

Stabilität der Oxidationsstufe + 4 in Verbindungen der Gruppe 14 von Kohlenstoff bis zum Element 114**

Michael Seth, Knut Faegri und Peter Schwerdtfeger*

Professor Warren R. Roper zum 60. Geburtstag gewidmet

Die kürzlich geglückte Herstellung der Transactinoiden-isotope $^{269}(110)$, $^{271}(110)$, $^{273}(110)$, $^{272}(111)$ und $^{277}(112)$ ^[1, 2] lässt eine baldige Synthese der nächsten superschweren Elemente 113 und 114 erwarten.^[3] Für Elemente mit einer Halbwertszeit im Sekundenbereich kann Atom-at-a-time(ATC)-Chemie wichtige Hinweise auf die chemischen Eigenschaften liefern,^[4, 5] und erst kürzlich wurden Experimente mit dem Element 106 (Seaborgium) von Schädel et al. bei der Gesellschaft für Schwerionenforschung (GSI) in Darmstadt durchgeführt.^[6] Rechnungen auf makroskopischem sowie mikroskopischem Niveau deuten auf eine nucleare Stabilitätsinsel um die Kernladungszahl $Z = 114$ und die Neutronenzahl $N = 180$ hin mit α -Zerfall-Halbwertszeiten von 12 Stunden.^[7] Es erscheint jedoch unwahrscheinlich, daß eine solch hohe Neutronenzahl durch Kernfusionstechniken erreicht werden kann. Quantenchemische Rechnungen bieten daher die einzige Möglichkeit zur Voraussage genauer physikalischer und chemischer Eigenschaften der superschweren Elemente.^[8, 9]

Die Gasphasenchemie der Transactinoidverbindungen findet zum großen Teil in den hohen Oxidationsstufen statt, da die damit verbundene hohe Flüchtigkeit eine Trennung von den anderen Nucliden erlaubt. Der Vergleich mit der bekannten Chemie der Kohlenstoffgruppe lässt erwarten, daß auch beim Element 114 (Uuq, Eka-Blei) die Oxidationsstufen +2 und +4 stabil sind. Grant und Pyper sagten durch atomare Dirac-Fock-Rechnungen Bildungswärmen für zwei- und vierwertige Verbindungen des Elementes 114 voraus.^[10] Diese Studie weist auf eine relativ geringe Stabilität der Oxidationsstufe +4 hin und entspricht dem generellen Trend der abnehmenden Stabilität hoher Oxidationsstufen beim Übergang zu schwereren Hauptgruppenelementen (dies wird oft als Effekt des inerten Elektronenpaars (inert-pair effect) bezeichnet).^[11] Um jedoch die thermodynamische Stabilität einer Verbindung wie $(114)\text{F}_4$ zu klären, sind genaue relativistische Rechnungen notwendig.

Wir haben für die Hydride, Chloride und Fluoride des Elementes (114) [(114) X_2 und (114) X_4 , $\text{X} = \text{H}, \text{F}, \text{Cl}$] relativistische Pseudopotentialrechnungen mit Spin-Bahn-Kopplung sowie zusätzlich vierkomponentige Dirac-Fock(DF)-Rechnungen am Element 114 und dessen Hydriden $(114)\text{H}_2$

und $(114)\text{H}_4$ durchgeführt.^[12–16] Die nichtrelativistischen und Spin-Bahn-gekoppelten relativistischen Pseudopotentiale wurden durch eine Mehrelektronenanpassung an berechnete numerische Hartree-Fock(HF)- und DF-Daten erzeugt. Die Elektronenkorrelation wurde auf dem Coupled-cluster-Niveau (CCSD(T)) oder nach der Møller-Plesset-Störungstheorie (MP2-Niveau) berücksichtigt. Falls genaue Dissoziationsenergien für die leichteren Homologen der Gruppe 14, Pb, Ge und Sn, nicht bekannt waren, wurden diese mit Ab-initio-Rechnungen unter Verwendung der Pseudopotentiale und Basissätze von Stoll, Dolg und Preuss bestimmt.^[17] Alle Strukturen wurden auf dem MP2-Niveau optimiert und waren wie erwartet T_d -symmetrisch für $(114)\text{X}_4$ und C_{2v} -symmetrisch für $(114)\text{X}_2$. Mit den optimierten MP2-Geometrien wurden Einzelpunktenergierechnungen auf dem CCSD(T)-Niveau durchgeführt. Die relativistischen Rechnungen für CH_2 und CH_4 wurden unter Verwendung der auf nichtrelativistischem Niveau optimierten Geometrien durchgeführt.^[18, 19]

