

- [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-

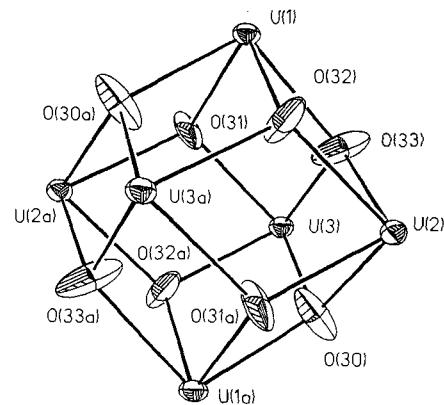


Abb. 1. Struktur des Gerüsts von **1** im Kristall (Ellipsoide für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

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

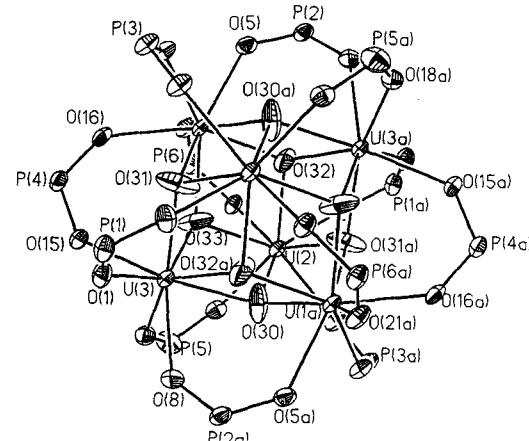


Abb. 2. Struktur von **1** im Kristall (Ellipsoide für 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Die Phenoxygruppen am P und alle Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halbweise weggelassen.

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.

zwei U^{VI} und vier U^{IV}), wenn man μ_3 -Oxo-Liganden annimmt. Bei μ_3 -Hydroxo-Liganden erwartet man eine mittlere Wertigkeit von 3.33 (formal vier U^{III} und zwei U^{IV}). In beiden Fällen scheinen die Valenzen allerdings vollständig delokalisiert zu sein, da alle Uranatome strukturell äquivalent sind. Aufgrund mehrerer Hinweise geben wir dem Vorliegen von μ_3 -Hydroxo-Liganden den Vorzug. Zunächst sind die thermischen Ellipsoide der μ_3 -Sauerstoffatome alle senkrecht zur Dreiecksfläche gedehnt, wie man es erwarten würde, wenn noch unberücksichtigte Elektronendichte aufgrund eines gebundenen Protons vorhanden wäre^[18]. Die analytischen Daten passen auch am besten zu einer Formulierung mit Hydroxogruppen, und die Gegenwart einer scharfen Bande bei 3581 cm⁻¹ im IR-Spektrum lässt sich leicht der Stretschwiegung einer O-H-Bindung zuordnen, die nicht an einer Wasserstoffbrücke beteiligt ist. Schließlich haben wir auch eine Analyse der Bindungsordnungssummen (BVS-Analyse) durchgeführt, ein Verfahren, das bei der Zuordnung von Oxidationsstufen in Metallclustern breite Anwendung gefunden hat^[19]. Die BVS-Analyse liefert eine mittlere Wertigkeit von 3.33, und dieser Wert steht nur mit der Formulierung mit Hydroxo-Liganden im Einklang. Jedenfalls ist klar, daß das Vanadium(IV) die Reduktionsäquivalente liefern muß, da der gut charakterisierte Vanadium(IV)-Komplex $[\{\text{TpVO}(\text{C}_6\text{H}_5\text{O})_2\text{PO}_2\}_2]$ das einzige andere identifizierbare Produkt ist^[10]. Das magnetische Moment bei Raumtemperatur wurde gemessen, scheint aber geringer zu sein, als man es für jede der beiden Wertigkeitsformulierungen erwarten würde, was vielleicht auf eine durch Superaustausch vermittelte Spin-Spin-Kopplung hinweist^[11]. Die Interpretation magnetischer Daten bei Actinoiden ist jedoch sehr kompliziert, und für eine vollständige Analyse ist eine temperaturabhängige Untersuchung erforderlich.

Die Ergebnisse zeigen, daß vielkernige Actinoidkomplexe an sich keineswegs instabil sind, und wir erwarten, daß wegen ihrer möglichen Anwendungen rasch weitere synthetisiert werden. Die sich abzeichnende Chemie der Uranhydroxide und -alkoxide könnte zum Beispiel wichtige Modelle für die Komplexe liefern, die wahrscheinlich in wässrigen Lösungen der Actinoide vorhanden sind und bei denen es sich um Spezies handeln könnte, die beim Transport dieser Elemente im Grundwasser beteiligt sind^[12]. Außerdem könnten derartige vielkernige Komplexe als Röntgenkontrastmittel und bei der Markierung von Proteinen Verwendung finden^[13].

Experimentelles

1: Zu einer Lösung von $[\text{TpVCl}_2(\text{dmf})]$ (0.41 g, 1 mmol) und Uranylacetat (0.2 g, 0.5 mmol) in 30 mL Acetonitril wurde eine Lösung des Natriumsalzes von Diphenylphosphat (0.72 g, 3 mmol) in 1 mL Wasser gegeben. Nach ca. 15 h Röhren wurde der blaßgrüne Niederschlag abfiltriert und mit Wasser und Acetonitril gewaschen; Ausbeute: 0.21 g (54 %, bezogen auf Uran). C,H-Analyse (berechnete Werte in Klammern): C 38.06 (38.09), H 2.89 (2.83)%; IR (KBr): ν [cm⁻¹] = 3581 (w), 3071 (w), 1591 (m), 1491 (m), 1213 (s), 1095 (s), 951 (s), 780 (m), 683 (m), 533 (m), 510 (m). – Das magnetische Moment bei 298 K beträgt 2.3 BM mol⁻¹. UV/Vis (Dichlormethan): λ [nm] = 432, 468, 492, 510, 550, 636, 652, 670.

