

Lediglich im Spinsystem 2-H₂/3-H werden mit $J_{2b,3} = 3.0$ (**1a**) und 4.5 Hz (**1b**) signifikant höhere Werte als erwartet gefunden. Da die benachbarten C-Atome keine Protonen tragen, kann die Konformationsänderung in diesem Ringsegment nicht näher beschrieben werden.

Größere Veränderungen sind jedoch auszuschließen, da die in Abbildung 2 angegebenen NOE-Beziehungen gut mit der ange-

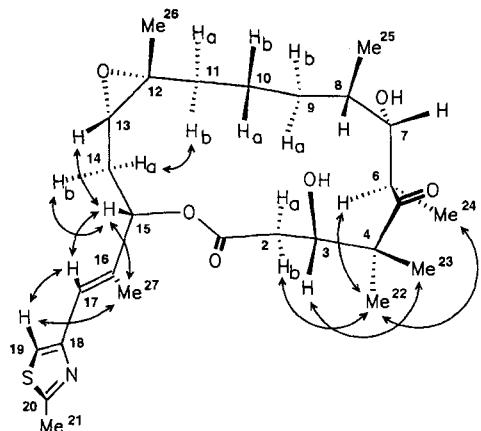


Abb. 2. Ausgewählte NOE-Beziehungen in **1b**.

nommenen Konformation übereinstimmen. Für die Seitenkette mit dem Thiazolrest gibt es offenbar keine Vorzugskonformation. Die NOE-Effekte bestätigen außerdem die Zuordnung der Protonensignale und indirekt die der ¹³C-NMR-Signale in den Tabellen 1 und 2. ¹H-NMR-Experimente mit **1b** in [D₄]-Methanol und [D₆]DMSO unter Zusatz von 10 bis 50 Vol.-% D₂O weisen darauf hin, daß auch in biologischen Medien die ursprüngliche Konformation beibehalten wird.

Beim Vergleich der Epothilone mit Taxol fallen eine Reihe von strukturellen Ähnlichkeiten auf: Beide Verbindungstypen enthalten eine geminale Dimethylgruppe, eine β -Hydroxyoxo-Einheit und einen kleinen Etherring. Zudem entspricht der Umfang des 14gliedrigen Diterpenteils von Taxol annähernd dem des Lactonrings in den Epothilonen. Reduziert man jedoch Taxol auf die für die biologische Wirkung notwendigen Strukturelemente^[15] und berücksichtigt die räumliche Anordnung der einander entsprechenden funktionellen Gruppen, so bleiben keinerlei Ähnlichkeiten. Hinzu kommt, daß den räumlich weit getrennten essentiellen Phenylresten in 2- und 13-Position von Taxol nur *eine* derartige Seitenkette in den Epothilonen gegenübersteht. Daraus muß man den Schluß ziehen, daß die Epothilone und Taxol unterschiedliche, möglicherweise überlappende Bindungsstellen an den Mikrotubuli besetzen.

Ob die Epothilone eine dem Taxol vergleichbare oder gar bessere In-vivo-Wirkung zeigen, muß sich noch erweisen. Bereits jetzt erkennbare Vorteile sind die sehr viel höhere Aktivität gegen P-Glycoprotein-bildende, multiresistente Tumorlinien^[8], die um den Faktor 30 höhere Wasserlöslichkeit und die nahezu unbegrenzte Zugänglichkeit durch Fermentation in einem technischen Medium^[3].

Eingegangen am 26. März 1996 [Z 8975]

Stichworte: Cytostatica · Epothilone · Myxobakterien · Strukturaufklärung

[1] a) H. Reichenbach in *Myxobacteria II* (Hrsg.: M. Dworkin, D. Kaiser), American Society for Microbiology, Washington, DC, 1993, S. 13–63; b) H. Reichenbach, G. Höfle, *Biotech. Adv.* 1993, 11, 219–277; c) G. Höfle, H. Reichenbach in *Sekundärmetabolismus bei Mikroorganismen* (Hrsg.: W. Kuhn, H.-P. Fiedler), Attempto Verlag, Tübingen, 1995, S. 61–78.

