

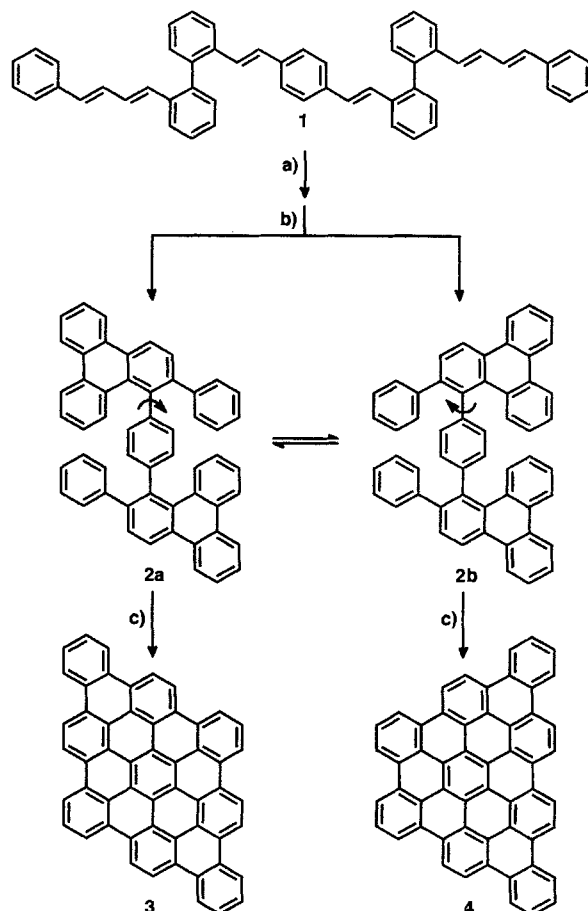
- [11] C. B. Khouw, C. B. Dartt, J. A. Labinger, M. E. Davis, *J. Catal.* **1994**, *149*, 195–205.
 [12] a) A. H. Hoveyda, D. A. Evans, G. C. Fu, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1307–1370; b) W. Adam, B. Nestler, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *49*, 611–614.
 [13] A. Corma, M. A. Camlor, P. Esteve, A. Martinez, J. Pérez-Pariente, *J. Catal.* **1994**, *145*, 151–158.
 [14] K. B. Sharpless, T. R. Verhoeven, *Aldrichimica Acta* **1979**, *12*, 63–74.
 [15] A. Thangaraj, S. Sivasanker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, 123–124.
 [16] T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5974–5976.
 [17] B. E. Rossiter, T. R. Verhoeven, K. B. Sharpless, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 4733–4736.

Polybenzoide C₅₄-Kohlenwasserstoffe – Synthese und Strukturcharakterisierung in geordneten monomolekularen Aufdampfschichten**

Markus Müller, Jörg Petersen, Rainer Strohmaier, Christian Günther, Norbert Karl und Klaus Müllen*

Für Grundlagenuntersuchungen zur Entwicklung molekular-elektronischer Bauelemente gewinnen organische Materialien in Form dünner, möglichst epitaktischer Schichten zunehmend an Bedeutung. Diese Schichten werden durch Aufdampfen auf wohlcharakterisierte Substratoberflächen unter hohem Vakuum bei Kontrolle der Aufdampfgeschwindigkeit, Substrattemperatur und Schichtdicke hergestellt. Dazu müssen die Verbindungen unzersetzt verdampfbar sein, für Anwendungen sollen sie aber einen verschwindend kleinen Dampfdruck bei Raumtemperatur haben. Darüber hinaus sollten Form und Symmetrie der Moleküle eine ebene, flächendeckende Anordnung zulassen^[1, 2]. Vor dem Hintergrund der Erzeugung von Adsorbatschichten aus Molekülen, die größeren Graphitausschnitten entsprechen, beschreiben wir hier die strukturbeweisende Synthese der ausgedehnten polybenzoiden C₅₄-Kohlenwasserstoffe **3** und **13** sowie die Untersuchung geordneter Adsorbatschichten von **3** durch Elektronenbeugungsanalyse und Rastertunnelmikroskopie (STM). Die Ermittlung der Form großer Moleküle durch höchstauflösende STM und durch spezielle Beugungsmethoden wird um so wichtiger, je mehr die Aussagekraft klassischer spektroskopischer Methoden mangels ausreichender Löslichkeit der Verbindungen eingeschränkt wird.

Polybenzoide Arene, die mindestens eine ausschließlich aus Elektronensextetten bestehende Kekulé-Schreibweise als mesomere Grenzstruktur ermöglichen^[3], sind – wie bereits beschrieben – durch eine Cycloadditions-Cyclodehydrierungs-Sequenz zugänglich (Schema 1)^[4]. Ausgehend von der En-Dien-Komponente **1** erhält man nach doppelter intramolekularer Diels-Alder-Cycloaddition und Dehydrierung das phenylenverbrückte Bistriphenylderivat **2**, das in den beiden Rotameren **2a** oder **2b** vorliegen kann. Somit läßt die beschriebene Synthesesequenz^[4] prinzipiell die beiden Isomere **3** und **4** als Cyclodehydrierungsprodukte zu.



