

- [11] HOMO-Energien wurden mit der semiempirischen PM3-Methode (MOPAC Version 6.00) unter Verwendung der Subroutine ENPART berechnet. Eine optimierte Struktur wurde mit der Subroutine PULAY erhalten. Die Rechnungen wurden auf einem Fujitsu-VP2200-Supercomputer durchgeführt.
- [12] E. Tsuchida, K. Yamamoto, H. Nishide, S. Yoshida, M. Jikei, *Macromolecules* **1990**, *23*, 2101.
- [13] In Schwefel- ($pK_s = -11.9$) und Methansulfonsäure ($pK_s = -8.2$) lief die Reaktion nicht ab.
- [14] Es ist bekannt, daß das Dimethylphenylsulfoniumion bevorzugt in *meta*-Position nitriert wird: a) H. M. Gilow, G. L. Walker, *J. Org. Chem.* **1967**, *32*, 2580; b) H. M. Gilow, M. De Shazo, W. C. Van Cheave, *ibid.* **1971**, *36*, 1745.
- [15] G. Leandri, A. Mangini, R. Posserini, *J. Chem. Soc.* **1952**, 1386.

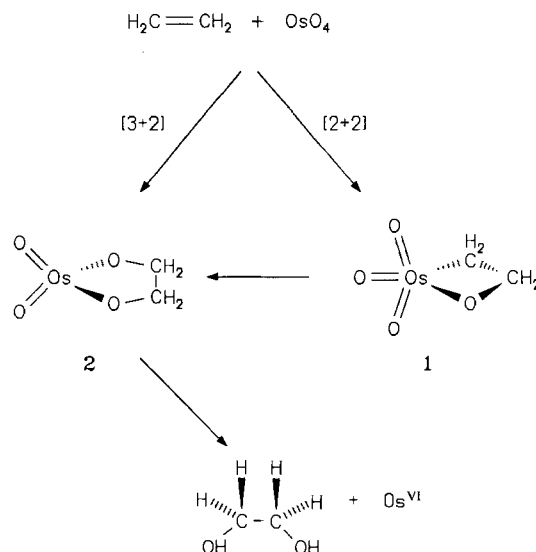
Theoretische Untersuchungen schließen eine [2 + 2]-Addition als einleitenden Schritt der Osmiumtetroxid-katalysierten Dihydroxylierung von Alkenen aus**

Ulrich Pidun, Christian Boehme und Gernot Frenking*

Die Addition von OsO_4 an Alkene unter Bildung von *cis*-Diolelen gehört zu den in den letzten Jahren am intensivsten untersuchten stereoselektiven Reaktionen. Mit der Entwicklung einer katalytischen Variante unter Verwendung von Cinchona-(China)-Alkaloiden als Liganden ist es Sharpless et al. gelungen, die OsO_4 -katalysierte Dihydroxylierung als eine wichtige Methode zur enantioselektiven Funktionalisierung von Alkenen zu etablieren^[1]. Die Übertragung der stereochemischen Information vom chiralen Liganden auf das Substrat erklärten sie mit einem zweistufigen Mechanismus für die Additionsreaktion, während ursprünglich von Criegee et al. eine konzertierte [3 + 2]-Addition vorgeschlagen worden war^[2]. Sharpless et al. nahmen als einleitenden Schritt der Reaktionsfolge eine [2 + 2]-Addition unter Bildung des Oxametalletans **1** an; dieses sollte anschließend zum cyclischen Ester **2** umlagern (Schema 1)^[3]. Die Aktivierungsbarriere für die Umlagerung **1** → **2** muß dabei sehr niedrig sein, weil Zwischenstufen der Struktur **1** experimentell nie nachgewiesen werden konnten, während Basenaddukte von **2** wohlbekannt sind^[4].

Starke Unterstützung erfuhr der Vorschlag eines zweistufigen Mechanismus der Osmylierung durch kinetische Studien, die einen nichtlinearen Zusammenhang zwischen der Temperatur und der Enantioselektivität der Reaktion aufzeigten^[5a]. Kürzlich wurden kinetische Untersuchungen zur Addition von OsO_4 an Alkene sowohl in Gegenwart als auch bei Abwesenheit einer Base (Pyridin) durchgeführt^[5b]. Die Eyring-Diagramme wiesen in allen Fällen zwei lineare Regionen auf, d. h. daß sogar die basenfreie Osmylierung einem zweistufigen Mechanismus zu folgen scheint.

