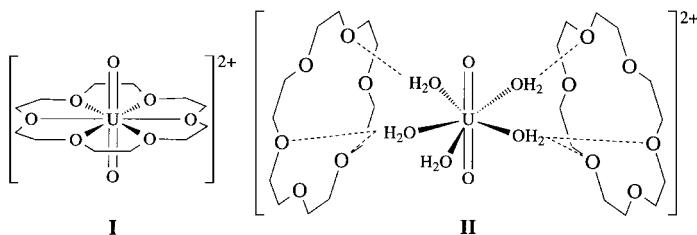


Synthese und Struktur des ersten Transuran-Kronenether-Einschlußkomplexes: [NpO₂([18]krone-6)][ClO₄]^{**}

David L. Clark,* D. Webster Keogh, Phillip D. Palmer, Brian L. Scott und C. Drew Tait

Kronenetherliganden^[1, 2] werden als potentielle Extraktionsmittel für Actinoide seit vielen Jahren untersucht, und es konnte gezeigt werden, daß sie die Verteilung von Actinoid-Ionen in wäßrigen Zweiphasensystemen beeinflussen.^[3–5] Während es viele Beispiele für die Verwendung von Kronenetherliganden zur Extraktion von Actinoid-Ionen aus Kohlenwasserstoff/Wasser-Systemen gibt,^[6, 7] existieren relativ wenig Komplexe aus Kronenethern und Actinoid-Ionen, in denen die Actinoid-Ionen tatsächlich von einem oder mehreren Donoratomen des Kronenethers koordiniert werden.^[8] Es gibt nur zwei Einschlußkomplexe von *trans*-Dioxoactinoid-Kationen AnO₂⁺, in denen das Actinoid-Ion vollständig vom Kronenetherligand eingeschlossen ist und die Gegenionen im Kristall (Perchlorat^[9, 10] und Triflat^[11]) nicht koordinieren: [UO₂([18]krone-6)]²⁺ **I** und [UO₂(dicyclohexano[18]krone-6)]²⁺. Es wird behauptet, daß für eine erfolgreiche Synthese von Einschlußkomplexen aus Uranyl-Ionen UO₂²⁺ und Kronenethern schwach koordinierende Anionen, nichtwäßrige Bedingungen sowie die richtige Wahl der Käfiggröße entscheidend sind.^[8] Tatsächlich sind in den meisten Komplexen aus Actinoid-Ionen und Kronenethern die Kronenether in zweiter Sphäre über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen ihren Sauerstoffatomen und den an das Actinoidmetallzentrum koordinierten Wassermolekülen gebunden.^[12–19] Zu den bekannten Beispielen gehören die Verbindungen [UO₂(H₂O)₅([18]krone-6)₂(H₂O)(CH₃CN)₂][ClO₄]₂ (zentrale



Einheit: **II**^[15] und [UO₂(H₂O)₅([18]krone-6)₂][CF₃SO₃]₂.^[17] Es sind keine Einschlußkomplexe aus Kronenethern und Transuran-Ionen irgendeiner Oxidationsstufe bekannt.

Wir wollten nun die bekannte Fähigkeit von Kronenetherliganden, Komplexe wie **II** mit *trans*-Dioxometall-Ionen zu

[*] Dr. D. L. Clark, Dr. D. W. Keogh, P. D. Palmer, Dr. B. L. Scott, Dr. C. D. Tait
Chemical Science and Technology Division and
G. T. Seaborg Institute for Transactinium Science
Mail Stop G-739, Los Alamos National Laboratory
Los Alamos, NM 87545 (USA)
Telefax: Int. + 505/665-4624
E-mail: dlclark@lanl.gov

[**] Diese Arbeit wurde vom amerikanischen Office of Basic Energy Sciences (DOE, Vertrag-Nr. W-7405-ENG-36, zusammen mit der University of California) und durch das Laboratory Directed Research and Development Program unterstützt.