- [2] G. Höfle, N. Bedorf, K. Gerth, H. Reichenbach (GBF), DE-4138042, 1993 [*Chem. Abstr.* 1993, 120, 52841].
- [3] K. Gerth, N. Bedorf, G. Höfle, H. Irschik, H. Reichenbach, *J. Antibiot.*, im Druck; F. Sasse, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [4] G. Höfle, N. Bedorf, K. Gerth, H. Reichenbach (GBF), DE-4211055, 1993 [*Chem. Abstr.* 1993, 119, 180598].
- [5] J. P. Pachlatko, Ciba-Geigy AG, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [6] Developmental Therapeutics Program des National Cancer Institute, USA: M. R. Grever, S. A. Schepartz, B. A. Chabner, *Semin. Oncol.* 1992, 19, 622–638.
- [7] Die durchschnittliche Wachstumshemmung bei 60 menschlichen Tumorzelllinien liegt für ein 4:1-Gemisch aus **1a** und **1b** bei $\log(GI50) = -8.1$: A. B. Mauger, NCI, USA, persönliche Mitteilung.
- [8] D. M. Bollag, P. A. McQueney, J. Zhu, O. Hensens, L. Koupal, J. Liesch, M. Goetz, E. Lazarides, C. M. Woods, *Cancer Res.* 1995, 55, 2325–2333.
- [9] C₂₇H₄₄NO₆S, Kristalle aus Dichlormethan, monoklin, Raumgruppe *P2₁*; $a = 1191.9(2)$, $b = 1059.0(2)$, $c = 1375.7(2)$ pm, $\beta = 112.25(2)$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.196$ g cm⁻³, MoK_{α} ($\lambda = 71.073$ pm), $\theta\text{-}2\theta$ -Messung, $3^\circ \leq 2\theta \leq 50^\circ$, $R = 0.059$ ($F \geq 4\sigma(F)$, maximale Restelektronendichte 0.33×10^{-6} e pm⁻³). Verwendetes Programm: Siemens-SHELXTL-PLUS (PC-Version). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturerforschung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter der Hinterlegungsnummer CSD-405210 angefordert werden.
- [10] Da die absolute Konfiguration von **1b** wurde nach der Methode von Flack (H. D. Flack, D. Schwarzenbach, *Acta Crystallogr. Sect. A* 1988, 44, 499–506) bestimmt und durch Abbau (O₃/Me₂S, I₂/NaOH, H₂SO₄/H₂O, NaIO₄, Ag₂O) zu Äpfelsäure bestätigt, bei dem C-15 des Epothilons unter Retention der Konfiguration in C-2 der Äpfelsäure überführt wird. Nach dem GC-Vergleich des Disopropylesters (2-Propanol/HCl) mit authentischen Proben an einer Heptakis(2,6-di-O-methyl-3-O-pentyl)- β -cyclodextrin-Phase (W. A. König, B. Gehrcke, *J. High. Resolut. Chromatogr.* 1993, 16, 175–181) entstand dabei in 8% Gesamtausbeute nur (2S)-Äpfelsäure.
- [11] Bei der Übertragung der kristallographischen Befunde in Formelbilder ist in Lit. [2] versehentlich die *trans*-Konfiguration angegeben worden. Wir danken Herrn Prof. S. J. Danishefsky und Herrn Dr. N. Ikemoto für den Hinweis auf diesen Fehler.
- [12] PCMODEL, Version 368 V 4.0, Serena Software, Bloomington, USA, 1992.
- [13] In einer kürzlich erschienenen vorläufigen Mitteilung von Victory et al. [14] wird der Versuch unternommen, die relative Konfiguration und Lösungskonformation von **1a** allein aus den ¹H-NMR-Daten abzuleiten. Die beiden Vorschläge zur relativen Konfiguration sind falsch und die Lösungskonformationen unterscheiden sich in wesentlichen Punkten von unserem Vorschlag, können jedoch erst endgültig bewertet werden, wenn die räumliche Zuordnung der Methylenprotonen und die Atomkoordinaten oder Diederwinkel des Ringgerüsts vorliegen.
- [14] S. F. Victory, D. G. Vander Velde, R. K. Jaluri, K. Ravi, G. L. Grunewald, G. I. Georg, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 1996, 6, 893–898.
- [15] D. G. I. Kingston, *Trends Biotechnol.* 1994, 12, 222–227.