Eingegangen am 22. Dezember 1995 [Z 8683]

Stichworte: Mehrkernkomplexe · Phosphorverbindungen · Uranverbindungen

[1] Siehe zum Beispiel: a) D. M. P. Mingos, T. Sloe, L. Zhenyang, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 383; b) G. Schmid, *Chem. Rev.* **1992**, *92*, 1709; c) *Clusters and Colloids* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, 1994.

[2] L. N. Lewis, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 2693.

[3] D. Fenske, H. Krautscheid, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1513; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1452.

- [4] Einige Th-„Cluster“ sind bekannt, siehe beispielsweise: A. Simon, F. Böttcher, J. K. Cockcroft, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 79; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 101; T. P. Brown, A. Simon, F. Böttcher, F. Ueno, *ibid.* **1995**, *107*, 647 bzw. **1995**, *34*, 567.
- [5] Unsere Literaturrecherche ergab nur wenige vierkernige und keine größeren strukturell charakterisierten Urankomplexe. Siehe *Chem. Rev.* **1994**, *94*, 895, sowie Lit. [11].
- [6] M. R. Bond, R. S. Czernuszewicz, B. Dave, Q. Yan, M. Mohan, R. Verastegue, C. J. Carrano, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 5857.
- [7] Kristallstrukturanalyse von 1: $\text{C}_{144}\text{H}_{128}\text{O}_{56}\text{P}_{12}\text{U}_6$, $M_r = 4554.2 \text{ g mol}^{-1}$, triklin, Raumgruppe $P\bar{1}$, $a = 16.357(5)$, $b = 16.475(3)$, $c = 16.544(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 107.25(2)$, $\beta = 101.36(2)$, $\gamma = 108.06(2)^\circ$, $V = 3837.6(15) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.967 \text{ g cm}^{-3}$, Kristallabmessungen $0.5 \times 0.8 \times 0.25 \text{ mm}^3$, Diffraktometer Siemens P4, Mo $K\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), Messung bei 298 K im θ - 2θ -Scan, 11168 gemessene Reflexe ($2\theta_{\text{max.}} = 45.0^\circ$), davon 9598 unabhängig. $R_{\text{int.}} = 0.0300$, 7409 beobachtet mit $F > 4\sigma(F_0)$, Strukturlösung mit Schweratommethode, $\sum w(F_0 - F_c)^2$ minimiert mit $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0008 F^2$, 966 Parameter, $R = 0.0487$, $wR = 0.0587$. – Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-179-37“ beim Cambridge Crystallographic Data Center hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, GB-Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: teched@chemcrys.cam.ac.uk).
- [8] Dies könnte natürlich auch die Folge einer einfachen Oxo/Hydroxo-Fehlordnung sein.
- [9] I. D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1985**, *41*, 244; siehe auch: a) V. Soghomoni, R. C. Haushalter, Q. Chen, J. Zubietta, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1700, oder b) Q. Chen, J. Zubietta, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2663.
- [10] M. R. Bond, L. M. Mokry, T. Otieno, J. Thompson, C. J. Carrano, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1894.
- [11] M. Bickel, B. Kanellakopoulos, *J. Solid State Chem.* **1993**, *107*, 273.
- [12] W. G. Van der Sluys, A. P. Sattelberger, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 1027.
- [13] E. A. Deutsch, K. F. Deutsch, D. L. Nosco, US-Pat.-Nr. 91-699848 910805, 1995.

Porphyrinoide Makrocyclen auf Thiophen-Basis: Octaethyltetraethylporphyrin-Dikation

Emanuel Vogel*, Michael Pohl, Adalbert Herrmann, Torsten Wiß, Christoph König, Johann Lex, Maurice Gross* und Jean Paul Gisselbrecht

Professor Giorgio Modena zum 70. Geburtstag gewidmet

Die Bedeutung, die das Heteroaren Thiophen^[1] in den letzten Jahren als Baustein neuartiger Materialien (leitfähige Polymere^[2] mit potentiellen Anwendungen in der Mikroelektronik^[3], elektroluminescente^[4] und andere funktionale Farbstoffe^[5] etc.) erlangt hat, macht die Entwicklung porphyrinoider Makrocyclen auf Thiophen-Basis zu einem reizvollen Unterfangen. Während Mono- und Dithiaporphyrine seit längerer Zeit bekannt sind^[6], gelang es erst kürzlich im hiesigen Arbeitskreis, das eigentliche Schwefelanalogon des Porphyrins, das Tetraethylporphyrin-Dikation mit Thiophen- statt Pyrroleinheiten (als Perchlorat), darzustellen^[7]. Dieses Dikation erweist sich jedoch als nur beschränkt chemisch ausbaufähig, da es relativ schwer zugänglich und zudem in gängigen organischen Solventien nahezu unlöslich ist. Angesichts des Modellcharakters, der

[*] Prof. Dr. E. Vogel, Dr. M. Pohl, Dr. A. Herrmann, Dr. T. Wiß, C. König, Dr. J. Lex
Institut für Organische Chemie der Universität
Greinstraße 4, D-50939 Köln
Telefax: Int. + 221/470-5102
Prof. Dr. M. Gross, Dr. J. P. Gisselbrecht
Laboratoire d'Electrochimie et de Chimie Physique du Corps Solide
Université Louis Pasteur
4, rue Blaise Pascal, F-67000 Strasbourg (Frankreich)