Schema 1. a) 100 °C/Toluol; b) DDQ/140 °C/1,1,2,2-Tetrachlorethan; c) AlCl₃/CuCl₂/Raumtemperatur/Schwefelkohlenstoff.

Angesichts dieser Problematik entschieden wir uns für einen neuen Syntheseweg, der zugleich strukturbeweisend ist: Ersetzt man das zum Aufbau der En-Dien-Komponente **1** als zentraler Baustein notwendige 1,4-Di(2'-iod-*trans*-styryl)benzol^[4] durch 1,4-Dibrom-2,5-di-*trans*-styrylbenzol **8**, so erhält man durch doppelte Hetero-Aryl-Aryl-Kupplung mit **9** das *para*-Terphenylderivat **5**. Hiermit eröffnet sich eine neue Cycloadditions-Cyclodehydrierungs-Route (Schema 2), die im Gegensatz zum früher beschrittenen Weg (Schema 1) schon nach der doppelten intramolekularen [4 + 2]-Cycloaddition zu **6** keine Rotation der beiden äußeren Phenylringe der zentralen *para*-Terphenyleinheit mehr zuläßt. Folglich kann die Bildung eines vom Cyclodehydrierungsprodukt **3** verschiedenen Isomers ausgeschlossen werden.

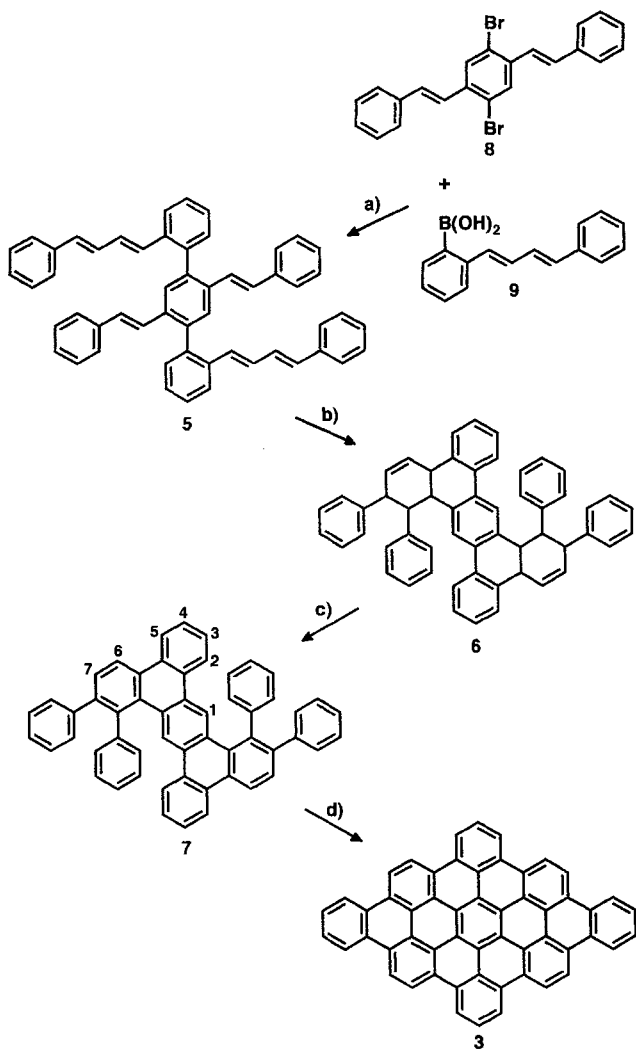
Das zur doppelten intramolekularen Diels-Alder-Reaktion befähigte *para*-Terphenylderivat **5** wird im Gegensatz zur Darstellung der En-Dien-Komponente **1** nicht durch Aryl-Aryl-Kupplung über Zinkate, sondern über Boronate nach der Methode von Suzuki synthetisiert^[5]. Hierbei wird das Distyrylbenzol **8** mit 2-(4-Phenyl-*trans,trans*-buta-1,3-dienyl)phenylboronsäure **9** in einer Ausbeute von 92 % zu **5** umgesetzt. Der Aufbau von **8** gelingt sehr einfach durch doppelte Wittig-Reaktion von Benzaldehyd mit α, α' -Bis(triphenylphosphonio)-2,5-dibrom-*para*-xyldibromid, die Darstellung der Boronsäure **9** verläuft über das bereits beschriebene 2'-Iod-1,4-diphenyl-*trans,trans*-buta-1,3-dien^[4] durch Lithiierung mit *n*-Butyllithium und anschließende Transmetallierung mit Borsäuretri-methylester.

