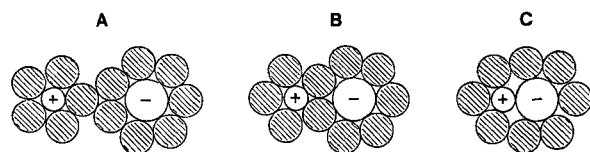


Durchdrungene Ionenpaare: ein neuer Typ von Ionenpaaren

Von Gernot Boche*

Seit den Pionierarbeiten von Grunwald^[1], Winstein et al.^[2] und Fuoss et al.^[3] sind den Chemikern die Begriffe *Kontaktionenpaar* (contact, tight oder intimate ion pair) und *solvensgetrenntes Ionenpaar* (solvent-separated oder loose ion pair) geläufig^[4]. Marcus prägte einen weiteren Begriff, das *solvensverbrückte Ionenpaar* (solvens-shared ion pair)^[5]. Schema 1 zeigt die einfachste Darstellung dieser Ionenpaare.



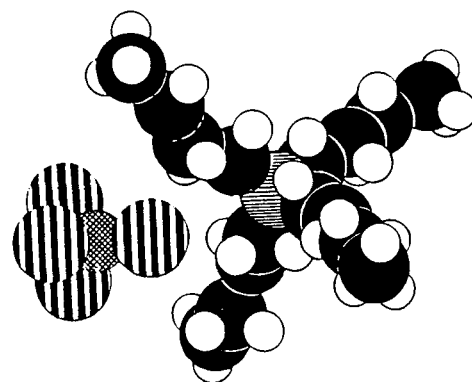
Schema 1. Schematische Darstellung eines solvensgetrennten Ionenpaars A, eines solvensverbrückten Ionenpaars B und eines Kontaktionenpaars C.

In solvensgetrennten Ionenpaaren berühren sich die Solvathüllen von Kation und Anion, in solvensverbrückten Ionenpaaren teilen sich beide Ionen Lösungsmittelmoleküle, und in Kontaktionenpaaren sind Kation und Anion direkt aneinander gebunden und von einer gemeinsamen Solvathülle umgeben. Es gibt nur sehr wenige Fälle, in denen alle drei Formen strukturell abgesichert sind, so z. B. bei Fluorenyllithium durch Kristallstrukturuntersuchungen. In Fluorenyllithium · 2 Chinuclidin ist das Kation an zwei C-Atome des Fluorenyl-Anions gebunden, ein Beispiel für ein Kontaktionenpaar^[6]. In [Fluorenyllithium · 2 Ethylendiamin]_∞ bilden die Ethylendiamin-Moleküle mit den vierfach an die NH₂-Gruppen koordinierten Li⁺-Ionen ein dreidimensionales Netzwerk, in das die Fluorenyl-Anionen N-H-verbrückt eingebettet sind^[7]; Kation und Anion teilen sich somit die Ethylendiamin-„Lösungsmittel“-Moleküle. Modelle für solvensgetrennte Ionenpaare sind 1,ω-Bis(9-lithiofluoren-9-yl)ethan und -hexan, die jeweils mit acht Tetrahydrofuran-Molekülen auskristallisieren, wobei jedes Li⁺-Ion tetraedrisch von vier „Lösungsmittel“-Molekülen umgeben ist^[8]. Die THF-Moleküle haben keinen bindenden Kontakt zum Anion.

In jüngster Zeit interessieren nun in zunehmendem Maße strukturelle Details der Wechselwirkung von Kation und Anion bei komplexeren Ionenpaaren in Lösung. So ergaben ⁶Li, ¹H-HOESY-Messungen an Fluorenyllithium in verschiedenen Lösungsmitteln die bislang genauesten Angaben über diese intensiv bearbeitete Verbindung^[9]. Die Struktur des Ionenpaars aus *N*-Allyl-*N*-ethyl-*N*-methylanilinium-*p*-toluolsulfonat, in dem das *p*-Toluolsulfonat-Anion an vier verschiedene Seiten des chiralen Ammonium-Ions gebunden sein kann, wurde in diversen Lösungsmitteln mit Dipolmomentmessungen untersucht^[10].