In einer früheren theoretischen Untersuchung auf dem QCISD(T)//HF-Niveau unter Verwendung eines Pseudopotentials für Os konnten wir zeigen, daß die postulierte Zwischen-



Schema 1. Von Sharpless et al. vorgeschlagener Verlauf der *cis*-Dihydroxylierung von Alkenen mit OsO_4 .

stufe **1** und das bisher nicht nachgewiesene Basenaddukt $\mathbf{1} \cdot \text{NH}_3$ tatsächlich Minima auf den Potentialhyperflächen entsprechen^[6]. Für das Oxametalletan **1** wurde eine um $30.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ höhere Energie berechnet als für den Osmatester **2**. Die Bildung von **1** aus Ethylen und Osmiumtetroxid ergab sich als endothermer Prozeß mit einer Reaktionsenergie von $+18.3 \text{ kcal mol}^{-1}$, während die Bildung von **2** mit $-12.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ als exotherm berechnet wurde^[6]. Die Aktivierungsbarrieren für die beiden Reaktionen und für die Umlagerung **1** → **2** haben wir damals allerdings nicht angegeben. Nun präsentieren wir die berechneten Übergangszustände für die [2 + 2]- und die [3 + 2]-Addition von OsO_4 an C_2H_4 sowie für die Umlagerung **1** → **2** unter Verwendung von Dichtefunktional(DFT)-Methoden^[7] in Kombination mit einem relativistischen Pseudopotential (effective core potential, ECP) für Osmium^[8]. Außerdem stellen wir die entsprechenden Übergangszustände für die basenkatalysierte Reaktion vor, wobei wir $[\text{OsO}_4(\text{NH}_3)]$ als Modellverbindung gewählt haben. Die Reaktionsenergien und Aktivierungsbarrieren für die basenfreie Reaktion wurden auf dem CCSD(T)-Niveau^[9] unter Verwendung der DFT-optimierten Geometrien berechnet. Die Übergangszustände wurden mit Hilfe von Intrinsic-reaction-coordinate(IRC)-Rechnungen weitergehend charakterisiert. Die NH_3 -komplexierten Strukturen wurden lediglich auf dem DFT-Niveau untersucht^[10].

Abbildung 1 zeigt die berechneten Strukturen der Zwischenstufen und Übergangszustände, die auf dem B3LYP-Niveau mit dem Basissatz II erhalten wurden^[10]. Der berechnete Os-O-Abstand im freien OsO_4 (1.716 \AA) stimmt hervorragend mit dem experimentellen Wert von 1.711 \AA ^[11] überein. Auch die berechnete Geometrie des Komplexes $\mathbf{2} \cdot \text{NH}_3$ stimmt gut mit röntgenographisch ermittelten Daten vergleichbarer China-Alkaloid-Komplexe von Os^{VI} ^[12] überein: Die Os-N-Abstände in diesen Komplexen betragen $2.243(5)$ bzw. $2.27(2) \text{ \AA}$, während der theoretische Wert 2.264 \AA ist.

In Abbildung 2 ist das berechnete Reaktionsprofil der basenfreien Reaktion dargestellt. Die theoretische Reaktionsenergie auf dem CCSD(T)/II//B3LYP/II-Niveau für die Reaktion von C_2H_4 mit OsO_4 zu **1** beträgt $+11.1 \text{ kcal mol}^{-1}$, während die Bildung von **2** mit $-21.2 \text{ kcal mol}^{-1}$ exotherm verläuft. Die [2 + 2]- und [3 + 2]-Reaktionen resultieren also thermodyna-

[*] Prof. Dr. G. Frenking, Dipl.-Chem. U. Pidun, Dipl.-Chem. C. Boehme
Fachbereich Chemie der Universität
Hans-Meerwein-Straße, D-35032 Marburg
Telefax: Int. + 6421/282189
E-mail: frenking@ps1515.chemie.uni-marburg.de

[**] Theoretische Untersuchungen metallorganischer Verbindungen, 24. Mitteilung. Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (SFB 260, Graduiertenkolleg Metallorganische Chemie) und den Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Wir danken Dr. P.-O. Norrby für hilfreiche Anmerkungen. – 23. Mitteilung: S. Dapprich, G. Frenking, *Organometallics* **1996**, *15*, 4547.

misch als etwas günstiger als in unserer vorangegangenen Studie^[6], was sich auf die unterschiedlichen theoretischen Methoden zurückführen läßt. Der Energieunterschied zwischen **1** und **2** ($32.3 \text{ kcal mol}^{-1}$) stimmt aber gut mit dem früher erhaltenen Wert ($30.5 \text{ kcal mol}^{-1}$) überein.