Bei der Aryl-Aryl-Kupplung zu **5** nach Suzuki setzt selbst bei einer Reaktionsdauer von mehreren Tagen in einem bei ca. 100 °C

[*] Prof. Dr. K. Müllen, Dipl.-Chem. M. Müller
 Max-Planck-Institut für Polymerforschung
 Ackermannweg 10, D-55128 Mainz
 Telefax: Int. + 6131/379100

Dipl.-Phys. J. Petersen, Dipl.-Phys. R. Strohmaier
 1. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart
 Dipl.-Phys. C. Günther, Prof. Dr. N. Karl
 3. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (Projekt „Molekulare Elektronik“) und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Sonderforschungsbereich 329, „Physikalische und chemische Grundlagen der Molekularelektronik“) gefördert.



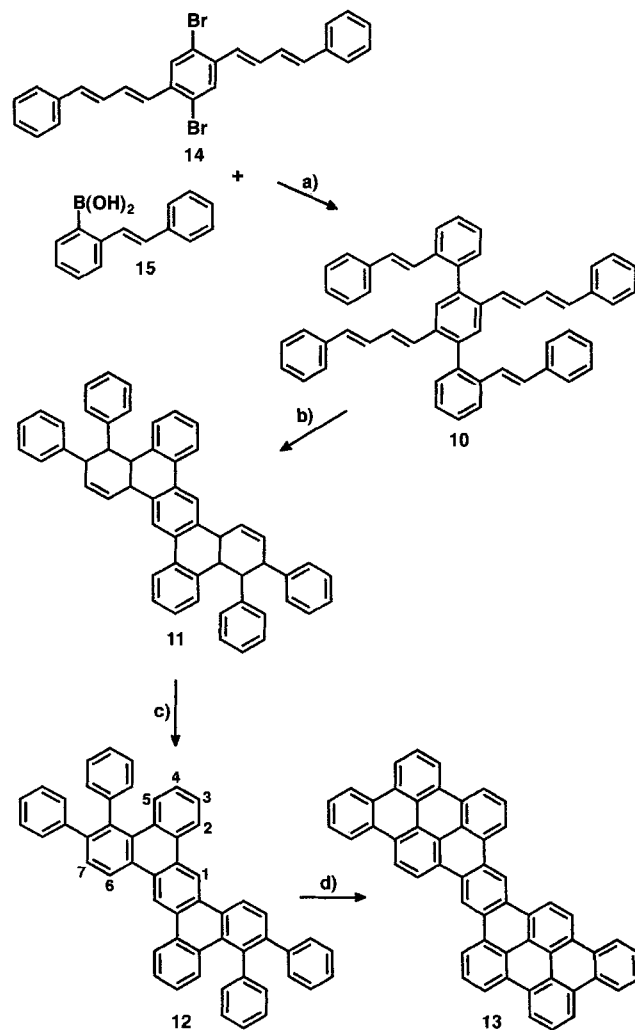
Schema 2. a) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(o)/Rückfluß/Toluol-Ethanol-Wasser-Gemisch (50:25:25 Vol.-%)/Lichtausschluß; b) 135 °C/1,1,2,2-Tetrachlorethan; c) DDQ/135 °C/1,1,2,2-Tetrachlorethan; d) $\text{AlCl}_3/\text{CuCl}_2$ /Raumtemperatur/Schwefelkohlenstoff. Für spektroskopische Daten siehe Tabelle 1.

siedendem Toluol-Ethanol-Wasser-Gemisch (50:25:25 Vol.-%) keine intramolekulare [4 + 2]-Cycloaddition ein; die doppelte intramolekulare Diels-Alder-Reaktion von **5** gelingt in $[\text{D}_2]1,1,2,2$ -Tetrachlorethan bei 135 °C innerhalb einer Stunde quantitativ (NMR-Kontrolle). Im präparativen Maßstab beträgt die Ausbeute für die doppelte [4 + 2]-Cycloaddition 98%; auf eine Trennung des bei dieser Reaktion aufgrund der Bildung von acht neuen Chiralitätszentren auftretenden Isomerengemisches **6** wird verzichtet. Statt dessen schließt sich eine Dehydrierung der durch die Cycloaddition gebildeten Cyclohexenstrukturen des Rohgemisches **6** mit 2,3-Dichlor-5,6-dicyan-1,4-benzochinon (DDQ) an, die bei allen Isomeren zum Tetraphenyltetrabenzoanthracenderivat **7** führt (Ausbeute 96%).

Die oxidative Cyclodehydrierung von **7** wird mit Kupferdichlorid und Aluminiumtrichlorid in Schwefelkohlenstoff bei Raumtemperatur durchgeführt (Ausbeute 99%). Durch Felddesorptions(FD)- und Laserdesorptions-Flugzeit(LD-TOF)-Massenspektrometrie kann die Abstraktion von zwölf Wasserstoffatomen nachgewiesen werden, was die Bildung von sechs neuen Aryl-Aryl-Bindungen unter vollständiger Planarisierung der vier Phenylsubstituenten von **7** in der Ebene des Tetrabenzoanthracengerüsts beweist. Allerdings kommt es hier im Gegensatz zur Cyclisierung von **2** ausschließlich zur Bildung des

polybenzoiden Arens Tribenzo[*hi,o,uv*]triphenylen[2,1,12,11-*bcdef*]ovalen **3**^[6] mit $D_{2h}(2/mmm)$ -Symmetrie.