Daß Kation und Anion sich gegenseitig durchdringen können (interpenetration of the ions), ist nun die neueste Erkenntnis, auf die man zunächst mit Leitfähigkeitsmessungen an Tetraalkylammoniumsalzen mit unterschiedlich langen

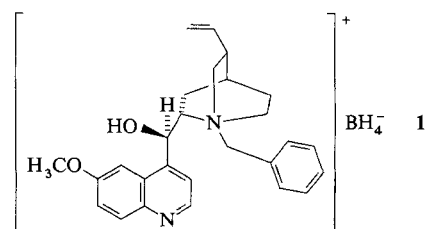
Alkylketten und verschiedenen Anionen stieß^[11]. Wie Schema 2 zeigt, können die leeren Räume zwischen den Alkylketten bis zu einem gewissen Grad von kleineren Anionen besetzt werden. Dabei entstehen Ionenpaare, deren van-der-Waals-Volumen kleiner ist als die Summe der Volumina der einzelnen Ionen.



Schema 2. Eindringen eines BF₄⁻-Ions in die leeren Räume zwischen den Alkylketten eines Tetraäthylammonium-Ions. Schwarze Kugeln = C-Atome, weiße = H-Atome, fein schraffierte = N-Atome, grob schraffierte = F-Atome und gekreuzte = B-Atome.

Genaueres zur Position eines „Anions im Kation“ lieferten ¹H, ¹H- und ¹¹B, ¹H-NOE-Untersuchungen an Tetra-*n*-butylammonium-borhydrid^[12]: das BH₄⁻-Anion und das quartäre Stickstoffatom des Kations müssen engen Kontakt haben, da jedes von drei BH₄⁻-Wasserstoffatomen in van-der-Waals-Kontakt mit zwei α-CH₂-Protonen und einem β-CH₂-Proton der Alkylkette steht.

Von praktischer Bedeutung für die stereoselektive Synthese sind Untersuchungen über die Wechselwirkungen der beiden Ionen in Ionenpaaren wie 1-Benzyl-15-methoxy-cinchonidinium-hydroborat **1**^[13]. Kationen wie das Kation von **1** wer-

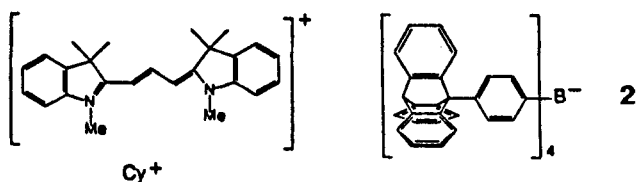


den in Phasentransfer-katalysierten Reaktionen eingesetzt, wobei das Kation das Anion in die organische Phase transportiert. Dort kann die Chiralität des Kations zur Induktion bei der BH₄⁻-Reaktion führen. Dabei ist es wichtig zu wissen, welche Struktur(en) das Ionenpaar bildet, so daß man die Ursache der chiralen Induktion aufspüren und effektivere chirale Katalysatoren einsetzen kann. Mit einer Kombination aus COSY- und ROESY-NMR-Spektroskopie gelang die vollständige Zuordnung der Protonen im ¹H-NMR-Spektrum des chiralen Ionenpaars **1** und die Untersuchung

[*] Prof. Dr. G. Boche
Fachbereich Chemie der Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße, W-3550 Marburg

der interionischen Kontakte, wobei BH_4^- an zwei der vier Flächen des trigonal-pyramidalen Koordinationspolyeders des quartären Stickstoffs zum kationischen Zentrum vordringen kann. Vergleicht man dieses Ergebnis mit den in Schema 1 gezeigten modellhaften Darstellungen von Ionenpaaren, so wird deutlich, welche Details der Struktur von Ionenpaaren mit NMR-spektroskopischen Untersuchungen heutzutage zugänglich sind. Es ist nicht falsch, an dieser Stelle den Begriff der molekularen Erkennung zu erwähnen.

Eine jüngst publizierte photochemische Untersuchung^[14] ermöglicht ebenfalls Einblicke in wesentliche Aspekte einer Struktur mit durchdrungenen Ionenpaaren (penetrated ion pair). Während nämlich Trimethincyaninborate, in denen das Borat andere Reste als die 4-(1-Triptycyl)phenyl-Gruppen in **2** aufweist, beim Bestrahlen etwa *trans*→*cis*-Isomerisierungen einer Doppelbindung eingehen, bleibt dies bei **2** aus.



