉)₄ DMSO in Dioxan das Natrium-Ion wahrscheinlich von sechs DMSO-Molekülen solvatisiert ist, aber man kann keine Schlußfolgerung über mögliche Strukturen dieser solvatisierten Ionenpaare ziehen.

Aufschlüsse über Ionenpaar-Gleichgewichte gibt auch die Form der NMR-Signale. Darüber berichten *Gore* und *Gutowsky*^[77], die die Protonenresonanz bei Lithium- und Natriumtetramethylaluminat in Äther, THF und DME untersuchten. Im solvensgetrennten Ionenpaar ist der Gradient des elektrischen Feldes am ²⁷Al-Kern wegen der nahezu tetraedrischen Symmetrie des elektrischen Feldes nur klein. Die Spin-Gitter-Relaxation des ²⁷Al ist langsam genug, um eine indirekte Spin-Spin-Aufspaltung durch den Al-Kern (I = 5/2) zu verursachen; das Signal der Methylgruppe erscheint als scharfes Sextett. Im Gegensatz dazu ist bei einem festen Ionenpaar der Gradient des elektrischen Feldes am Al-Kern groß, und die resultierende rasche Relaxation läßt das Sextett zu einem einzigen Signal

verschmelzen. In Dimethoxyäthan werden sowohl für das Lithium- als auch für das Natriumsalz nur getrennte Ionenpaare, in Diäthyläther aber nur Kontaktionenpaare beobachtet. Beide Arten von Ionenpaaren fand man in THF nebeneinander. Für das Gleichgewicht



wurden die thermodynamischen Parameter $\Delta H = -6.5$ kcal/mol und $\Delta S = -11$ cal mol⁻¹ grad⁻¹ bei 40°C berechnet. Einen fast gleich großen ΔH -Wert hatten Hogen Esch und Smid^[10] für Fluorenyllithium in THF gefunden. Die Gleichgewichtskonstante für das Natriumionenpaar ist rund zehnmal kleiner als für das Lithiumsalz – dies stimmt zumindest qualitativ mit den Ergebnissen bei Fluorenylsalzen überein.

Umfangreiche Messungen der kernmagnetischen Resonanz von Protonen und Alkalimetall-Ionen an Ionenpaaren mit Radikalanionen des Biphenyls und des Naphthalins veröffentlichten de Boer et al.^[78, 79]. Eine ausführliche Besprechung ihrer bemerkenswerten Arbeiten ist hier aus Raumgründen nicht möglich. Es besteht kein Zweifel daran, daß die Messung der kernmagnetischen Resonanz der Alkalimetalle sehr nützliche Informationen über die Wechselwirkung von Komplexbildnern mit Alkalimetall-Ionen liefern kann. Eine jüngere Arbeit von de Boer, Grotens und Smid^[80] zeigt zum Beispiel, daß die Linien der ²³Na-Resonanz sich stark verbreitern, wenn die THF-Solvathülle um das Na⁺ in NaB(C₆H₅)₄ durch Glyme-7 oder Dimethyldibenzo-[18]krone-6 ersetzt wird, und zwar hauptsächlich deshalb, weil dabei der Feldgradient im ²³Na-Kern größer wird. Lösungsmittel beeinflussen auch die chemische Verschiebung des ²³Na-Signals^[81], und häufig läßt sich daraus ein Zusammenhang mit der Fähigkeit des Lösungsmittels zur Solvatbildung erkennen.

Ein Teil der Arbeiten, die in diesem Fortschrittsbericht beschrieben sind, wurden im Chemistry Department des College of Forestry, Syracuse, New York, durchgeführt. Der Autor dankt den National Institutes of Health (Grant GM 15965) und dem Petroleum Research Fund, den die American Chemical Society verwaltet, für finanzielle Unterstützung. Sein besonderer Dank gilt seinen vielen Mitarbeitern, besonders Dr. T. E. Hogen Esch, der sich mit bahnbrechenden Untersuchungen an der Erforschung der Fluorenyl-Ionenpaare beteiligt hat, sowie Dr. M. Szwarc und Dr. E. de Boer für viele anregende Diskussionen.