Metastabile inverse Kugelmicellen und micellare Drähte aus Blockcopolymeren**

Joachim P. Spatz, Stefan Mößmer und Martin Möller*

Amphiphile Moleküle wie Tenside und Lipide assoziieren in wässriger Lösung und können sehr gut definierte kugelförmige und stäbchenförmige Micellen bzw. Plättchen, kontinuierliche Strukturen, Doppelschichten und Vesikel bilden. Durch Änderung der Lösungsbedingungen (Ionenstärke, Konzentration, pH-Wert, Temperatur) können diese teilweise ineinander überführt werden^[1]. Für Blockcopolymer, d. h. makromolekulare Amphiphile, sind Strukturübergänge im ungelösten Zustand in

[*] Prof. Dr. M. Möller, Dipl.-Phys. J. P. Spatz, Dipl.-Chem. S. Mößmer
Organische Chemie III – Makromolekulare Chemie der Universität
Albert Einstein Allee 11, D-89069 Ulm
Telefax: Int. +731-502-2883
E-mail: martin.moeller@chemie.uni-ulm.de

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des SFB 239 und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert. Wir danken für die Hilfe der Abteilung Elektronenmikroskopie der Universität Ulm bei der Durchführung der elektronenmikroskopischen Messungen.

Abhängigkeit von der relativen Blocklänge beschrieben worden. In Lösung neigen Blockcopolymere jedoch dazu, ausschließlich kugelförmige Micellen zu bilden²⁻⁷. Deren Größe hängt vom Lösungsmittel sowie von der absoluten und relativen Länge der Blöcke ab. In quantitativer Übereinstimmung mit theoretischen Vorhersagen zeigen experimentelle Studien, daß der Micellkern eine ellipsoide Form einnehmen kann^{8, 9}.

Kürzlich zeigten Eisenberg und Mitarbeiter erstmals an wässrigen Lösungen von Polystyrol(PS)-*block*-polyacrylsäure-Assoziaten, daß neben Kugelmicellen auch Stäbchen, Lamellen, Vesikel und komplexe Aggregate aus inversen Micellen vorliegen können⁸⁻¹⁰. Voraussetzung für die Bildung dieser Strukturen war ein im Vergleich zu dem äußeren Polyacrylsäureblock langer PS-Kernblock. Die Dispersionen wurden durch Dialyse von DMF-Lösungen (Anreicherung der DMF-Lösung mit Wasser) der Blockcopolymere hergestellt, wobei die Struktur durch Verglasung des PS-Kerns in einem Nichtgleichgewichtszustand „eingefroren“ wird.

Diese Arbeit beschreibt Micellen aus Polystyrol-*block*-poly(2-vinylpyridin) mit einem relativ langerem Poly(2-vinylpyridin) (P2VP)-Block. In verdünnter Toluollösung assoziieren die Moleküle zu kugelförmigen Micellen, welche mit steigender Konzentration instabil werden. Aus den Lösungen wurden dünne Filme abgeschieden und transmissionselektronen (TEM)- und rasterkraftmikroskopisch (AFM) untersucht. In einer vorhergehenden Untersuchung konnten wir bereits für symmetrisches Polystyrol-*block*-Poly(2-vinylpyridin) die Abscheidung intakter Kugelmicellen nachweisen¹¹⁻¹⁶. Dabei wurde die Umwandlung der kugelförmigen Micellen in die erwartete lamellare Gleichgewichtsstruktur durch die Neutralisation des Poly(2-vinylpyridin)-Blocks mit HAuCl_4 kinetisch blockiert.

Tabelle 1 gibt eine Übersicht über die Blocklängen und die Molekulargewichte der eingesetzten Proben, die sich bei gleichen Blocklängenverhältnissen $R = [\text{Styrol}]/[\text{P2VP}]$ in ihrem

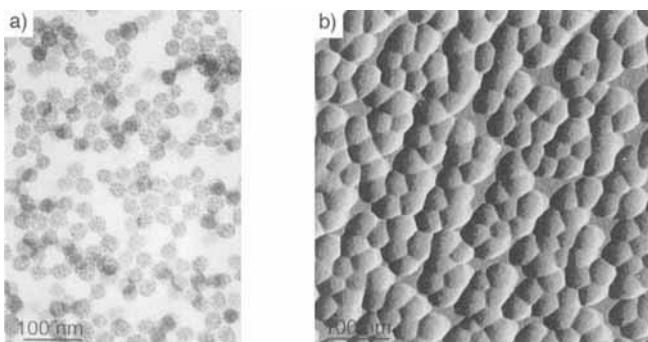


Abb. 1. TEM- und AFM-Aufnahmen von Kugelmicellen, bestehend aus PS80-P2VP320, $R = 0.24$, $L = 0.7$. a) Die TEM-Aufnahme zeigt den Kern der Micellen (markiert durch kleine schwarze Punkte). b) Die AFM-Aufnahme zeigt die äußere Kontur der Micellenschale. a) und b) sind im gleichen Maßstab dargestellt.