Das wichtigste Ergebnis unserer hier vorgestellten Untersuchung sind die Aktivierungsbarrieren der Reaktionen. Abbildung 2 zeigt, daß die Aktivierungsschwelle für die [2+2]-Addition, die zu **1** führt, auf dem CCSD(T)/II-Niveau sehr hoch ist ($44.7 \text{ kcal mol}^{-1}$). Im Gegensatz dazu ist die Aktivierungsbarriere für die [3+2]-Addition sehr niedrig ($9.6 \text{ kcal mol}^{-1}$). Dieser Energieunterschied ändert sich kaum, wenn Nullpunkt

schwingungsenergie-Korrekturen berücksichtigt werden (Werte in Klammern). Die Energien auf dem B3LYP-Niveau (kursive Werte) ergeben im wesentlichen das gleiche Reaktionsprofil wie die CCSD(T)-Werte. Der drastische Unterschied zwischen den Aktivierungsenergien der beiden denkbaren Reaktionswege widerspricht der Vorstellung, daß beide Mechanismen im Reaktionsablauf eine Rolle spielen und daß eine temperaturabhängige Dominanz des einen Mechanismus über den anderen auftritt^[5b]. Ein solches Szenario erforderte wesentlich ähnliche Aktivierungsenergien.

Für die Umlagerung **1** → **2** ergaben die Rechnungen zwei verschiedene Übergangszustände, **TS3a** und **TS3b**. **TS3a** gehört