Eingegangen am 13. April 1971 [A 860]
Übersetzt von Dr. Ludwig Heck, Saarbrücken

- [1] E. M. Kosower, J. Amer. Chem. Soc. 80, 3253, 3261, 3267 (1958).
- [2] E. M. Kosower: An Introduction to Physical Organic Chemistry. Wiley, New York 1968.
- [3] T. R. Griffiths u. M. C. R. Symons, Mol. Phys. 3, 90 (1960).
- [4] M. Smith u. M. C. R. Symons, Trans. Faraday Soc. 54, 338, 347 (1957).
- [5] M. J. Blandamer, T. E. Gough u. M. C. R. Symons, Trans. Faraday Soc. 62, 301 (1966).
- [6] C. S. Irving, G. W. Byers u. P. A. Leermakers, J. Amer. Chem. Soc. 91, 2141 (1969).
- [7] J. A. M. van Broekhoven, Dissertation, Universität Nijmegen 1970, S. 68.
- [8] H. V. Carter, B. J. McClelland u. E. Warhurst, Trans. Faraday Soc. 56, 455 (1960).
- [9] T. E. Hogen Esch u. J. Smid, J. Amer. Chem. Soc. 87, 669 (1965).
- [10] T. E. Hogen Esch u. J. Smid, J. Amer. Chem. Soc. 88, 307 (1966).

- [11] H. E. Zaugg u. A. D. Schaefer, J. Amer. Chem. Soc. 87, 1857 (1965).
- [12] L. L. Chan u. J. Smid, J. Amer. Chem. Soc. 90, 4654 (1968).
- [13] R. Smyk, M.Sc. Thesis, College of Forestry, Syracuse, New York 1968.
- [14] J. P. Pascault, Dissertation, Université de Lyon 1970.
- [15] E. M. Arnett u. C. Y. Wu, J. Amer. Chem. Soc. 84, 1684 (1962).
- [16] A. I. Shatenshtein, E. S. Petrov, M. I. Belousova, K. G. Yanova u. E. A. Yakovleva, Dokl. Akad. Nauk. SSSR 151, 353 (1963).
- [17] A. I. Shatenshtein, E. S. Petrov u. E. A. Yakovleva, J. Polymer Sci. C 16, 1729 (1967).
- [18] A. I. Shatenshtein u. E. S. Petrov, Usp. Khim. 36, 269 (1967).
- [19] A. Streitwieser jr., J. H. Hammons, E. Ciuffarin u. J. I. Brauman, J. Amer. Chem. Soc. 89, 59 (1967).
- [20] G. G. Eberhardt u. W. A. Butte, J. Org. Chem. 29, 2928 (1964).
- [21] A. W. Langer, Trans. New York Acad. Sci., Ser. II, 27, 741 (1965).
- [22] M. Szwarc: Carbanions, Living Polymers and Electron Transfer Processes. Interscience, New York 1968.
- [23] J. T. Denison u. J. B. Ramsey, J. Amer. Chem. Soc. 77, 2615 (1955).
- [24] T. E. Hogen Esch u. J. Smid, J. Amer. Chem. Soc. 88, 318 (1966).
- [25] D. Nicholls, C. A. Sutphen u. M. Szwarc, J. Phys. Chem. 72, 1021 (1968).
- [26] T. Ellingsen u. J. Smid, J. Phys. Chem. 73, 2712 (1969).
- [27] T. E. Hogen Esch u. J. Smid, noch unveröffentlicht.
- [28] T. E. Hogen Esch u. J. Smid, J. Amer. Chem. Soc. 89, 2764 (1967).
- [29] W. J. Le Noble u. A. R. Das, J. Phys. Chem. 74, 3429 (1970).
- [30] S. Claesson, B. Lundgren u. M. Szwarc, Trans. Faraday Soc. 66, 3053 (1970).
- [31] P. Chang, R. V. Slaters u. M. Szwarc, J. Phys. Chem. 70, 3180 (1966).
- [32] D. Casson u. B. J. Tabner, J. Chem. Soc. B 1969, 572.
- [33] E. de Boer, A. M. Grotens u. J. Smid, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4742 (1970).
- [34] E. de Boer, A. M. Grotens u. J. Smid, Chem. Commun. 1970, 1035.
- [35] R. V. Slaters u. M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc. 89, 6043 (1967).
- [36] J. F. Garst, E. R. Zabolotny u. R. S. Cole, J. Amer. Chem. Soc. 86, 2257 (1964).
- [37] R. C. Roberts u. M. Szwarc, J. Amer. Chem. Soc. 87, 5542 (1965).
- [38] J. F. Garst u. E. R. Zabolotny, J. Amer. Chem. Soc. 87, 495 (1965).
- [39] R. Waack, M. A. Doran u. P. E. Stevenson, J. Amer. Chem. Soc. 88, 2109 (1966).
- [40] L. L. Chan, Ph. D. Thesis, College of Forestry, Syracuse, New York 1970.
- [41] L. L. Chan u. J. Smid, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4547 (1967).
- [42] L. L. Chan, K. H. Wong u. J. Smid, J. Amer. Chem. Soc. 92, 1955 (1970).
- [43] J. Ugelstad u. O. A. Rokstad, Acta Chem. Scand. 18, 474 (1964).
- [44] Z. Machacek, T. E. Hogen Esch u. J. Smid, noch unveröffentlicht.
- [45] C. J. Pedersen, J. Amer. Chem. Soc. 89, 7017 (1967).
- [46] C. J. Pedersen, J. Amer. Chem. Soc. 92, 391 (1970); C. J. Pedersen u. H. K. Frensdorff, Angew. Chem. 84, 16 (1972); Angew. Chem. internat. Edit. 11, 16 (1972).
- [47] J. Almy, D. C. Garwood u. D. J. Cram, J. Amer. Chem. Soc. 92, 4321 (1970).
- [48] G. Eiseman, S. Ciani u. G. Szabo, J. Membrane Biol. 1, 294 (1969).
- [49] H. K. Frensdorff, J. Amer. Chem. Soc. 93, 600 (1971).
- [50] K. H. Wong, G. Konizer u. J. Smid, J. Amer. Chem. Soc. 92, 666 (1970).
- [51] U. Takaki, T. E. Hogen Esch u. J. Smid, J. Amer. Chem. Soc. 93, 6760 (1971).
- [52] D. Bright u. M. R. Truter, Nature 225, 177 (1970).
- [53] D. Bright u. M. R. Truter, J. Chem. Soc. B 1970, 1544.
- [54] M. R. Truter, persönliche Mitteilung.
- [55] S. Kopolow, T. E. Hogen Esch u. J. Smid, Macromolecules 4, 359 (1971).
- [56] Z. Machacek u. J. Smid, noch unveröffentlicht.
- [57] D. N. Bhattacharyya, C. L. Lee, J. Smid u. M. Szwarc, J. Phys. Chem. 69, 612 (1965).
- [58] C. Carvajal, K. J. Tölle, J. Smid u. M. Szwarc, J. Amer. Soc. 87, 5548 (1965).
- [59] T. E. Hogen Esch u. J. Smid, J. Amer. Chem. Soc. 91, 4580 (1969).
- [60] J. F. Garst, R. A. Klein, D. Walmsley u. E. R. Zabolotny, J. Amer. Chem. Soc. 86, 2257 (1964).
- [61] T. E. Hogen Esch u. J. Smid, noch unveröffentlicht.