bilden, auf Transuranen anwenden. Dabei stellten wir überrascht fest, daß das NpO₂⁺-Ion vom [18]Krone-6-Liganden vollständig eingeschlossen wird. Wurde ein Äquivalent [18]Krone-6 zu einer gerührten Lösung von NpO₂²⁺-Ionen (wässrige Lösung, die durch Lösen von NpO₂ in HClO₄, Auffüllen mit NaOH, erneutem Lösen in 1M HX, X = ClO₄, CF₃SO₃, und Oxidation mit O₃ hergestellt wurde) gegeben, führte dies in 12 bis 24 Stunden zu einer Reduktion der Np^{VI}- zu Np^V-Zentren und zur Bildung großer, türkisfarbener Kristalle von [NpO₂([18]krone-6)][X] **1[X]**. Eine für NpO₂⁺-Ionen charakteristische Absorptionsbande^[20] bei 980 nm ($\varepsilon = 395 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) in den NIR-Spektren der in 1M HClO₄ gelösten kristallinen Feststoffe bestätigt die Reduktion von Np^{VI} zu Np^V. Selbst in Gegenwart von O₃ wurde die Np^{VI}-Verbindung bei Zugabe von [18]Krone-6 zu **1[X]** reduziert. Schließlich reagieren Np^V-Verbindungen, die in Form von hydratisierten NpO₂⁺-Ionen vorliegen, in 1M HClO₄-Lösungen glatt und nahezu quantitativ mit [18]Krone-6 zu **1[X]**.

Einer Röntgenstrukturanalyse von **1[ClO₄]** zufolge sind die NpO₂⁺-Ionen vollständig von fehlgeordneten [18]Krone-6-Liganden eingeschlossen.^[21] Dabei resultiert eine ungefähr hexagonal-bipyramidal Koordination des Np-Zentrums des [NpO₂([18]krone-6)]⁺-Ions durch zwei *trans*-ständige Oxoliganden und sechs ungefähr coplanar angeordnete Sauerstoffzentren des Kronenetherliganden (Abb. 1). Im Kronenether-

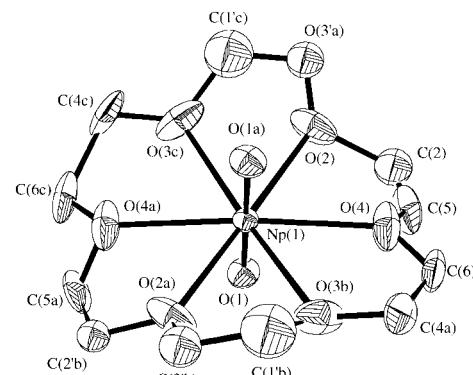
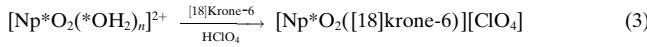
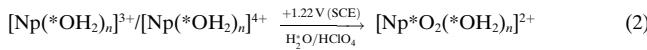
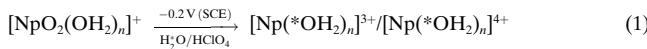


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **1** in Kristallen von **1[ClO₄]**. Gezeigt sind die Schwingungsellipsoide für 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Winkel [°]: Np(1)-O(1) = 1.800(5), Np(1)-O(2) = 2.576(9), Np(1)-O(3) = 2.604(10), Np(1)-O(4) = 2.603(8); O(1)-Np(1)-O(2) = 91.7(2), O(1)-Np(1)-O(4) = 85.6(2), O(2)-Np(1)-O(4) = 59.5(5), O(1)-Np(1)-O(3) = 85.6(3).

liganden haben alle C-O-C-C-Einheiten *anti*- (a) und alle O-C-C-O-Einheiten *gauche*-Konformationen (g), wobei insgesamt eine verzerzte *g*-*g*⁺*g*⁺*g*-*g*⁺*g*⁺-Konformation resultiert,^[22] die der von **I** ähnelt.^[11] Der Np=O-Abstand von 1.800(5) Å ist für ein NpO₂⁺-Ion ungewöhnlich kurz. Normalerweise beträgt er etwa 1.85 Å.^[23, 24] Der durchschnittliche äquatoriale Np-O-Abstand ist mit 2.594(10) Å für einen neutralen Sauerstoffdonorliganden ungewöhnlich lang, wenn man ihn mit dem U-OH₂-Abstand in [UO₂(OH)₂]²⁺-Komplexen (2.43 Å^[15, 17]) vergleicht. Werden σ -Donorliganden in der äquatorialen Ebene an *trans*-Dioxoactinoid-Ionen koordiniert, so resultiert daraus normalerweise eine geringfügige Verlängerung der An=O-Bindung, begleitet von einer Intensitätsabnahme der