In Tabelle 1 sind die auf dem CCSD(T)-Niveau berech-

Tabelle 1. Elektronenaffinitäten (E_{ea}), Ionisierungspotentiale (U_i) und elektronische Anregungsenergien (E_a) der Elemente (114) und Pb. Für das Element 114 wurden DFC-CCSD(T)-Resultate verwendet, für Pb wurden experimentelle Werte Lit. [24] entnommen. Alle Energien sind in eV angegeben.

Eigen- schaft	Übergang	(114)	Pb
E_{ea}	$(n-1)\text{d}^{10}\text{ns}^2\text{np}_{1/2}^1(^3\text{P}_0) \rightarrow (n-1)\text{d}^{10}\text{ns}^2\text{np}_{1/2}^1\text{np}_{3/2}^1(^2\text{P}_{3/2})$	0.00	0.36
U_1^1	$(n-1)\text{d}^{10}\text{ns}^2\text{np}_{1/2}^1(^3\text{P}_0) \rightarrow (n-1)\text{d}^{10}\text{ns}^2\text{np}_{1/2}^1(^2\text{P}_{1/2})$	8.36	7.42
U_2^2	$(n-1)\text{d}^{10}\text{ns}^2\text{np}_{1/2}^1(^3\text{P}_{1/2}) \rightarrow (n-1)\text{d}^{10}\text{ns}^2(^1\text{S}_0)$	16.55	15.03
U_3^3	$(n-1)\text{d}^{10}\text{ns}^2(^1\text{S}_0) \rightarrow (n-1)\text{d}^{10}\text{ns}^1(^1\text{S}_{1/2})$	35.52	31.93
E_a	$(n-1)\text{d}^{10}\text{ns}^2\text{np}_{1/2}^1(^3\text{P}_{1/2}) \rightarrow (n-1)\text{d}^{10}\text{ns}^2\text{np}_{3/2}^1(^2\text{P}_{3/2})$	4.77	1.75
E_a	$(n-1)\text{d}^{10}\text{ns}^1(^2\text{S}_{1/2}) \rightarrow (n-1)\text{d}_{5/2}^4(n-1)\text{d}_{5/2}^3\text{ns}^2(^2\text{D}_{5/2})$	2.09	12.55

neten atomaren Eigenschaften für das Element 114 im Vergleich mit den experimentellen Daten von Blei aufgeführt. Der Grundzustand des Elementes 114 wird am besten durch die jj -Kopplung beschrieben ($J=0$). MCDF-Rechnungen zufolge sind nur geringe Beimischungen des $\text{p}_{3/2}$ -Orbitals vorhanden. Die Koeffizienten der Wellenfunktion betragen 0.9957 für die $\text{p}_{1/2}$ -Konfiguration (zum Vergleich ergibt sich für den nichtrelativistischen Grenzfall $+\sqrt{2/3}$) und -0.0929 für die $\text{p}_{3/2}$ -Konfiguration (nichtrelativistischer Grenzfall: $-\sqrt{1/3}$). Die Grundzustandskonfiguration kann daher als ein Zustand mit abgeschlossener Schale (closed shell) betrachtet werden. Wir werden dennoch in Übereinstimmung mit den anderen Elementen der Gruppe 14 im folgenden das Termsymbol $^3\text{P}_0$ verwenden, wenn auch der $^1\text{S}_0$ -Anteil im Grundzustand des Elements 114 wichtig ist. CCSD(T)-Rechnungen ergaben, daß die Elektronenaffinität des Elementes 114 gleich Null ist (Abb. 1a), d.h., daß das Element 114 kein zusätzliches Elektron mehr aufnehmen kann. Auch zusätzliche diffusere p- und d-Funktionen im Basissatz bewirken keine Änderung unserer Resultate, wenngleich genauere Rechnungen eine sehr kleine positive Elektronenaffinität ergeben mögen. Die nichtvorhandene Elektronenaffinität kann auf die starke Spin-Bahn-Kopplung im 7p-Niveau zurückgeführt werden, wie die $7\text{p}_{1/2}/7\text{p}_{3/2}$ -Aufspaltung