Die Vielseitigkeit der hier vorgestellten Cycloadditions-Cyclodehydrierungs-Route zeigt sich darin, daß sich außer dem *para*-Terphenylderivat **5** auch die *para*-Terphenylverbindung **10** synthetisieren läßt, bei der gegenüber der *En*-Dien-Komponente **5** die Stellung der Styryl- und Phenylbutadienylsubstituenten vertauscht ist (Schema 3).



Schema 3. a) Tetrakis(triphenylphosphan)palladium(o)/Rückfluß/Toluol-Ethanol-Wasser-Gemisch (50:25:25 Vol.-%)/Lichtausschluß; b) 135 °C/1,1,2,2-Tetrachlorethan; c) DDQ/135 °C/1,1,2,2-Tetrachlorethan; d) $\text{AlCl}_3/\text{CuCl}_2$ /Raumtemperatur/Schwefelkohlenstoff. Für spektroskopische Daten siehe Tabelle 1.

Die Darstellung von **10** verläuft ebenfalls über eine doppelte Hetero-Aryl-Aryl-Kupplung nach Suzuki, wobei das 1,4-Dibrom-2,5-bis(4-phenyl-*trans,trans*-buta-1,3-dienyl)benzol **14** mit der *trans*-Stilben-2-boronsäure **15** umgesetzt wird. Der Aufbau des Dibrombenzols **14** gelingt analog der Synthese von **8** durch doppelte Wittig-Reaktion von *trans*-Zimtaldehyd mit α,α' -Bis(triphenylphosphonio)-2,5-dibrom-*para*-xyldibromid, die Darstellung der Stilbenboronsäure **15** verläuft entsprechend der Synthese von **9** aus 2-Iod-*trans*-stilben.

Das Rohprodukt **10** der Suzuki-Reaktion wird wegen seiner geringen Löslichkeit in gängigen Lösungsmitteln keiner Säulenchromatographie unterzogen, sondern von den anorganischen Rückständen des Palladiumkatalysators durch eine Soxhlet-Extraktion mit 1,1,2,2-Tetrachlorethan abgetrennt, während der

Tabelle 1. Physikalische und spektroskopische Daten von **3**, **5**, **7**, **10**, **12** und **13**.