Raman-aktiven ν_1 -O=An=O-Schwingungsbande.^[25] Bei **1**[ClO₄]⁺ dagegen ist die An=O-Bindung kürzer und wahrscheinlich stärker als im unkomplexierten Kation. Ähnliche strukturelle Änderungen treten beim Uranylsystem auf, bei dem der Einschluß durch [18]Krone-6 zu einer signifikanten Verkürzung der U=O-Bindung von 1.758(2) auf 1.64(4) Å führt.^[15, 17]

Bei *trans*-Dioxoactinoid-Ionen ist die Raman-aktive ν_1 -Schwingungsmodus ein viel besserer Indikator für die Stärke der Bindung als die Bindungslänge. Beim [NpO₂(H₂O)₅]⁺-Ion^[24] mit einer Np=O-Bindungslänge von 1.85 Å beträgt die Wellenzahl der ν_1 -Schwingung 767 cm⁻¹.^[26] Raman-Spektren von **1**[ClO₄]⁺ enthalten eine intensive Bande bei 778 cm⁻¹, die mit einer stärkeren Np=O-Bindung als im Aqua-Ion in Einklang ist. Um die Bandenzuordnung zu bestätigen, wurde elektrochemisch ¹⁸O in die Np=O-Einheit eingebaut [Gl. (1)–(3); das Sternchen kennzeichnet die Anreicherung mit ¹⁸O]. ¹⁸O-angereichertes Wasser (98% ¹⁸O) wurde zu



einer 0.56 M Lösung von NpO₂⁺(aq) in 1 M HClO₄-Lösung gegeben. Durch elektrochemische Reduktion entstand bei –0.2 V eine Mischung aus hydratisierten Np³⁺- und Np⁴⁺-Ionen,^[27] wobei die Oxoliganden entfernt wurden. Bei positivem Potential wurde diese Mischung dann zu hydratisierten, mit ¹⁸O angereicherten Np^{*}O₂⁺-Ionen oxidiert. Die Reinheit der oxidierten Verbindung wurde NIR-spektroskopisch anhand der Absorptionsbande hydratisierter NpO₂⁺-Ionen bei 1223 nm ($\varepsilon = 45 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)^[20] nachgewiesen. Anschließend wurde [18]Krone-6 zugegeben, und in ca. 12 Stunden bildeten sich aus der auf 5 °C gekühlten Lösung türkisfarbene Kristalle von ^{*}**1**[ClO₄]⁺. Deren Raman-Spektren enthalten die ν_1 -Banden aller drei Isotopomere ¹⁸O=Np= ¹⁸O, ¹⁸O=Np= ¹⁶O und ¹⁶O=Np= ¹⁶O mit Wellenzahlen von 734, 751 bzw. 780 cm⁻¹, was unsere Überlegungen bestätigte.

Der vollständige Einschluß eines NpO₂⁺-Ions durch einen Kronenetherliganden unter vielen unterschiedlichen Bedingungen ist beispiellos. Zugleich ist das Produkt **1**[ClO₄]⁺ der erste strukturell und spektroskopisch charakterisierte Transuran-Kronenether-Komplex. Anders als beim ähnlichen UO₂²⁺-Ion, bei dem wasserfrei gearbeitet werden muß, um sicherzustellen, daß die Sauerstoffatome des Kronenethers direkt an das Ion gebunden werden,^[8] gelingt beim Np-Derivat der Einschluß vergleichsweise einfach in wäßriger Lösung. Dieser Unterschied ist in Einklang mit der Fähigkeit von Kronenetherliganden, Ionen mit nahezu gleichen chemischen Eigenschaften zu trennen. Die offensichtliche Bevorzugung von Np^V- gegenüber Np^{VI}-Ionen könnte mit den unterschiedlichen Radien dieser Ionen zusammenhängen.^[1] Es konnte bereits gezeigt werden,^[3] daß mit Dicyclohexano[18]Krone-6 Pu^{IV}-Ionen von U^{VI}-Ionen und Spaltprodukten effizienter getrennt werden können als mit Tributylphosphat, dem beim Purex-Verfahren verwendeten Extraktionsmittel;^[20] allerdings ist über den Mechanismus nichts bekannt.