[*] Prof. Dr. P. Schwerdtfeger, Dr. M. Seth
Department of Chemistry, University of Auckland
Private Bag 92019, Auckland (Neuseeland)
Fax: (+64) 9-3737422.
E-mail: schwerd@ccu1.auckland.ac.nz

Prof. Dr. K. Faegri
Department of Chemistry, University of Oslo
P.O. Box 1033 Blindern, N-0315 Oslo 3 (Norwegen)

[**] Diese Arbeit wurde von der European Science Foundation (REHE-Programm), vom Auckland University Research Committee und vom Marsden Fund (Royal Society of New Zealand, Nr. 96-UOA-PSE-0081) gefördert.

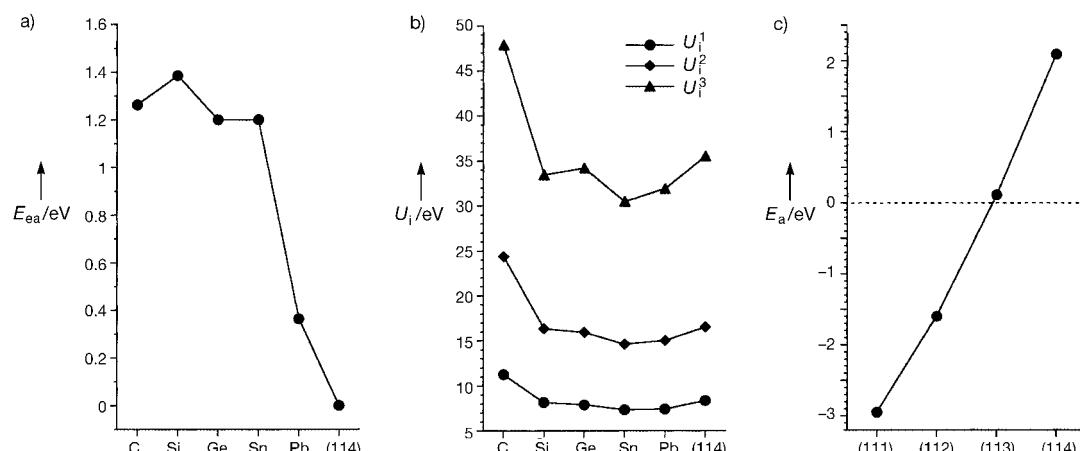


Abb. 1. Elektronenaffinitäten E_{ea} (a) und Ionisierungspotentiale U_i (b) der Elemente der Gruppe 14. c) Anregungsgenergien E_a für die isoelektronische Serie der Elemente und Ionen (111), (112)⁺, (113)²⁺ und (114)³⁺. Von C bis Pb wurden experimentelle Werte aus Lit. [24, 25] entnommen.

von 4.77 eV in (114)⁺ zeigt (Tabelle 1). Daraus läßt sich ableiten, daß das 7p_{3/2}-Niveau relativistisch destabilisiert (diffuses 7p_{3/2}-Orbital) und das 7p_{1/2}-Niveau relativistisch stabilisiert ist. Dies zeigt sich auch beim Vergleich mit den Daten von Pb.^[26] Man kann daher die Auffassung vertreten, daß das Element 114 chemisch inert ist. Die ersten drei atomaren Ionisierungspotentiale aller Elemente der Gruppe 14 sind in Abbildung 1b aufgeführt. Die Auftragung zeigt, daß das Element 114 zwar größere 7p- und 7s-Ionisierungspotentiale als Si, Ge, Sn und Pb aufweist, aber trotzdem nicht inerter ist als Kohlenstoff. Von allen Elementen, die in Abbildung 1b aufgeführt sind, weist Kohlenstoff das größte Ionisierungspotential auf. Es ist indes äußerst fragwürdig, ob Ionisierungspotentiale für die Diskussion von Trends in chemischen Reaktivitäten in einer Serie von Elementen geeignet sind,^[11] und genaue Berechnungen der thermodynamischen Stabilität von Verbindungen des Elementes 114 auf molekularem Niveau sind zu bevorzugen.