3 : MS (FD, 8 kV): m/z (%): 670 (100) [M^+], 335 (21) [M^{2+}]; MS (LD-TOF): m/z (%): 670 (100) [M^+] (geeicht auf C_{60} und C_{70}); UV/Vis (an einem auf Quarzglas aufgedampften Film): λ_{max} = 202, 241, 285, 392, 486, 521 nm; Schmp. > 300 °C
5 : 1H -NMR (500 MHz, $[D_2]1,1,2,2$ -Tetrachlorethan, 30 °C): δ = 7.89 (d, $^3J(H,H)$ = 7.9 Hz, 2H; H6, H6', Terphenyl, außen), 7.65 (s, 2H; H3', H6', Terphenyl, zentral), 7.44–7.32 (m, 8H), 7.27–7.08 (m, 18H), 6.97 (d, $^3J(H,H)$ = 16.3 Hz, 2H; olefinisches AB-System), 6.93 (m, 2H; BC, olefinisches ABCD-System), 6.82 (d, $^3J(H,H)$ = 16.3 Hz, 2H; olefinisches AB-System), 6.77 (m, 2H; BC, olefinisches ABCD-System), 6.57 (d, $^3J(H,H)$ = 15.1 Hz, 2H; AD, olefinisches ABCD-System), 6.56 (d, $^3J(H,H)$ = 15.4 Hz, 2H; AD, olefinisches ABCD-System); MS (FD, 8 kV): m/z (%): 690 (100) [M^+]; Schmp. (Zers.) > 80 °C
7 : 1H -NMR (500 MHz, $[D_2]1,1,2,2$ -Tetrachlorethan, 130 °C): δ = 8.94 (s, 2H; H1, H1'), 8.58 (d, $^3J(H,H)$ = 8.5 Hz, 2H; H6, H6'), 8.47 (d, $^3J(H,H)$ = 7.9 Hz, 2H; H5, H5'), 7.63 (d, $^3J(H,H)$ = 8.4 Hz, 2H; H7, H7'), 7.51 (dd, $^3J(H,H)$ = 7.7 Hz, $^3J(H,H)$ = 7.2 Hz, 2H; H4, H4'), 7.34–7.28 (m, 8H; H3, H3', 4H <i>m</i> -Phenyl-1, 2H <i>p</i> -Phenyl-1), 7.24 (d, $^3J(H,H)$ = 7.2 Hz, 4H; 4H <i>o</i> -Phenyl-1), 7.17–7.13 (m, 8H; H2, H2', 4H <i>m</i> -Phenyl-2, 2H <i>p</i> -Phenyl-2), 6.99 (d, $^3J(H,H)$ = 7.5 Hz, 4H; 4H <i>o</i> -Phenyl-2); MS (FD, 8 kV): m/z (%): 682 (100) [M^+]; Schmp. > 300 °C
10 : (Rohgemisch) MS (FD, 8 kV): m/z (%): 690 (100) [M^+]
12 : 1H -NMR (500 MHz, $[D_2]1,1,2,2$ -Tetrachlorethan, 130 °C): δ = 9.79 (s, 2H; H1, H1'), 8.92 (d, $^3J(H,H)$ = 8.4 Hz, 2H; H6, H6'), 8.78 (d, $^3J(H,H)$ = 8.4 Hz, 2H; H2, H2'), 7.74 (d, $^3J(H,H)$ = 8.4 Hz, 2H; H7, H7'), 7.62 (d, $^3J(H,H)$ = 7.9 Hz, 2H; H5, H5'), 7.49 (dd, $^3J(H,H)$ = 8.3 Hz, $^3J(H,H)$ = 7.6 Hz, 2H; H3, H3'), 7.21–7.13 (m, 16H; 4H <i>o</i> -Phenyl-1, 4H <i>m</i> -Phenyl-1, 2H <i>p</i> -Phenyl-1, 4H <i>m</i> -Phenyl-2, 2H <i>p</i> -Phenyl-2), 7.08 (d, $^3J(H,H)$ = 7.9 Hz, 4H; 4H <i>o</i> -Phenyl-2), 7.01 (dd, $^3J(H,H)$ = 7.9 Hz, $^3J(H,H)$ = 7.6 Hz, 2H; H4, H4'); MS (FD, 8 kV): m/z (%): 682 (100) [M^+], 341 (16) [M^{2+}]; Schmp. > 300 °C
13 : MS (FD, 8 kV): m/z (%): 674 (100) [M^+]; MS (LD-TOF): m/z (%): 674 (100) [M^+] (geeicht auf C_{60} und C_{70}); Schmp. > 300 °C

zudem die doppelte intramolekulare [4 + 2]-Cycloaddition von **10** stattfindet. Das entstandene Isomerengemisch **11** wird ohne vorherige Reinigung wie das Isomerengemisch **6** mit DQQ dehydriert, wobei sich das Tetraphenyltetrabenzoanthracenderivat **12** bildet, das aus 1,1,2,2-Tetrachlorethan mehrmals umkristallisiert wird (Ausbeute über alle Reaktionen 53 %)^[7].

Bei der oxidativen Cyclodehydrierung von **12** mit Kupferdichlorid und Aluminiumtrichlorid (Ausbeute 98 %) können aufgrund der Stellung der vier Phenylsubstituenten lediglich acht Wasserstoffatome abstrahiert und somit nur vier neue Aryl-Aryl-Bindungen geknüpft werden, was sich LD-TOF-massenspektrometrisch nachweisen läßt. Wie schon bei der Synthese des Arens **3** wird auch im vorliegenden Fall durch die intramolekulare Diels-Alder-Reaktion die Rotation der äußeren Phenylringe der zentralen *para*-Terphenyleinheit von **10** nach dem ersten Cycloadditionsschritt verhindert. Deshalb läßt die Synthese ausschließlich die Bildung des polybenzoiden Kohlenwasserstoffes **13**, der $C_{2h}(2/m)$ -Symmetrie aufweist, zu.

Zur Strukturcharakterisierung von **3** und zur Herstellung dünner Schichten durch Aufdampfen im Vakuum wurde das Rohprodukt zunächst einer fraktionierenden Hochvakuumsublimation mit einem Temperaturstufenprogramm in einem Quarzglasrohr unterzogen. Bei 600 °C Verdampfungstemperatur fällt ein leuchtend oranges, feinkristallines (maximal $100 \times 10 \times 1 \mu m^3$) Material an, das bei Bestrahlung mit UV-Licht sehr intensiv orangefarbt fluoresziert.