- [62] B. Dietrich, J. M. Lehn u. J. P. Sauvage, *Tetrahedron Lett.* **34**, 2885 (1969).
 [63] J. M. Lehn, J. P. Sauvage u. B. Dietrich, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 2916 (1970).
 [64] J. A. Dixon, P. A. Gwinner u. D. C. Lini, *J. Amer. Chem. Soc.* **87**, 1379 (1965).
 [65] D. Nicholls u. M. Szwarc, *J. Phys. Chem.* **71**, 2727 (1967).
 [66] J. A. Pople, W. G. Schneider u. H. J. Bernstein: *High Resolution Nuclear Magnetic Resonance*. McGraw-Hill, New York 1959.
 [67] E. de Boer u. C. MacLean, *J. Chem. Phys.* **44**, 1334 (1966).
 [68] E. de Boer u. H. van Willigen, *Progr. Nucl. Magn. Resonance Spectrosc.* **2**, 157 (1967).
 [69] A. M. Grotens u. J. Smid, unveröffentlichte Ergebnisse aus unserem Arbeitskreis.
 [70] G. N. LaMar, *J. Chem. Phys.* **41**, 2992 (1964).
 [71] W. D. Horrocks jr., R. M. Fischer, J. R. Hutchinson u. G. N. LaMar, *J. Amer. Chem. Soc.* **88**, 2436 (1966).
 [72] T. M. Walker u. R. S. Drago, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 6951 (1968).
 [73] R. M. Fischer u. W. D. Horrocks jr., *Inorg. Chem.* **7**, 2659 (1968).
 [74] R. H. Cox, *J. Phys. Chem.* **73**, 2649 (1969).
 [75] E. Schaschel u. M. C. Day, *J. Amer. Chem. Soc.* **90**, 503 (1968).
 [76] J. L. Wuepper u. A. I. Popov, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 1493 (1970).
 [77] E. S. Gore u. H. S. Gutowsky, *J. Phys. Chem.* **73**, 2515 (1969).
 [78] G. W. Canters, E. de Boer, B. M. P. Hendricks u. H. van Willigen, *Chem. Phys. Lett.* **1**, 627 (1968).
 [79] G. W. Canters, E. de Boer, B. M. P. Hendricks u. A. A. K. Klaassen: *Colloque Ampere XV*. North Holland, Amsterdam 1969, S. 242.
 [80] E. de Boer, A. M. Grotens u. J. Smid, *Chem. Commun.* **1971**, 759.
 [81] R. H. Erlich, E. Roach u. A. I. Popov, *J. Amer. Chem. Soc.* **92**, 4989 (1970).