tion der Au^{III} -Ionen)^{11, 12, 16}. Diese Goldteilchen markieren selektiv den Micellkern. Die Anordnung der Goldteilchen zeigt, daß die Kugelmicellen weitgehend intakt abgeschieden wurden. Das AFM-Bild in Abbildung 1 b zeigt direkt die äußere Kontur der Micellen. Beim Vergleich der TEM- und der AFM-Aufnahme fällt auf, daß die Micellkerne weniger deformiert sind, während die PS-Schalen wabenartige Kontaktflächen bilden.

Abbildung 2 zeigt TEM-Bilder eines Films des gleichen Blockcopolymers wie in Abbildung 1, aber bei einem geringeren

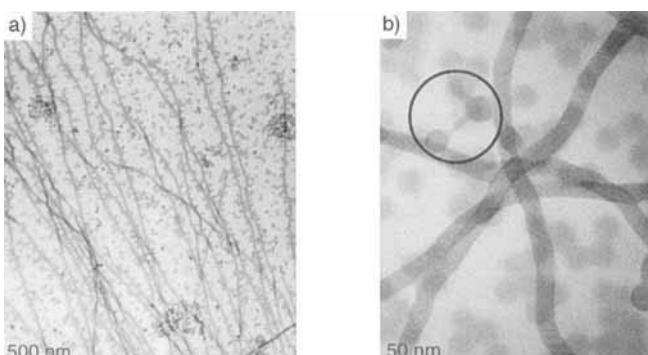


Abb. 2. Die TEM-Aufnahme zeigt a) die Bildung zylindrischer Micellen mit einem Aspektverhältnis a von ca. 2×10^3 und b) Zylindermicellen im direkten Kontakt.

Neutralisationsgrad des P2VP-Blocks ($L = 0.3$). Man erkennt sehr lange Zylindermicellen in Koexistenz mit den Kugelmicellen. Wiederum markieren die dunklen Bereiche den mit Gold beladenen Kern. Das Verhältnis der Länge zum Durchmesser der Zylinder (Aspektverhältnis) erreicht dabei Werte von über 2000. Gegenüber den Kugelmicellen sind die Durchmesser der Micellkerne von (32 ± 3) nm auf (21 ± 3) nm reduziert.

Abbildung 3 zeigt eine AFM-Aufnahme der gebildeten Zylindermicellen. Das aufgezeichnete Amplitudenkontrollsignal ergibt einen Bildkontrast der weitgehend unabhängig von der absoluten Größe der Strukturen ist^{11, 17}. Auf der Oberfläche der Zylindermicellen ist eine periodische Riffelung angedeutet, deren Abmessung mit der Größe der Kugelmicellen übereinstimmt.

Offensichtlich koagulieren die in einer Reihe angeordneten Kugelmicellen, wodurch sich lange isolierte Zylinder ausbilden. Voneinander isolierte Zylindermicellen sind zwar bei niedermolekularen Tensiden bekannt¹⁸, wurden für Blockcopolymere bisher jedoch nur einmal beschrieben¹⁹. Wie Abbildung 2 b

Tabelle 1. Molekulargewichte der verwendeten Blockcopolymere.