Für Beugungsuntersuchungen mit niederenergetischen Elektronen (LEED) wurde ein monomolekular (ca. 3 Å) dicker Film von **3** auf eine frisch gespaltene und im Ultrahochvakuum (UHV) ca. 5 min bei 450 °C ausgeheizte (0001)-Fläche eines Einkristalls des Schichtchalkogenids MoS_2 (Molybdänglanz) unter Schwingquarz-Schichtdickenkontrolle aufgedampft (20 Å h^{-1}). Erst bei sehr kleinen Elektronenenergien im Bereich 10 eV ergaben sich brauchbare Elektronenbeugungsbilder mit den sehr kleinen reziproken Gittervektoren 0.071(3) und 0.105(3) Å⁻¹. Unter Einbeziehung ihrer Richtungen und Beachtung der von der Substratsymmetrie induzierten Vervielfachung mit Domä-

nenbildung ergab sich im direkten Raum die sehr große Elementarmasche mit $a = 14.2(5) \text{ Å}$, $b = 14.2(5) \text{ Å}$, $\gamma = 84.9(1.4)^\circ$ und einer Fläche von 201 Å^2 . Das Erscheinen diskreter Beugungsreflexe läßt ein wohlgeordnetes Aufwachsen von **3** auf das MoS_2 -Substrat erkennen. Die große Zelle mit einer Fläche, die dem van-der-Waals-Flächenbedarf eines Moleküls **3** gut entspricht, deutet auf eine flache Lage in dichtester Packung ($Z = 1$) hin (vgl. Lit.^[8]). Durch In-situ-Thermodesorptionsspektroskopie mit massenspektrometrischem Nachweis wurde bestätigt, daß die Masse der aus dem monomolekular dicken Film abheizbaren Moleküle mit 670 u tatsächlich der von $C_{54}H_{22}$ entspricht.

Zur direkten Untersuchung der Molekülstruktur durch Rastertunnelmikroskopie (STM) (vgl. Lit.^[21]) wurde eine entsprechend hergestellte Probe aus dem UHV ausgeschleust und an Luft abgerastert. Dabei konnte in den STM-Bildern klar die Rautenform des Moleküls in der erwarteten Größe nachgewiesen werden (Abb. 1). Auch hier liegen die Moleküle flach auf

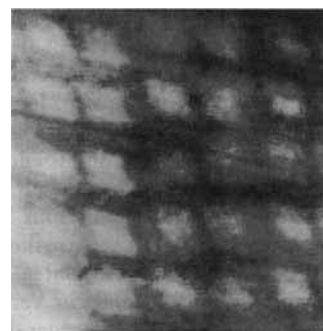


Abb. 1. Rastertunnelmikroskopische Aufnahme einer nominell 3 Å dicken Aufdampfschicht von **3** auf einer (0001)-Fläche eines MoS_2 -Einkristalls im Höhenkonstanzbetrieb (Spannung: +1.8 V an der Probe; Tunnelstrom: 90 pA; Bildbereich: $100 \text{ Å} \times 100 \text{ Å}$). Man sieht eine regelmäßige Anordnung rautenförmiger Moleküle.

der Substratoberfläche. Allerdings sind die in dem Bildausschnitt wiedergegebenen Molekülabstände etwas größer, als es der aus den LEED-Aufnahmen erhaltenen dichten Molekülpäckung entspricht. Es ist zu berücksichtigen, daß das LEED-Bild die dominante Packung in einem großen Flächenbereich (ca. 1 mm^2) wiedergibt, während das STM-Bild nur Aussagen über lokal sehr begrenzte Bereiche macht. Auch aus STM-Untersuchungen anderer Systeme ist bekannt, daß die Konkurrenz intermolekularer Wechselwirkungen (mit dem Bestreben zur dichtesten Packung) und stark ordnender lokaler Wechselwirkung mit dem Substrat zu mehr als einer Struktur Anlaß geben kann^[9].

Es ist gelungen, mit **3** eine Verbindung zu synthetisieren, deren große aromatische Moleküle dank einer bemerkenswerten thermischen Stabilität, einer großen Fluoreszenzausbeute und einer hohen, eine dichte Flächendeckung ermöglichenden Symmetrie ein besonders aussichtsreiches Modellsystem für weitere Untersuchungen zur Entwicklung einer Molekularelektronik mit ultradünnen organischen Epitaxieschichten zu werden versprechen.

Eingegangen am 23. November 1995 [Z 8584]

Stichworte: Cycloadditionen · Cyclodehydrierungen · Graphitausschnitte · Polycyclen · Rastertunnelmikroskopie

- [1] U. Zimmermann, N. Karl, *Surf. Sci.* **1992**, 268, 296–306.
- [2] C. Ludwig, B. Gompf, W. Glatz, J. Petersen, W. Eisenmenger, M. Möbus, U. Zimmermann, N. Karl, *Z. Phys. B* **1992**, 86, 397–404.
- [3] E. Clar, *The Aromatic Sextet*, Wiley, London, 1972.
- [4] M. Müller, H. Mauermann-Düll, M. Wagner, V. Enkelmann, K. Müllen, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1751–1754; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1583–1586.
- [5] N. Miyaura, T. Yanagi, A. Suzuki, *Synth. Commun.* **1981**, 11, 513–519; A. Suzuki, *Acc. Chem. Res.* **1982**, 15, 178–184.
- [6] J. R. Dias, *J. Chem. Inf. Comput. Sci.* **1993**, 33, 117–127; *Handbook of Polycyclic Hydrocarbons – Part A: Benzenoid Hydrocarbons*, Elsevier, Amsterdam, 1987.