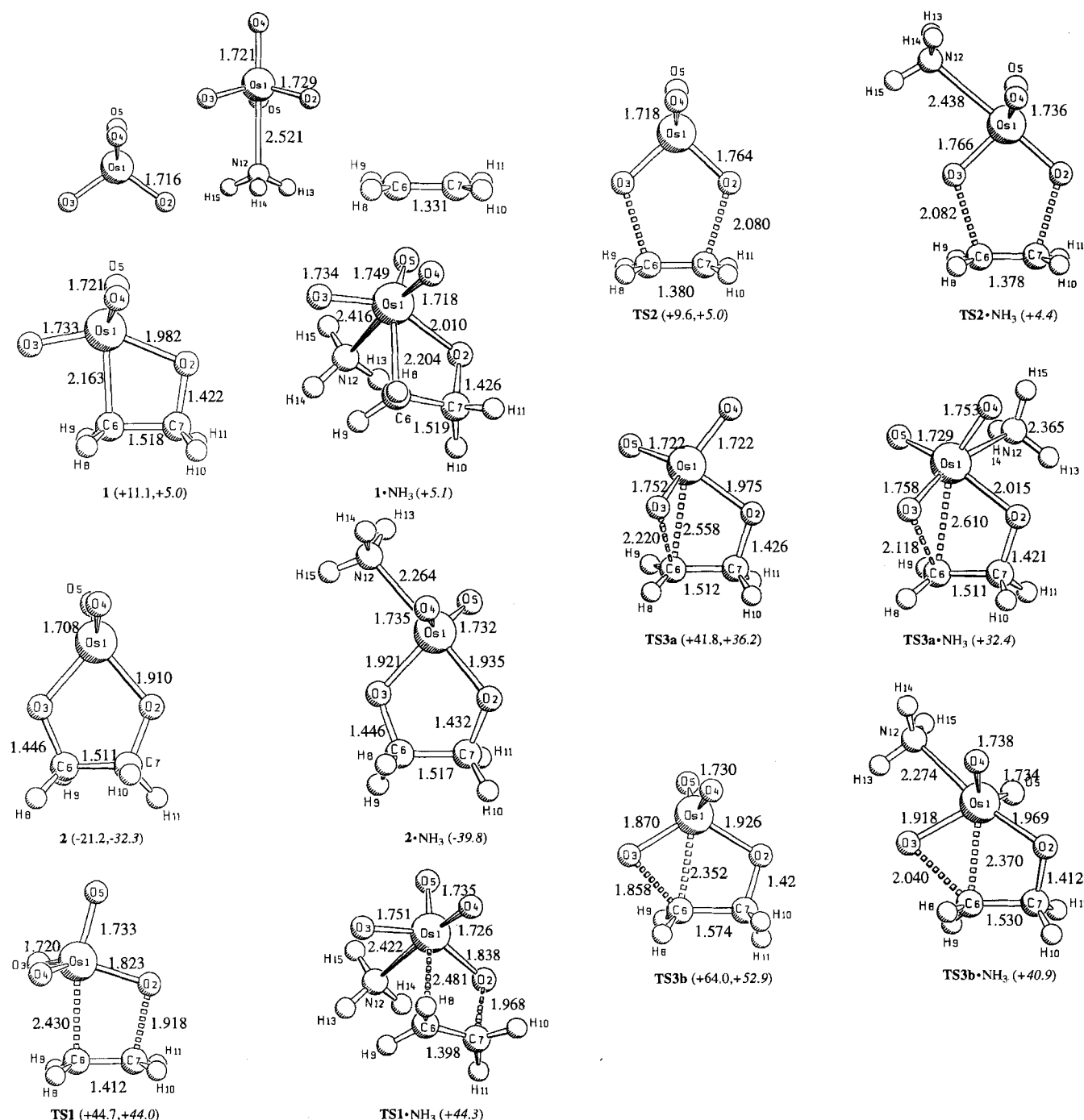


Abb. 1. Optimierte Geometrien der Energieminimumsstrukturen und Übergangszustände der OsO_4 -katalysierten Dihydroxylierung von Ethylen auf dem B3LYP/II-Niveau. Abstände in Å, relative Energien in kcal mol^{-1} bezogen auf die Ausgangsverbindungen ($\text{OsO}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$ oder $[\text{OsO}_4(\text{NH}_3)] + \text{C}_2\text{H}_4$) auf dem CCSD(T)/II-Niveau (steil); kursive Werte sind die entsprechenden Energien auf dem B3LYP/II-Niveau.

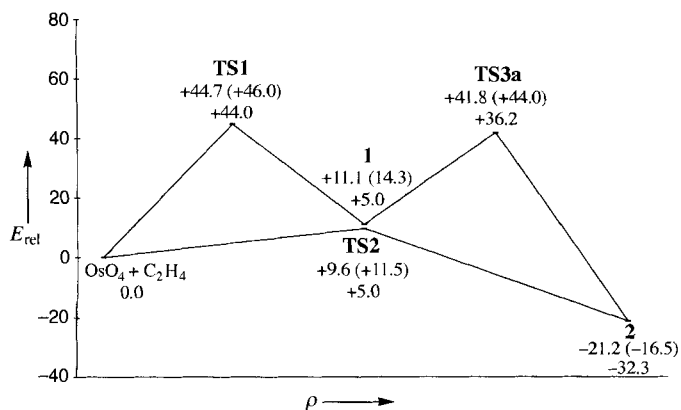


Abb. 2. Berechnetes Reaktionsprofil der Addition von OsO_4 an Ethylen auf dem CCSD(T)/B3LYP-Niveau unter Verwendung der in Lit. [10] angegebenen Basissätze. ρ = Reaktionskoordinate, E_{rel} = relative Energie in kcal mol^{-1} . Werte in Klammern sind um die Nullpunktschwingungsenergie korrigiert, kursive Werte beziehen sich auf Rechnungen auf dem B3LYP-Niveau.

zur Reaktionskoordinate einer Bindungsknüpfung zwischen C6 und dem nicht in der Molekülebene liegenden Sauerstoffatom, während **TS3b** den Übergangszustand einer Bindungsbildung zwischen C6 und dem Sauerstoffatom der Molekülebene darstellt (siehe Abb. 1). **TS3a** liegt energetisch deutlich unterhalb von **TS3b**. Dennoch ist selbst die durch **TS3a** gegebene Aktivierungsschwelle für die Umlagerung $1 \rightarrow 2$ mit $41.8 \text{ kcal mol}^{-1}$ sehr hoch, vor allem wenn man sie mit der Barriere für die $[3+2]$ -Addition von nur $9.6 \text{ kcal mol}^{-1}$ vergleicht. Damit schließen die in Abbildung 2 dargestellten berechneten Aktivierungsenergien, zumindest im Fall der basenfreien Addition von OsO_4 an Ethylen, klar aus, daß die schrittweise Reaktion über ein Oxaosmetan mit der direkten $[3+2]$ -Addition konkurrieren kann.