Die potentielle Fähigkeit von Kronenetherliganden, selektiv Actinoid-Ionen aus radioaktiven Produktströmen oder Abfällen zu extrahieren, ist wegen der ökonomischen und ökologischen Bedeutung besonders interessant. Die Actinophilie von Kronenethern bezüglich anderer Transuran-Ionen ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Eingegangen am 26. Mai 1997 [Z 10472]

Stichwörter: Actinoide • Kronenether • Neptunium • Wirt-Gast-Chemie

- [1] G. Gokel, *Crown Ethers & Cryptands. Monographs in Supramolecular Chemistry*, The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **1991**.
- [2] S. R. Cooper, *Crown Ether Compounds: Toward Future Applications*, VCH, New York, **1992**.
- [3] M. Lemaire, A. Guy, R. Chomel, J. Foos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1152.
- [4] R. D. Rogers, C. B. Bauer, A. H. Bond, *J. Alloys Compd.* **1994**, 213/214, 305.
- [5] V. V. Proyaev, V. V. Romanovski, *Radiokhimiya* **1992**, 34, 156.
- [6] W.-J. Wang, Q. Sun, B. Chen, *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1986**, 98, 11.
- [7] C. M. Wai, H. S. Du, Y. Meguro, Z. Yoshida, *Anal. Sci. 7 (Suppl. Proc. Int. Congr. Anal. Sci. 1991, Pt. 1)* **1991**, 41.
- [8] P. Thuéry, N. Keller, M. Lance, J. D. Vigner, M. Nierlich, *New J. Chem.* **1995**, 19, 619.
- [9] A. Dejean, P. Charpin, G. Folcher, P. Rigny, A. Navaza, G. Tsouaris, *Polyhedron* **1987**, 6, 189
- [10] A. Navaza, F. Villain, P. Charpin, *Polyhedron* **1984**, 3, 143.
- [11] L. Deshayes, N. Keller, M. Lance, A. Navaza, M. Nierlich, J. D. Vigner, *Polyhedron* **1994**, 13, 1725.
- [12] R. D. Rogers, A. H. Bond, W. G. Hippel, A. N. Rollins, R. F. Henry, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2671.
- [13] R. D. Rogers, M. M. Benning, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1988**, 44, 641.
- [14] R. D. Rogers, L. K. Kurihara, M. M. Benning, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1988**, 13.
- [15] R. D. Rogers, L. K. Kurihara, M. M. Benning, *J. Incl. Phenom.* **1987**, 5, 645.
- [16] R. D. Rogers, M. M. Benning, *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1992**, 11, 121.
- [17] L. Deshayes, N. Keller, M. Lance, M. Nierlich, J. D. Vigner, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, 50, 1541.
- [18] P. G. Eller, R. A. Penneman, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 2439.
- [19] L. Deshayes, N. Keller, M. Lance, M. Nierlich, J. D. Vigner, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1993**, 49, 16.
- [20] J. J. Katz, G. T. Seaborg, L. R. Morss, *The Chemistry of the Actinide Elements*, Chapman and Hall, London, **1986**.
- [21] Strukturanalyse von **1**[ClO₄]⁺: Siemens-P4/PC-Diffraktometer, Mo_{K_α}-Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$), Graphitmonochromator, ω -Scan-Methode, Patterson- und Differenz-Fourier-Methoden, Rechenprogramm SHELXS-86, Raumgruppe $I4_1/a$, $a = 10.686(1)$, $b = 10.686(1)$, $c = 16.771(1) \text{ \AA}$, $V = 1915.1(1) \text{ \AA}^3$, $\rho_{\text{ber}} = 2.195 \text{ g cm}^{-3}$, $Z = 4$, $T = 295 \text{ K}$. Die Kleinste-Quadrate-Verfeinerung des Strukturmodells basierte auf 1383 unabhängigen Reflexen und konvergierte zu folgenden Werten: $R1 = 0.0261$, $wR2 = 0.0682$ mit $\text{GOF} = 1.111$. Der Kronenetherligand wurde für zwei Halbbesetzungen verfeinert. Die beiden daraus resultierenden Liganden sind um 30° gegeneinander versetzt und entsprechen damit der $\bar{4}$ -Symmetrie. Die Kohlenstoff- und Sauerstoffatome wurden auf allgemeinen Positionen verfeinert, wobei die Besetzungszahl auf 0.5 fixiert wurde. Alle Atomkoordinaten wurden frei verfeinert. Partiell überlappende Kohlenstoffatome von verschiedenen Ligandenmolekülen wurden auf die gleichen U_{ij} -Werte mit einer Standardabweichung von 0.05 Å² beschränkt, wobei der SIMU-Befehl in SHELX-93 verwendet wurde. Die kristallographischen Daten (ohne Struktur faktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100439“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in