- [7] Die bisher erwähnten Zwischenprodukte wurden lediglich massenspektrometrisch charakterisiert. Deshalb wurde auf dieser Stufe der Syntheseroute eine umfangreiche NMR-spektroskopische Untersuchung (^1H -, ^{13}C -, ^1H -, ^1H -COSY, ^1H -, ^1H -NOESY) von **12** vorgenommen, wobei trotz gleicher Anzahl der Signalgruppen wie bei der analogen Verbindung **7** im ^1H -NMR-Spektrum ein deutlicher Unterschied in der chemischen Verschiebung vergleichbarer Signalgruppen von **7** und **12** auftritt.
- [8] R. Strohmaier, C. Ludwig, J. Petersen, B. Gompf, W. Eisenmenger, *Surf. Sci.* **1994**, *318*, L1181–L1185.
- [9] C. Ludwig, R. Strohmaier, J. Petersen, B. Gompf, W. Eisenmenger, *J. Vac. Sci. Technol.* **1994**, *B12*, 1963.

Das „nackte“ Uranyl(2+)–Kation UO_2^{2+}

Hans H. Cornehl, Christoph Heinemann,
Joaquim Marçalo, António Pires de Matos* und
Helmut Schwarz*

Professor Hubert Schmidbaur zum 60. Geburtstag gewidmet

Seit Beginn der schicksalhaften Entwicklung der Kerntechnik in den vierziger Jahren findet das Element Uran nicht nur unter Wissenschaftlern außerordentliche Beachtung. Die lineare Uranyleinheit UO_2^{2+} ist das Leitmotiv der Koordinationschemie dieses Elements, und folglich wurden vielfältige experimentelle^[1] wie auch theoretische^[2] Untersuchungen an UO_2^{2+} und verwandten Molekülen^[3] im Hinblick auf deren strukturelle, elektronische und spektroskopische Eigenschaften durchgeführt. Trotz zahlreicher Daten, die über UO_2^{2+} -Ionen in Lösung und im festen Zustand zur Verfügung stehen, sind jedoch nach unserem Wissen bisher weder die Existenz noch die grundlegenden thermochemischen Daten der isolierten, d. h. von Gegenionen und Umgebungseinflüssen freien UO_2^{2+} -Ionen beschrieben. Die bekannten Standardbildungsenthalpien^[4] von UO_x^{y+} , $x = 0-2$, $y = 1, 2$, sind in Tabelle 1 zusammengefaßt^[5]. Wir untersuchen die Gasphasenchemie^[6] von f-Elementen und berich-

Tabelle 1. ΔH_f° -Werte [kcal mol⁻¹] von UO_x^{y+} .

	U^{y+}	UO^{y+}	UO_2^{y+}	Lit.
$y = 0$	127	6 ± 2	-111 ± 1	[4a]
$y = 1$	270	135	14	[4a]
$y = 2$	544 ± 12	–	–	[4b]

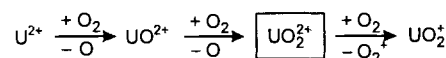
ten hier über die erste experimentelle Beobachtung sowie die thermochemische Charakterisierung des „nackten“ Uranyl(2+)–Kations UO_2^{2+} mit zwei massenspektrometrischen Methoden. Außerdem stellen wir die Ergebnisse von ab-initio-Rechnungen zu einfach und doppelt positiv geladenem Urandioxid vor, welche die abgeleiteten thermochemischen Daten

[*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dipl.-Chem. H. H. Cornehl, Dr. C. Heinemann
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin
Telefax: Int. + 30/314 21102
E-mail: schw0531@rzsp5.chem.tu-berlin.de
Dr. A. Pires de Matos, Dr. J. Marçalo
Instituto Tecnológico e Nuclear
Departamento de Química
Estrada Nacional 10, P-2686 Sacavém Codex (Portugal)
Telefax: Int. + 1/994 1455
E-mail: pmatos@dms01.inet.pt

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für Bildung und Forschung (Deutsch-portugiesische Kooperation in Wissenschaft und Technik, Projekt-Nr. X182.6), von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Schwerpunktprogramm „Relativistische Effekte“), vom Fonds der Chemischen Industrie, von der Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica und von der European Science Foundation (REHE program) gefördert.

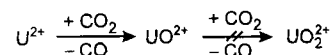
bestätigen und die den Dioxiden zugrundeliegenden elektronischen Strukturen aufdecken.