Ändert sich das Reaktionsprofil der Osmylierung entscheidend, wenn man von der basenfreien Reaktion zur Reaktion in Gegenwart einer Base übergeht? Die klare Antwort ist: Nein! Abbildung 1 zeigt die optimierten Strukturen der Übergangszustände **TS1**· NH_3 für die $[2+2]$ -Addition sowie **TS2**· NH_3 für die $[3+2]$ -Addition von $[\text{OsO}_4(\text{NH}_3)]$ an C_2H_4 . Die Aktivierungsschwelle für die $[3+2]$ -Addition ist in Gegenwart von NH_3 etwas niedriger ($4.4 \text{ kcal mol}^{-1}$ auf dem B3LYP/II-Niveau) als im basenfreien Fall ($5.0 \text{ kcal mol}^{-1}$). Dieses Ergebnis stimmt mit der beobachteten Beschleunigung der Osmylierung durch Zugabe einer Base überein. Die Aktivierungsbarriere für die $[2+2]$ -Addition bleibt auch in Gegenwart von NH_3 deutlich höher als die Barriere für die $[3+2]$ -Addition. Der Übergangszustand **TS1**· NH_3 liegt energetisch $44.3 \text{ kcal mol}^{-1}$ (B3LYP/II) über den Edukten und $39.9 \text{ kcal mol}^{-1}$ über **TS2**· NH_3 . Die berechneten Strukturen der Übergangszustände **TS1**· NH_3 und **TS2**· NH_3 sind den Strukturen der basenfreien Übergangszustände **TS1** bzw. **TS2** sehr ähnlich. Das gleiche gilt für die Übergangszustände der Umlagerung $1 \cdot \text{NH}_3 \rightarrow 2 \cdot \text{NH}_3$, **TS3a**· NH_3 und **TS3b**· NH_3 , wenn man sie mit den Übergangszuständen **TS3a** bzw. **TS3b** vergleicht (siehe Abb. 1). Die Aktivierungsschwelle für die Umlagerung $1 \rightarrow 2$ ist in Gegenwart von NH_3 etwas niedriger als ohne Base, sie bleibt aber dennoch sehr hoch. Es zeigt sich also, daß das Reaktionsprofil der Osmylierung durch den Zusatz einer Base nicht signifikant beeinflusst wird. Während sich die Absolutwerte der berechneten Aktivierungsbarrieren in Abhängigkeit vom theoretischen Niveau ändern können, ist es sehr unwahrscheinlich, daß eine bedeutsame Änderung der relativen Barrieren für die konzertierte und die schrittweise Reaktion auftritt^[13].

Um sicherzustellen, daß die optimierten Übergangszustände tatsächlich zu den diskutierten Reaktionen gehören, haben wir ausgehend von den Übergangszuständen **TS1**, **TS2**, **TS3a** und **TS3b** (Abb. 1) intrinsische Reaktionskoordinaten^[14] berechnet. Die Ergebnisse dieser Rechnungen bestätigen, daß es sich bei **TS1** und **TS2** um die Übergangszustände der $[2+2]$ - bzw. $[3+2]$ -Addition handelt und daß **TS3a** und **TS3b** Übergangszustände für die Umlagerung $1 \rightarrow 2$ sind. Die hohen Barrieren für die $[2+2]$ -Addition und die Umlagerung $1 \rightarrow 2$ legen die Vermutung nahe, daß es sich hierbei um symmetrieverbotene Prozesse handelt, während die $[3+2]$ -Addition symmetriee erlaubt ist. In einer Grenzorbtalstudie der möglichen Reaktionsmechanismen präsentierten Jørgensen und Hoffmann Argumente für eine leichte Begünstigung der $[3+2]$ - gegenüber der $[2+2]$ -Addition, ohne aber eine klare Bevorzugung des konzertierten gegenüber dem schrittweisen Mechanismus nachweisen zu können^[15]. Die hier vorgelegten quantitativen Ergebnisse machen deutlich, daß der Unterschied in den Aktivierungsbarrieren viel größer ist, als anhand qualitativer Orbitaldiagramme anzunehmen war. In diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, daß beim Übergang von **TS1** zu **1** eine Rotation des OsO_3 -Fragments um die Os-O2-Achse auftritt (vgl. Abb. 1): In **TS1** steht ein Sauerstoffatom *trans* zur sich bildenden Os-C6-Bindung, während im Produkt **1** ein Sauerstoffatom *trans* zur Os-O2-Bindung steht. Der Reaktionspfad weicht also deutlich vom Pfad der geringsten Strukturänderung ab – ein weiterer Hinweis darauf, daß die Reaktion orbitalsymmetrieverboten ist.