Probe	M_n (PS) [a] [g mol ⁻¹]	M_n (P2VP) [b] [g mol ⁻¹]	M_n (total) [c] [g mol ⁻¹]	M_w/M_n [c]
PS80-P2VP320	7.900	34.900	57.600	1.10
PS180-P2VP700	19.000	74.000	108.300	1.19

[a] Molekulargewicht des Polystyrolblocks vor der Zugabe des zweiten Monomers, bestimmt durch GPC. [b] Mit Hilfe des durch ¹H-NMR bestimmten Styrol/2-Vinylpyridin-Verhältnisses berechnetes Molekulargewicht in Relation zur Länge des PS-Blocks. [c] Molekulargewicht des Blockcopolymers, bestimmt durch GPC relativ zu engverteilten Polystyrolstandards.

absoluten Molekulargewicht unterschieden. Die in Toluol gelösten Proben wurden mit unterschiedlichen Anteilen HAuCl_4 pro Pyridinogruppe behandelt. Beim Verdampfen des Lösungsmittels bestimmen das absolute Molekulargewicht, das Blocklängenverhältnis R und der Neutralisationsgrad L ($L = n_{\text{HAuCl}_4}/n_{\text{P2VP}}$) die kinetische Stabilität der sich bildenden Kugelmicellen. Um den Einfluß der Geschwindigkeit, mit der das Lösungsmittel abdampft, weitgehend zu eliminieren, wurden die Filme unter identischen Bedingungen abgeschieden.

Abbildung 1 zeigt eine TEM- und eine AFM-Aufnahme eines auf einem kohlenstoffbeschichteten Kupfernetz abgeschiedenen dünnen Films einer mit 0.7 Äquivalenten HAuCl_4 ($L = 0.7$) behandelten PS80-P2VP320-Probe. Dunkle Gebiete in dem TEM-Bild stellen Agglomerationen von kleinen Goldteilchen dar, welche während der Bestrahlung mit dem Elektronenstrahl entstanden sind (die Elektronenbestrahlung stimuliert die Reduk-



Abb. 3. AFM-Amplitudenkontrollsiegel (Länge einer Bildkante entspricht 2 μm) einer Monoschicht kugelförmiger Micellen, auf welcher sich zylindrische Micellen bilden.

zeigt, können sich diese micellaren Drähte kreuzen, ohne daß der direkte Kontakt zu einer Störung der Struktur führt. In Abbildung 2b ist durch den Kreis der Beginn der Koagulation von Kugelmicellen miteinander und mit einer Zylindermicelle markiert. Offensichtlich wird die Transformation durch den Oberflächenkontakt einzelner Kugelmicellen ausgelöst. Vergleicht man die Kontaktflächen zwischen den Kugeln und den Drähten, so zeigt sich, daß die Schale der zylindrischen Micellen durch den Kontakt weniger stark deformiert wird als die der Kugelmicellen.

Weder die Zylinder noch die Kugeln entsprechen der Gleichgewichtsstruktur der stark unsymmetrischen Blockcopolymere im lösungsmittelfreien Zustand^[19]. Offensichtlich wird die Bildung der micellaren Drähte durch die Abnahme der kinetischen Stabilität der Kugelmicellen mit der Verringerung des Neutralisationsgrades des P2VP-Blocks von $L = 0.7$ auf $L = 0.3$ kontrolliert. Dies wird durch die Beobachtung unterstützt, daß bei erhöhten R -Werten aber gleichem Neutralisationsgrad des P2VP-Blocks von $L = 0.3$ für PS110-P2VP280 ($R = 0.39$) keine zylindrischen Strukturen gefunden werden.

Ein wichtiger Punkt ist die mit der Bildung der Zylinder einhergehende Abnahme des Durchmessers des Micellkerns. Dieser Effekt kann als die eigentlich treibende Kraft für die Strukturumwandlung angesehen werden. Bei den vorliegenden R -Werten ist eine Bildung von Kugelmicellen nur bei starker Verstreckung der Polymerblöcke im Micellkern möglich^[4, 5, 7]. Die damit verbundene Verringerung der Entropie wird durch die reduzierte Zahl der Kontakte zwischen den ionischen und den unpolaren Einheiten enthalpisch ausgeglichen. Verdampft das Lösungsmittel, so wird diese Balance gestört, da jetzt die freie Enthalpie die Bildung der Zylindermicellen begünstigt. Im Fall der besonders instabilen Micellen mit dem niedrigeren Beladungsgrad von $L = 0.3$ wird die Umwandlung offensichtlich auch kinetisch möglich.

Die Unterschiede in der Stabilität der Kugelmicellen in Abhängigkeit von der Kettenlänge der Blockcopolymere zeigen sich auch in der meßbaren Abnahme des Durchmessers des Micellkerns (Tabelle 2). Je kleiner das Verhältnis der Durchmesser der kugelförmigen zu denen der zylindrischen Micellen D ist, je geringer ist der Gewinn an freier Enthalpie.