Im ersten Experiment wurde UO_2^{2+} bei thermischer Energie durch Ionen-Molekül-Reaktionen Laser-generierter, doppelt positiv geladener Uranionen mit einer Reihe von Sauerstoffdonoren in einem Fourier-Transform-Ionen-Cyclotron-Resonanz (FTICR)-Massenspektrometer erzeugt. So entsteht UO_2^{2+} aus der Reaktion von U^{2+} mit molekularem Sauerstoff in einem zweistufigen Prozeß (Schema 1). Während die primäre Bildung von UO^{2+} aus U^{2+}/O_2 bei Kollisionsrate erfolgt ($k_{\text{beob}} = k_{\text{ADO}}$,



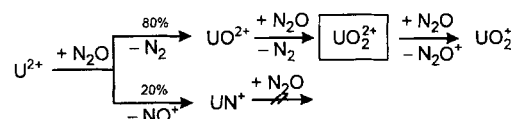
Schema 1.

der aus der gemittelten Dipolorientierungstheorie^[7] berechneten Kollisionsrate), ist die Sekundärreaktion von UO^{2+} mit O_2 , welche UO_2^{2+} liefert, um mehr als eine Größenordnung langsamer ($k_{\text{beob}} = 4\% k_{\text{ADO}}$). In einem dritten Schritt überträgt das so gebildete UO_2^{2+} ein Elektron auf O_2 , und es entstehen einfach geladenes Urandioxid und O_2^+ als Endprodukte ($k_{\text{beob}} = 35\% k_{\text{ADO}}$).



Schema 2.

U^{2+} kann auch mit Kohlendioxid (Schema 2) oder Distickstoffdioxid (Schema 3) oxidiert werden. Im Falle von CO_2 endet die Oxidation bereits beim diatomaren UO^{2+} , in der $\text{U}^{2+}/\text{N}_2\text{O}$ -Reaktionsmischung hingegen verlaufen sowohl der primäre als



Schema 3.

auch der sekundäre Reaktionsschritt mit Kollisionsrate, allerdings ist der Elektronentransfer auf UO_2^{2+} deutlich langsamer ($k_{\text{obs}} = 3\% k_{\text{ADO}}$). Außerdem werden neben UO_2^{2+} in der $\text{U}^{2+}/\text{N}_2\text{O}$ -Reaktion auch die einfach geladenen Kationen UN^+ ^[3d, 8] und NO^+ gebildet, was in Übereinstimmung mit der niedrigeren Ionisierungsenergie (IE) von NO (IE = 9.3 eV) verglichen mit der von N_2 (IE = 15.1 eV) ist, welches im Zuge der Oxidation als Neutralteilchen abgespalten wird.

Aus den zuvor beschriebenen Reaktionen kann ein Intervall für $\Delta H_f^\circ(\text{UO}_2^{2+})$ bestimmt werden, da unter den gewählten experimentellen Bedingungen nur exotherme oder thermoneutrale Reaktionen ablaufen. Die $\text{U}^{2+}/\text{CO}_2$ -Reaktion liefert die Untergrenze für die Bindungsdissoziationsenergie (BDE) von UO^{2+} zu 127 kcal mol⁻¹, die ihrerseits $\Delta H_f^\circ(\text{UO}^{2+}) < 489$ kcal mol⁻¹ liefert. Aus der Bildung von UO_2^{2+} aus $\text{UO}^{2+}/\text{O}_2$ folgt BDE($\text{OU}^{2+}-\text{O}$) > 119 kcal mol⁻¹, also $\Delta H_f^\circ(\text{UO}_2^{2+}) < 430$ kcal mol⁻¹. Schließlich liefert die Beobachtung eines Ladungstransfers zwischen N_2O und UO_2^{2+} noch die Untergrenze $\Delta H_f^\circ(\text{UO}_2^{2+}) > 311$ kcal mol⁻¹, und es ergibt sich $\Delta H_f^\circ(\text{UO}_2^{2+}) = 371 \pm 60$ kcal mol⁻¹, das einer zweiten Ionisierungsenergie für Urandioxid von 15.4 ± 2.6 eV entspricht. Aus den so erhaltenen thermischen Daten läßt sich unmittelbar folgende Schlußfolgerung ziehen: Sowohl UO^{2+} als auch UO_2^{2+} sind thermodynamisch stabile Dikationen, d. h. die molekularen Dikationen liegen energetisch unterhalb der niedrigsten Dissoziationskanäle (für UO^{2+} : $\Delta H_f^\circ(\text{U}^{2+}) + \Delta H_f^\circ(\text{O}) = 604 \pm 12$ kcal mol⁻¹; für UO_2^{2+} : $\Delta H_f^\circ(\text{UO}^+) + \Delta H_f^\circ(\text{O}^+) = 509$ kcal mol⁻¹, $\Delta H_f^\circ(\text{UO}_2^{2+}) + \Delta H_f^\circ(\text{O}) < 549$ kcal mol⁻¹). Mit anderen Worten: Ein metastabiler Zerfall der doppelt geladenen Ionen in einfach geladene Fragmente über eine „Coulomb-Explosion“^[9] kann nicht aus dem Grundzustand heraus stattfinden.