Die hier vorgestellten Ergebnisse zeigen somit deutlich, daß die $[2+2]$ -Addition von OsO_4 an Alkene energetisch nicht mit der $[3+2]$ -Addition konkurrieren kann. Sie geben aber keine Erklärung für die Ergebnisse der kinetischen Untersuchungen von Sharpless et al.^[5], die darauf hindeuten, daß bei der basenfreien Osmylierung zwei konkurrierende Mechanismen eine Rolle spielen. Es sei allerdings darauf hingewiesen, daß Corey et al. ein alternatives mechanistisches Modell zur Erklärung der enantioselektiven Dihydroxylierung vorgeschlagen haben, das davon ausgeht, daß die Reaktion über eine $[3+2]$ -Addition verläuft^[16]. Dieses Modell stimmt besser mit den Ergebnissen unserer Rechnungen überein. Erst kürzlich veröffentlichte experimentelle Untersuchungen zu $^{12}\text{C}/^{13}\text{C}$ -Isotopeneffekten in der Osmylierung haben gezeigt, daß sich nur das $[3+2]$ -Modell in Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen bringen läßt^[16d]. Es bleibt die Frage zu klären, wie die kinetischen Messungen von Sharpless et al. verstanden werden können, die eindeutig einen Inversionspunkt in den Eyring-Diagrammen der Dihydroxylierung ergeben^[5]. Wir möchten darauf hinweisen, daß Heller et al. in einer kürzlich erschienenen kinetischen Studie^[21] gezeigt haben, daß eine nichtlineare Temperaturabhängigkeit des Produktverhältnisses in Selektionsprozessen auch durch eine Störung des Gleichgewichts zwischen den Reaktanten hervorgerufen werden kann. Eine andere mögliche Erklärung ist ein intramolekularer Austausch zwischen diastereomeren Substratkomplexen, wie er für siebengliedrige Chelate beobachtet wurde^[22]. Zur Klärung dieser Punkte sind weitere experimentelle Untersuchungen nötig.

Während unsere frühere theoretische Studie ergeben hatte, daß ein schrittweiser Verlauf der Osmylierung über eine $[2+2]$ -Addition möglich sein könnte, weil das postulierte Oxametallatan tatsächlich ein Intermediat mit nicht zu hoher Energie ist^[6], weisen die hier vorgelegten Aktivierungsbarrieren und die experimentell beobachteten kinetischen Isotopeneffekte^[16d] darauf hin, daß die Reaktion, wie schon von Criegee et al. vorgeschlagen^[2], einem konzertierten $[3+2]$ -Mechanismus folgt.

Eingegangen am 8. Juli,
ergänzte Fassung am 27. September 1996 [Z 9305]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen • Asymmetrische Dihydroxylierung • Reaktionsmechanismen