Dieses Argument ist damit in Übereinstimmung, daß die PS80-P2VP320-Probe bei einem D -Wert von 1.52 wesentlich längere Zylinder bildet als die PS180-P2VP700-Probe, deren D -Wert nur bei 1.30 lag (Tabelle 2).

Tabelle 2. Dimensionen der kugelförmigen und zylindrischen Micellen

Größe	PS80-b-P2VP330 $R = 0.24, L = 0.3$	PS180-b-P2VP700 $R = 0.26, L = 0.3$
D_1 [nm] [a]	32	35
D_2 [nm] [b]	21	27
D [c]	1.52	1.30
a [d]	2×10^3	2×10^2

[a] D_1 = Durchmesser der kugelförmigen Micellen. [b] D_2 = Durchmesser der micellaren Drähte. [c] $D = D_1/D_2$. [d] a = Aspektverhältnis = Micellenlänge/Micellendurchmesser.

Zusammenfassend ergeben sich die folgenden Punkte (Abb. 4). 1) Die Koagulation der kugelförmigen Micellen wird durch die reduzierte Kettenstreckung begünstigt. 2) Dabei er-

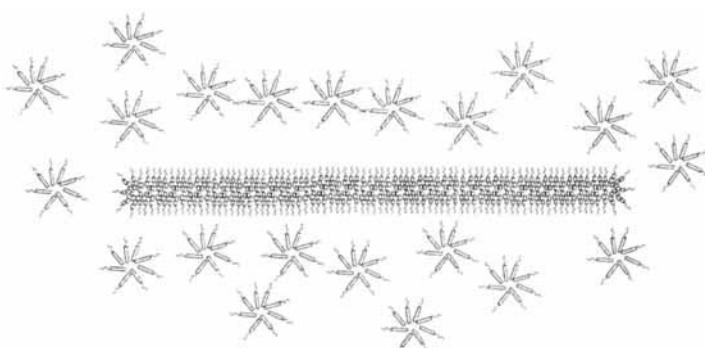


Abb. 4. Bildung der Zylindermicellen. Kugelförmige Micellen können nur an den Enden eines Zylinders assoziieren. Der Pfeil zeigt die Wachstumsrichtung.

gibt sich in der Schale der Zylinder eine erhöhte Kettendichte, die wiederum eine erhöhte Formstabilität erklärt. 3) Die Enden der Zylinder sind wegen der geringeren Kettendichte für die Koagulation aktiviert. Die Punkte 2) und 3) erklären die Koexistenz der Kugeln und der Zylinder sowie das lineare Wachstum der Zylinder.

Experimentelles

Probenpräparation: Die Polystyrol-*block*-poly(2-vinylpyridin) Proben wurden anionisch polymerisiert [20, 21]. Eine Blockcopolymerslösung (0.5 Gew.-%) in Toluol wurde mit unterschiedlichen molaren Anteilen an $\text{HAuCl}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, bezogen auf die Pyridingruppen versetzt ($L = \text{HAuCl}_4/2\text{VP}$). Die Mischungen wurde für mindestens 24 h gerührt, um die vollständige Aufnahme des Goldsalzes im Kern der Blockcopolymermicellen zu ermöglichen. Diese Lösung wurde weiter verdünnt ($1-3 \text{ mg mL}^{-1}$). Dünne Filme wurden durch Aufgabe eines Tropfens auf ein Kohlenstoffbeschichtetes Gitter für die Elektronenmikroskopie hergestellt, welches sich in Kontakt mit einem Lösungsmittel aufsaugendem Filterpapier befand. Die Filmdicke wurde entweder durch die Änderung des aufsaugenden Untergrundes oder durch die Lösungskonzentration variiert.

Hellfeld-TEM-Bilder wurden mit einem PHILIPS-EM400T-Mikroskop (80 kV) aufgenommen. Zur Minimierung des Polymerabbaus, wurde die Elektronenstrahlintensität so niedrig wie möglich gehalten (zweite Kondensorlinse: 50 Pt, Objektivlinse: 30 Au).

Für die AFM-Aufnahmen wurde ein Nanoscope-III im Tapping-Mode [17, 22] eingesetzt. Für die Abbildungen wurden die gleichen Proben wie für die Elektronenmikroskopie eingesetzt (TEM-Gitter).