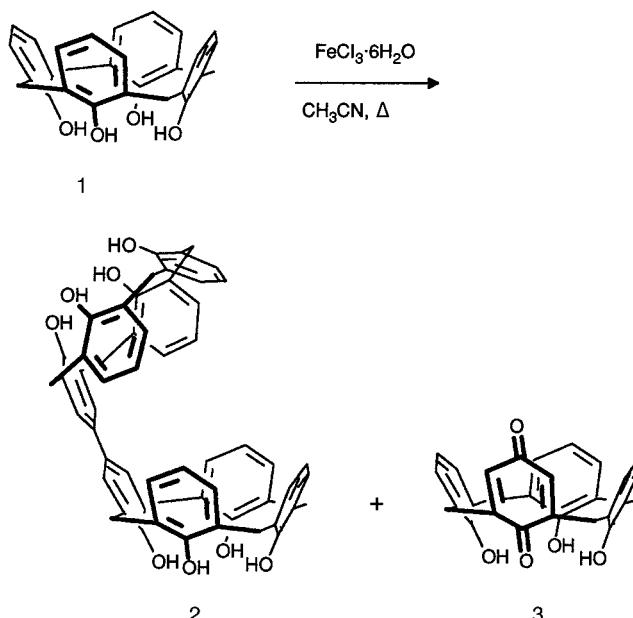
- Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [22] J. W. H. M. Uiterwijk, S. Harkema, B. W. Van der Waal, F. Göbel, H. T. M. Nibbeling, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. II* **1983**, 1843.
- [23] D. L. Clark, S. D. Conradson, S. A. Ekberg, N. J. Hess, M. P. Neu, P. D. Palmer, W. Runde, C. D. Tait, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2089.
- [24] J.-M. Combes, C. J. Chisholm-Brause, G. E. Brown, Jr., G. A. Parks, S. D. Conradson, P. G. Eller, I. R. Triay, D. E. Hobart, A. Meijer, *Environ. Sci. Technol.* **1992**, *26*, 376.
- [25] C. Nguyen-Trung, G. M. Begun, D. A. Palmer, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5280.
- [26] C. Madic, G. M. Begun, D. E. Hobart, R. L. Hahn, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1914.
- [27] T. W. Newton, D. E. Hobart, P. D. Palmer, *The Preparation and Stability of Pure Oxidation States of Neptunium, Plutonium, and Americium*, Los Alamos National Laboratory, **1986**, LA-UR-86-967.

5,5'-Bicalix[4]aren: Prototyp eines brückenlosen Doppelcalix[4]arens vom „Kopf-Kopf“-Typ**

Placido Neri,* Alessandra Bottino, Francesca Cunsolo,
Mario Piattelli und Enrico Gavuzzo

In den letzten zehn Jahren gelang die Synthese etlicher Doppel- und Mehrfachcalixarene,^[1] bei deren Wirt-Gast-Chemie Phänomene wie Allosterie und Kooperativität von großer Bedeutung sind.^[2] In diesen Verbindungen sind zwei (oder mehrere) Calixaren-Einheiten am „upper rim“ oder „lower rim“^[3, 4] über einen oder mehrere Spacer miteinander verbunden. Als Spacer wurden viele Strukturmotive verwendet, z.B. Alkyl-, Alkenyl- und Alkinylketten, Diester, Diamide, Metallocene, Ether und Polyether, Sulfide und Diimine.^[1, 2, 5] Soweit uns bekannt, wurde jedoch noch nicht über die direkte (brückenlose) Verknüpfung von Calixarenen berichtet.^[6] Wir beschreiben hier die Synthese, die Struktur im Kristall und Derivatisierungen des ersten Doppelcalixarens vom „Kopf-Kopf-Typ“^[7] mit direkter *para*-*para*-Verknüpfung, 5,5'-Bicalix[4]aren **2**.^[8]