Modellrechnungen ergaben, daß in **2** genügend Platz für das Eindringen des Trimethincyanin-Kations (Cy^+) zwischen die 4-(1-Triptycyl)phenyl-Substituenten des Borats vorhanden ist. Sobald das Anion aber vom Cy^+ -Ion durchdrungen ist, kann das Kation ohne kooperative Bewegungen im Borat nicht mehr die Rotation eingehen, die zur *trans*→*cis*-Isomerisierung führt. Abbildung 1 zeigt den Unterschied im Ionenpaarcharakter in Abhängigkeit vom Boratsubstituenten: das Trimethincyanin-Kation (rot) kann in das Borat mit 4-(1-Triptycyl)phenyl-Gruppen eindringen (Abb. 1 oben), während beim $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-$ -Anion ein Kontaktpaar vorliegt (Abb. 1 unten).

Fazit: die Erkenntnis, daß es *durchdrungene Ionenpaare* gibt, geht auf neuere Strukturuntersuchungen von Ionenpaaren zurück. Bereits die wenigen Beispiele zeigen, welche Bedeutung diesem neuen Typ von Ionenpaaren zukommt.

- [1] E. Grunwald, *Anal. Chem.* **1954**, 26, 1696–1701.
 [2] S. Winstein, E. Clippinger, A. H. Fainberg, G. C. Robinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 2597–2598.
 [3] a) R. M. Fuoss, H. Sadek, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 5897–5901; b) *ibid.* **1954**, 76, 5905–5909.
 [4] Einige Übersichtsartikel und Bücher mit weiteren Literaturangaben: a) J. Smid, *Angew. Chem.* **1972**, 84, 127–144; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1972**, 11, 112–127; b) I. P. Beletskaya, *Russ. Chem. Rev. Engl. Transl.* **1975**, 44,

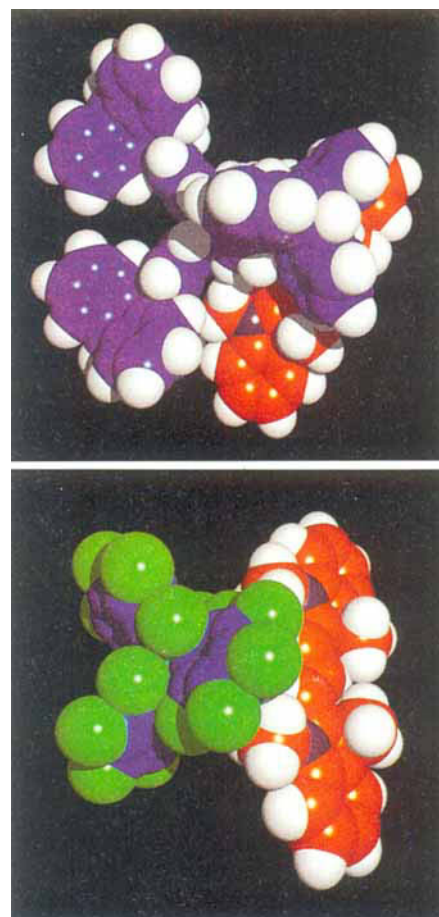


Abb. 1. Oben: **2** liegt als durchdrungenes Ionenpaar vor. Unten: Verwendet man $(\text{C}_6\text{F}_5)_4\text{B}^-$ als Anion, so wird ein Kontaktpaar gebildet.

- 1067–1090; c) T. E. Hogen-Esch, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1977**, 15, 153–266; d) M. Szwarc, *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions*, Vol. 1, Vol. 2, Wiley-Interscience, New York, **1972** bzw. **1974**; e) C. Reichardt, *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*, VCH, Weinheim, **1990**.
 [5] Y. Marcus, *Ion Solvation*, Wiley, Chichester, **1985**.
 [6] J. J. Brooks, W. Rhine, G. D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, 94, 7339–7346.
 [7] S. Buchholz, K. Harms, M. Marsch, W. Massa, G. Boche, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 57–59; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 72–73.
 [8] B. Becher, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 501–503; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 458–460.
 [9] D. Hoffmann, W. Bauer, P. von R. Schleyer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 208–211.
 [10] M. K. Begum, E. Grunwald, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 5104–5110.
 [11] A. P. Abbott, D. J. Schiffrin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, 86, 1453–1459.
 [12] T. C. Pochapsky, P. M. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 6714–6715.
 [13] T. C. Pochapsky, P. M. Stone, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 1460–1462.
 [14] X. Xang, A. Zaitsev, B. Sauerwein, S. Murphy, G. B. Schuster, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 793–794.