Als Grundlage für die Diskussion der Stabilität der Oxidationsstufen +4 und +2 dienen die Zersetzungsreaktionen (1) und (2). Die Energien der in Gleichung (1) gezeigten Reak-



M = C, Si, Ge, Sn, Pb, (114)

tion für X = H sind in Abbildung 2 auf (unkorreliertem) Dirac-Fock-Coulomb(DFC)- und HF-Niveau aufgeführt. Wie schon zuvor für die leichteren Verbindungen der Gruppen 13 und 14 herausgestellt wurde,^[11, 19] sinkt die Stabilität der höheren Oxidationsstufe +4 monoton mit wachsender Atomgröße des Elementes, und relativistische Effekte verstärken diesen Trend bei den schwereren Elementen. Anders als bei den Ionisierungspotentialen (Abb. 1b) ist dabei kein ausgeprägtes Zick-Zack-Verhalten zu beobachten. Der Einfluß des inerten Paares ist daher ein natürlich periodischer Trend der durch die relativistischen Effekte zusätzlich verstärkt wird. Die DFC-Rechnungen deuten darauf hin, daß (114)H₄ thermodynamisch äußerst instabil ist. Dieser Trend ändert sich auch nicht durch die Hinzunahme der Elektronenkorre-

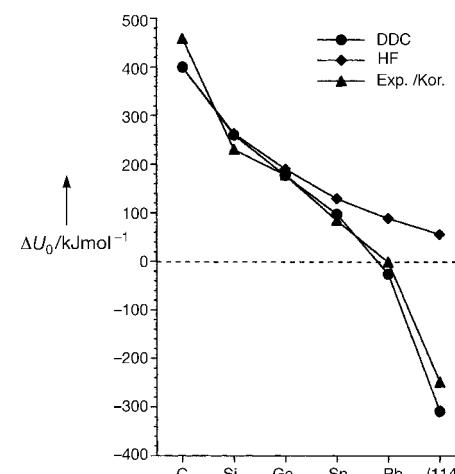


Abb. 2. Zerfallsenergien ΔU_0 der Reaktion $MH_4 \rightarrow MH_2 + H_2$ für die Hydride der Gruppe 14. Resultate von relativistischen DFC- und Resultate von nichtrelativistischen HF-Rechnungen siehe auch Lit. [19]. Resultate von Rechnungen mit Elektronenkorrelation: Für C und Si wurden experimentelle Zerfallsenergien^[27] und für Ge sowie Sn berechnete MP2-Pseudopotentialdaten verwendet, für Pb wurden QCISD(T)-Werte Lit. [11] entnommen, für das Element 114 wurden DFC-CCSD(T)-Resultate verwendet.

lation (Abb. 2). Es besteht aber die Möglichkeit, daß elektronegative Liganden wie Fluor die Oxidationsstufe +4 stabilisieren.

In Abbildung 3 sind die Resultate der relativistischen Spin-Bahn-gekoppelten Pseudopotentialrechnungen für die Hydride, Fluoride und Chloride von Blei und von Element 114 gezeigt. Die Fluoride und Chloride des Elementes 114 sind für künftige radiochemische Experimente dabei von besonderem Interesse. Abbildung 3 verdeutlicht, daß die relativistische Destabilisierung der Oxidationsstufe +4 beim Element 114 besonders ausgeprägt ist. Keine der hier untersuchten Verbindungen ist thermodynamisch stabil. Die berechneten Strukturen sind Frequenzanalysen zufolge aber lokale Minima. Damit sind alle (114)X₄-Verbindungen (X = H, Cl, F) kinetisch stabil. Auch wenn nicht auszuschließen ist, daß genauere Rechnungen an (114)F₄ eventuell eine geringe