Die Verknüpfung von zwei Calix[4]aren-Einheiten wurde durch die oxidative Kupplung zweier Moleküle *p*-H-Calix[4]aren **1**^[9a] erreicht unter Bedingungen ähnlich denen der klassischen Pummerer-Binaphtholsynthese^[10] (Schema 1). Dazu wurde in heißem CH₃CN gelöstes **1** mit FeCl₃·6H₂O versetzt und die dabei entstandene Suspension 4 h unter



Schema 1. Synthese von 5,5'-Bicalix[4]aren **2** durch oxidative Kupplung von *p*-H-Calix[4]aren **1**.

Rückfluß erhitzt. Nach der chromatographischen Reinigung des Rohprodukts wurde das Bicalix[4]aren **2** (10%) neben Calix[4]monochinon **3** (6%) erhalten.

Einen Hinweis darauf, daß **2** dimer vorliegt, lieferte ein Quasimolekülion bei *m/z* = 847 im Positivionen-Fast-atom-bombardment(FAB)-Massenspektrum. In Übereinstimmung hiermit enthält das ¹³C-NMR-Spektrum zwei Methylen-C-Signale, sechs Aryl-C(H)-Signale, drei Singulets für die C(OH)-Atome und vor allem ein Singulett bei δ = 135.3, das den quartären Kohlenstoffatomen der Verknüpfungsstelle in **2** zugeordnet wurde.

Beide Calixaren-Einheiten liegen wegen der stabilisierenden, cyclischen Wasserstoffbrückenbindungen in der *cone*-Konformation vor; dies ergibt sich aus den beiden breiten AX-Signalen der Methylenprotonen im ¹H-NMR-Spektrum.^[1] Die Konturen dieser Signale werden bei tiefer Temperatur schärfer, und aus der Koaleszenztemperatur wurde die Gibbs-Aktivierungsernergie für die *cone* \rightarrow *cone*-Umwandlung auf $\Delta G^\ddagger = 14$ kcal mol⁻¹ geschätzt. Dieser Wert ist dem des Monomers **1** sehr ähnlich.^[9b] Bezuglich der Biphenyl-Einheit kann von einer freien Rotation um die Ar-Ar-Bindung ausgegangen werden und von einer geringen Abweichung von der Coplanarität. Dies läßt eine *syn*- oder eine *anti*-Orientierung der Calix[4]aren-Einheiten zu (Abb. 1). Kraftfeld-Rechnungen (MM2 und MM3) ergaben sehr ähnliche Energiewerte der beiden Geometrien, wobei die für die *anti*-Form etwas niedriger lagen. Die *syn*- und *anti*-Formen von Bicalix[4]aren **2** sollten daher in Lösung im Gleichgewicht vorliegen (Abb. 1).

Den definitiven Beweis für die Struktur von **2** erhielten wir durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse.^[11] Im Kristall ähnelt die in Abbildung 2 gezeigte Molekülgestalt zwei durch die Ar-Ar-Bindung (1.50(1) Å) miteinander verbundenen Schalen, deren Hohlräume sich auf entgegengesetzten Seiten befinden. Die Schalenböden werden von je vier Hydroxy-

[*] Dr. P. Neri, Dr. A. Bottino, Dr. F. Cunsolo, Prof. Dr. M. Piattelli
Istituto per lo Studio delle Sostanze Naturali di Interesse Alimentare
e Chimico-Farmaceutico
Consiglio Nazionale delle Ricerche
Via del Santuario 110, I-95028 Valverde, CT (Italien)
Telefax: Int. + 95/7212141
E-mail: neri@issn.ct.cnr.it

Dr. E. Gavuzzo
Istituto di Strutturistica Chimica „G. Giacomello“
Consiglio Nazionale delle Ricerche
Area della Ricerca di Roma, Montelibretti, RM (Italien)

[**] Wir danken R. Rapisardi (ICTMP-CNR, Catania) für die FAB-MS-Messungen und Dr. G. Chessari (Universität Sheffield) für die Auswertung der NMR-Titrationen. Die oben genannten Institute sind dem Istituto Nazionale di Coordinamento per la Chimica dei Sistemi Biologici zugeordnet.