Eingegangen am 25. Januar 1996 [Z 8754]

Stichworte: Blockcopolymere • Filme • Micellen • Rasterkraftmikroskopie

[1] J. Israelachvili, *Intermolecular & Surface Forces*, 2. Aufl., Academic Press, San Diego, 1991.

[2] Z. Gao, A. Eisenberg, *Macromolecules*, **1993**, *26*, 7353.

[3] Z. Gao, X. F. Zhong, A. Eisenberg, *Macromolecules* **1994**, *27*, 794.

- [4] D. Nguyen, S. K. Varshney, C. E. Williams, A. Eisenberg, *Macromolecules* **1994**, *27*, 5086.
- [5] D. Nguyen, C. E. Williams, A. Eisenberg, *Macromolecules* **1994**, *27*, 5090.
- [6] A. Halperin, *Macromolecules* **1990**, *23*, 2724.
- [7] L. Leibler, H. Orland, J. C. Wheeler, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 3550.
- [8] Z. Gao, S. K. Varshney, S. Wong, A. Eisenberg, *J. Chem. Phys.* **1994**, *27*, 7923.
- [9] L. Zhang, A. Eisenberg, *Science* **1995**, *268*, 1728.
- [10] P.-G. de Gennes in *Solid state Physics* (Hrsg.: L. Leibert), Academic Press, New York, **1978**; Supplement 14, S. 1.
- [11] J. P. Spatz, A. Roescher, S. Sheiko, G. Krausch, M. Möller, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 731.
- [12] J. P. Spatz, S. Sheiko, M. Möller, *Macromolecules* **1996**, *29*, 3220.
- [13] Arno Roescher, Dissertation, Universität Twente, **1995**, Holland.
- [14] A. Roescher, M. Möller, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1995**, *73*, 156.
- [15] A. Roescher, M. Möller, *Polym. Mater. Sci. Eng.* **1995**, *72*, 283.
- [16] J. P. Spatz, A. Roescher, M. Möller, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 337.
- [17] Digital Instruments, CA, Santa Barbara.
- [18] H. Hoffmann, G. Ebert, *Angew. Chem.* **1988**, *100*, 933; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, *27*, 902.
- [19] F. S. Bates, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 525.
- [20] S. Mößmer, Diplomarbeit, Universität Ulm **1996**.
- [21] M. Möller, R. W. Lenz, *Macromol. Chem.* **1989**, *190*, 1153.
- [22] J. P. Spatz, S. Sheiko, M. Möller, R. W. Winkler, P. Reineker, O. Marti, *Nanotechnology* **1995**, *6*, 40.

Ein diskreter, sechskerniger Urankomplex mit Diphenylphosphato- und Sauerstoffliganden**

Ladd M. Mokry, Norman S. Dean und
Carl J. Carrano*

Mehrkerkomplexe bilden eine große Gruppe anorganischer Verbindungen, die sowohl theoretische als auch praktische Bedeutung haben^[1]. Ihre Erforschung hat zu unserem Verständnis der chemischen Bindung beigetragen, und sie sind Modelle für Zwischenstufen heterogenkatalytischer Prozesse^[2]. Einige der Komplexe sind so groß, daß die Grenze zwischen diskreten Molekülen und ausgedehnten Festkörperstrukturen bei ihnen verschwimmt ist^[1c, 3]. Während es sowohl bei den p- als auch bei den d-Block-Metallen viele derartige Verbindungen gibt, scheinen bei den schweren f-Block-Elementen, wie den Actinoiden, wenn überhaupt, nur wenige Beispiele zu existieren^[4]. Beim Versuch, neue Chelatisierungsmittel auf Phosphatbasis für die Extraktion des Uranyl-Ions aus Abwasser herzustellen, haben wir einen neuartigen, sechskernigen Urankomplex erhalten. Unseres Wissens handelt es sich um den ersten vielkernigen „Cluster“ dieses Elements^[5].