ESCA: Elektronen-Spektroskopie für chemische Analyse^[**]

Von Carl Nordling^[*]

Eine Substanzprobe, auf die Röntgen-Strahlung einwirkt, emittiert Photo- und Auger-Elektronen. Die Energiespektren der emittierten Elektronen geben Informationen über die Elektronenstruktur in der Probe – und zwar von den innersten atomaren Niveaus und ihrer Abhängigkeit von der chemischen Umgebung bis hin zu den Molekülorbitalen der Valenzelektronen sowie der Bandstruktur bei Festkörpern. Solche Elektronenspektren können jetzt mit hochauflösenden Instrumenten registriert werden; ihre Analyse ergibt neue Aspekte für die Untersuchung der chemischen Bindung. Die zu diesem Zweck entwickelte und inzwischen zu einem hohen Grad von Vollkommenheit ausgebaut Methode der Elektronenspektroskopie wird im folgenden als ESCA (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) bezeichnet.

1. Einleitung

Für spektroskopische Untersuchungen der Struktur der Atome und Moleküle sowie der Dynamik atomarer Prozesse kann man entweder die emittierte elektromagnetische Strahlung analysieren oder aber die kinetische Energie der Elektronen, die bei verschiedenen Prozessen in den Elektronenhüllen der Atome ausgesandt werden, messen. In gewissen Fällen, z.B. bei der NMR- und der Mößbauer-Spektroskopie, wird auch der Atomkern als ein Vermittler der Information über die Elektronenhülle benutzt. Während die Spektroskopie der elektromagnetischen Strahlung seit der Zeit *Newtons* vielfältige Anwendung gefunden hat, ist das Verhalten der aus der Elektronenhülle freigesetzten Elektronen jedoch nur selten untersucht worden. Die Entwicklung von Präzisionsinstrumenten zur Analyse von Elektronenspektren während der letzten Jahre hat indessen zu sehr beachtenswerten

Ergebnissen geführt, die uns zeigen, daß eine Spektroskopie, welche auf die direkte Beobachtung der Elektronen zurückgeht, eine sehr wertvolle Methode für das Studium atomarer und molekularer Systeme und von Festkörpern ist. Die Elektronenspektroskopie gibt auch Informationen, die mit anderen Meßmethoden nicht erhältlich sind, und bietet so z.B. für Anwendungen in der Chemie zahlreiche interessante Möglichkeiten.

Im folgenden soll über die sogenannte ESCA-Methode (Electron Spectroscopy for Chemical Analysis) und Ergebnisse, die unsere Arbeitsgruppe in Uppsala damit erhalten hat, berichtet werden. Eine ausführlichere Übersicht bis zum Stand des Jahres 1969 findet sich in^[1,2].

2. Anregung der Elektronenspektren

Elektronenspektren können auf verschiedene Art angeregt werden. Wir benutzen dazu vor allem charakteristische Röntgen-Strahlung, aber auch UV-Licht oder Elektronenstoß. Die Energieanalyse der emittierten Elektronen erfolgt in doppelt fokussierenden Spektrometern von elektrostatischem oder magnetischem Typ. Abbildung 1 zeigt schematisch die experimentelle Anordnung mit

[*] Prof. Dr. C. Nordling
 Uppsala Universität
 Fysiska Institutionen
 Box 530
 S-751 21 Uppsala 1 (Schweden)

[**] Nach einem Vortrag vor der GDCh-Fachgruppe „Festkörperchemie“ am 2. Oktober 1970 in Bonn.