- [1] R. A. Johnson, K. B. Sharpless in *Catalytic Asymmetric Synthesis* (Hrsg.: I. Ojima), VCH Publishers, New York, **1993**, S. 227–272.
- [2] R. Criegee, B. Marchand, H. Wannowius, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1942**, 550, 99.
- [3] a) S. G. Hentges, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 4263; b) E. N. Jacobsen, I. Markó, W. S. Mungall, G. Schröder, K. B. Sharpless, *ibid.* **1988**, 110, 1968.
- [4] a) W. P. Griffith, C. J. Raub in *Gmelin Handbuch der Anorganischen Chemie, Osmium Suppl. Band 1* (Hrsg.: K. Swars), Springer, Heidelberg, **1980**, S. 184–208; b) J. S. Svendsen, I. Markó, E. N. Jacobsen, C. P. Rao, S. Bott, K. B. Sharpless, *J. Org. Chem.* **1989**, 54, 2263; c) R. M. Pearlstein, B. K. Blackburn, W. M. Davis, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 710; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 639.
- [5] a) T. Göbel, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1417; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1329; b) D. V. McGrath, A. Makita, K. B. Sharpless, in Vorbereitung. Wir danken Prof. Sharpless für einen Vorabdruck.
- [6] A. Veldkamp, G. Frenking, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 4937.
- [7] *Density Functional Methods in Chemistry* (Hrsg.: J. Labanowski, J. Andzelm), Springer, Heidelberg, **1991**.
- [8] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, 82, 299.
- [9] a) J. A. Pople, R. Krishnan, H. B. Schlegel, J. S. Binkley, *Int. J. Quantum Chem.* **1978**, 14, 545; b) R. J. Bartlett, G. D. Purvis, *ibid.* **1978**, 14, 561; c) G. D. Purvis, R. J. Bartlett, *J. Chem. Phys.* **1982**, 76, 1910; d) *ibid.* **1987**, 86, 7041; e) J. A. Pople, M. Head-Gordon, K. Raghavachari, *ibid.* **1987**, 87, 5968.
- [10] Die Rechnungen wurden mit den Programmpaketen Gaussian 94 [17a] und ACES II [17b] durchgeführt. Die Geometrien wurden auf dem DFT-Niveau unter Verwendung des nichtlokalen Hybridfunktionals B3LYP von Becke et al. [18] optimiert. Für Osmium wurde ein quasirelativistisches „Small-core“-Pseudopotential [8] in Verbindung mit einem (441/2111/21)-Basissatz für die 16 Valenz- und äußeren Core-Elektronen verwendet; die übrigen Atome wurden mit 6-31G(d)-Basissätzen beschrieben. Dies ist unser Standardbasissatz II [19]. Die Frequenzberechnung und die Berechnung der intrinsischen Reaktionskoordinaten [14] erfolgten ebenfalls auf dem B3LYP/II-Niveau. Verbesserte Gesamtenergien wurden für die basenfreien Verbindungen auf dem CCSD(T)-Niveau [9] mit dem gleichen Basissatz II erhalten, wobei allerdings aus technischen Gründen für H ein STO-3G-Basissatz verwendet werden mußte. Die hohe Genauigkeit der CCSD(T)-Methode bei der Energieberechnung im Fall von Übergangsmetallverbindungen ist wohl dokumentiert [19]. Aus technischen Gründen (< 2 GByte als Größe einer Einzeldatei) konnten für die NH₃-komplexierten Verbindungen keine CCSD(T)-Energien erhalten werden. Doch auch die gute Genauigkeit der B3LYP-Methode ist mehrfach belegt [20].
- [11] A. Zalkin, D. H. Templeton, *Acta Crystallogr.* **1953**, 6, 106.
- [12] R. M. Pearlstein, B. K. Blackburn, W. M. Davis, K. B. Sharpless, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 710; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 639.
- [13] Ähnliche Resultate wie die hier vorgestellten erzielten in einer unabhängigen theoretischen Studie Morokuma und Mitarbeiter. Wir danken Prof. Morokuma für die Zusendung eines Vorabdrucks dieser Arbeit: S. Dapprich, G. Ujaque, F. Maseras, A. Lledós, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [14] a) K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1981**, 14, 363; b) C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **1991**, 95, 5853.
- [15] K. A. Jørgensen, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 1867.
- [16] a) E. J. Corey, A. Guzman-Perez, M. C. Noe, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 12109; b) *ibid.* **1995**, 117, 10805; c) E. J. Corey, M. C. Noe, *ibid.* **1996**, 118, 319; d) E. J. Corey, M. C. Noe, M. J. Grogan, *Tetrahedron Lett.* **1996**, 37, 4899.
- [17] a) Gaussian 94: M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomberts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, **1995**; b) ACES II, ein ab-initio-Programm-System von J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, W. J. Lauderdale und R. J. Bartlett, University of Florida, Gainesville, FL, **1991**.
- [18] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648; b) P. J. Stevens, F. J. Devlin, C. F. Chabrowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 11623.
- [19] G. Frenking, I. Antes, M. Böhme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, V. Jonas, A. Neuhaus, M. Otto, R. Stegmann, A. Veldkamp, S. F. Vyboishchikov in *Reviews in Computational Chemistry, Vol. 8* (Hrsg.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), VCH Publishers, New York, **1996**, S. 63–144.
- [20] a) A. Ricca, C. W. Bauschlicher, Jr., *Theor. Chim. Acta* **1995**, 92, 123; b) O. Wiest, K. A. Black, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 10336.
- [21] a) D. Heller, H. Buschmann, H.-D. Scharf, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 1964; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 1852; b) D. Heller (Rostock), persönliche Mitteilung an G. F.
- [22] R. Kadyrov, T. Freier, D. Heller, M. Michalik, R. Selke, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 1745.