Bei der Reaktion eines Äquivalents [TpVCl₂(dmf)], Tp = Hydridotris(pyrazolyl)borat, mit drei Äquivalenten Natriumdiphenylphosphat und einem halben Äquivalent Uranylacetat in wäßrigem Acetonitril unter Inertgas entsteht eine tiefgrüne Lösung. Die tiefgrüne Farbe geht auf die anfängliche Bildung des Dimers μ -Oxo-bis(μ -acetato)divanadium(III) zurück, wie durch UV/Vis-Spektroskopie festgestellt wurde^[6]. Im Verlauf mehrerer Stunden wird diese Lösung hellgrün, und ein blaßgrüner Feststoff, **1**, setzt sich ab. Eine IR-spektroskopische Analyse des Produkts wies auf das Fehlen der Uranyl-Oxogruppen und

des Trispyrazolylborat-Liganden sowie auf die Gegenwart von Diphenylphosphat hin. Bei großer Verdünnung bildeten sich große grüne Kristalle von **1**, die sich für eine Röntgenstrukturanalyse eigneten^[7].

Die Struktur von **1** im Kristall ist durch eine oktaedrische Anordnung von Uranatomen charakterisiert, wobei jede Fläche von einer μ_3 -Oxogruppe (oder -Hydroxogruppe) überdacht ist (Abb. 1). Jedes Uranatom ist weiterhin von vier Diphenylphos-

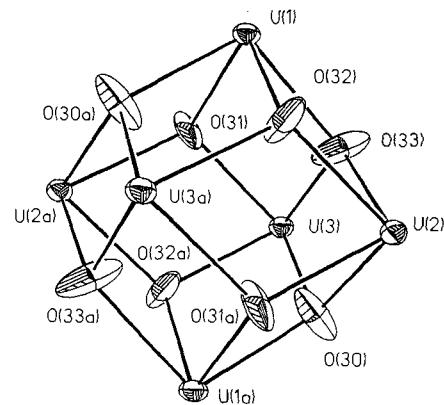


Abb. 1. Struktur des Gerüsts von **1** im Kristall (Ellipsoide für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

phat-Gruppen koordiniert, die es mit seinen vier nächsten Nachbarn verbrücken. So sind die Uranatome insgesamt achtfach koordiniert mit ungefähr quadratisch-antiprismatischer Geometrie (Abb. 2). Alle U-O-Bindungen sind im wesentlichen

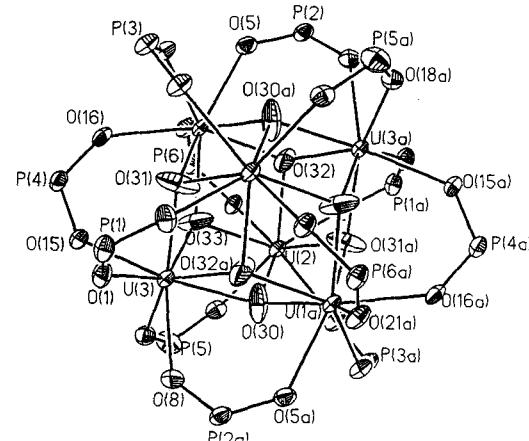


Abb. 2. Struktur von **1** im Kristall (Ellipsoide für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Phenoxygruppen am P und alle Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

gleich lang: Die Abstände liegen in einem engen Bereich zwischen 2.30 und 2.42 Å. Die U-U-Abstände von ca. 3.85 Å sind größer als die Summe der Kovalenzradien, so daß keine Metall-Metall-Bindungen vorzuliegen scheinen. Obwohl die Röntgenstrukturanalyse eine eindeutige Bestimmung der Gerüststruktur ermöglicht, liefert sie keine Informationen über den Protonierungszustand der überdachenden Liganden, da Wasserstoffatome durch Differenz-Fourier-Analyse in Gegenwart von Uran nicht nachweisbar sind. Es gibt auch keine Hinweise auf die Oxidationsstufe der Uranatome. Einfache Ladungsbetrachtungen ergeben eine mittlere Wertigkeit des Urans von 4.67 (formal

[*] Prof. C. J. Carrano, L. M. Mokry, Dr. N. S. Dean

Department of Chemistry

Southwest Texas State University

San Marcos, TX 78666 (USA)

Telefax: Int. + 512/245-2374

E-mail: cc05@swt.edu

[**] Diese Arbeit wurde durch die Robert A. Welch Foundation (Grant AI-1157), die Dreyfus Foundation und die National Science Foundation (NSF-ILI Instrumentation Grant) gefördert.