Eine planare [15]-Metallakrone-5 zur selektiven Bindung von Uranyl-Ionen

Ann J. Stemmler, Jeff W. Kampf und
Vincent L. Pecoraro*

Eine der langlebigsten Hinterlassenschaften des Kalten Krieges ist die bei der Entwicklung von Nuclearwaffen angefallene große Menge an radioaktiven Isotopen. Gegenwärtig konzentriert sich das Interesse auf die Entsorgung dieser Abfälle. Als eine Möglichkeit dazu bietet sich die Komplexierung von Actinoiden an^[1]. Dazu muß ein Ligand selektiv Actinoide erkennen können. Die spezifische Erkennung von Ionen beruht oft auf einer strukturellen Übereinstimmung zwischen Ligand und zu bindendem Molekül^[2]. Zahlreiche organische Liganden binden Actinoide selektiv mit hoher Affinität^[3]. Es gibt zwar viele Beispiele einer Präorganisation von Makrocyclen zu ionenspezifischen Liganden^[4], doch gibt es nur wenige, die in Anwesenheit harter Ionen wie Ca²⁺ selektiv für Actinoide sind^[5, 6]. Wir stellen hier Design und Synthese der ersten planaren [15]-Metallakrone-5 vor. Dieser kupferhaltige Makrocyclen bindet bevorzugt Uranyl-Ionen, vor Cu²⁺- und Ca²⁺-Ionen.

Metallakronenether sind eine Klasse von Molekülen, die selektiv Kationen und/oder Anionen binden^[7–11]. Ihr Name basiert auf ihrer strukturellen und funktionellen Ähnlichkeit mit Kronenethern. Die ersten Metallakronenether wurden aus dem Liganden Salicylohydroxamsäure synthetisiert. Dieser Ligand bindet ein Metall-Ion über die Hydroxamineinheit in einem fünfgliedrigen Chelatring und über die Iminophenoleinheit in einem sechsgliedrigen Chelatring. Diese beiden Chelatringe ermöglichen eine [M-N-O]-Wiederholungseinheit, die eine cyclische Struktur bilden kann, bei der die Donorsauerstoffatome der Oximgruppe ins Innere des bei der Cyclisierung entstandenen Hohlraums weisen und Kationen binden können. Diese Strategie lag der Synthese folgender Strukturtypen auf der Basis von Salicylohydroxamsäuren zugrunde: Metallacryptate^[7b], [9]-Metallakronen-3^[9], [12]-Metallakronen-4^[7a, c, d, f, 10] und nicht-planaren [15]-Metallakronen-5^[11]. Metallakronenether werden in der Regel in einer Einstufenreaktion unter Zugabe stöchiometrischer Mengen eines Metallsalzes zum Liganden in *N,N*-Dimethylformamid (DMF) oder Methanol hergestellt. Die Ausbeute an kristallinem Produkt beträgt normalerweise 60–90 %^[7f].

Bei einem für unsere Zwecke geeigneten, actinoidenspezifischen Chelatliganden müssen fünf Donoratome in einer Ebene liegen und einen Hohlraum von ausreichender Größe bilden, um große, hochvalente Kationen binden zu können. Salicylohydroxamsäure-Anionen erfüllen diese Bedingungen schlecht; eine mit diesem Liganden synthetisierten [15]-Metallakrone-5 bildet einen dreidimensionalen Hohlraum um ein zentrales Mn²⁺-Ion^[11]. Dagegen sind Salicylohydroxamsäure-Liganden (H₃shi) die idealen Ausgangsverbindungen zur Herstellung von [12]-Metallakrone-4-Strukturen, da die einzelnen Liganden sich in einem Winkel von 90° zueinander orientieren können. Eine höherzählige Chelatbildung unter Beibehaltung der Planarität läßt sich mit dem shi³⁻-Liganden nicht mehr erreichen. Wie in Abbildung 1 gezeigt, ist für die Bildung eines planaren, pentagonalen Rings ein Ligand notwendig, der einen Winkel von 108° ermöglicht. Picolinohydroxamsäure bildet fünfgliedrige Chelat-

[*] Prof. V. L. Pecoraro, Dr. A. J. Stemmler, Dr. J. W. Kampf
Department of Chemistry
University of Michigan
Ann Arbor, MI 48109 (USA)
Telefax: Int. + 313/936-7628
E-mail: vlpec@umich.edu