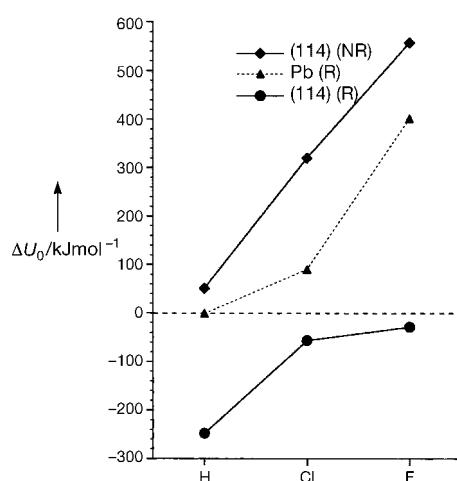


Abb. 3. Zerfallsenergien ΔU_0 aus nichtrelativistischen (NR) und relativistischen Rechnungen (R) für die Reaktion $MX_4 \rightarrow MX_2 + X_2$ der Hydride, Fluoride und Chloride der Elemente (114) und Pb. Alle Rechnungen wurden auf dem CCSD(T)-Niveau durchgeführt. Die Ergebnisse für die Zerfallsenergie der Reaktion $PbCl_4 \rightarrow PbCl_2 + Cl_2$ wurden Lit. [28] entnommen.

thermodynamische Stabilität ($\Delta U_0 > 0$) bezüglich der Zersetzung ergeben, steht außer Zweifel, daß Verbindungen des Elements 114 in der Oxidationsstufe +4 generell eine sehr geringe thermodynamische Stabilität aufweisen. Es mag daher schwierig sein, radiochemische Experimente mit Verbindungen des Elementes 114 in dieser Oxidationsstufe durchzuführen.

Die Stabilitätsverringerung der hohen Oxidationsstufe der Elemente der Gruppe 14 verläuft wahrscheinlich bei den Fluoriden nicht mehr monoton mit zunehmender Kernladungszahl. Experimentelle Ergebnisse für CF_4 sowie SiF_4 ^[27] und berechnete MP2-Daten für die übrigen Fluoride ergeben die folgenden ΔU_0 -Werte für die Reaktionen $MF_4 \rightarrow MF_2 + F_2$: CF_4 : 745, SiF_4 : 1022, GeF_4 : 669, SnF_4 : 684, PbF_4 : 401, $(114)F_4$: -28 kJ mol^{-1} . Die ΔU_0 -Werte nehmen von Si bis zum Element 114 ab, nur Kohlenstoff fällt aus der Reihe. Die experimentellen Werte weisen jedoch große Fehler auf, und genauere korrelierte Rechnungen für die Halogenide der Gruppe 14 sind nötig, um diese Trends im Detail diskutieren zu können.

Betrachtet man die Stabilität der Verbindungen in der Oxidationsstufe +2 [Gl. (2)], so stellt man fest, daß das Fluorid und das Chlorid stabil bezüglich der Zersetzung zu (114) und X_2 sind ($\Delta U_0 = 287 \text{ kJ mol}^{-1}$ für $X = F$, 114 kJ mol^{-1} für $X = Cl$, CCSD(T)-Niveau). Das Hydrid $(114)H_2$ ist jedoch thermodynamisch instabil ($\Delta U_0 = -320 \text{ kJ mol}^{-1}$). Alle Verbindungen sind relativistisch destabilisiert. So ergibt sich für $(114)H_2$ auf nichtrelativistischem CCSD(T)-Niveau eine Reaktionsenergie von $+39 \text{ kJ mol}^{-1}$. Demnach ist die stabilste Oxidationsstufe des Elementes 114 +2 und nicht +4.^[10, 29]

Die (114)-X-Bindungen sind ähnlich lang wie die analogen Bindungen der Bleiverbindungen oder etwas länger. So erhalten wir in Übereinstimmung mit früheren Voraussagen^[30] auf dem MP2-Niveau M-X-Bindungslängen von 1.75 \AA für $(114)H_4$ und PbH_4 sowie 2.14 \AA für $(114)F_4$ und 1.97 \AA für PbF_4 . Die Bindungswinkel der (114)X₂-Verbindungen sind denen der analogen Bleiverbindungen sehr ähnlich.

Abschließend soll ein weiterer interessanter Effekt nicht unerwähnt bleiben. In Abbildung 1c sind die $6d^{10}7s^1 \rightarrow 6d^4_3/2 6d^5_{5/2} 7s^2$ -Anregungsenergien für die isoelektronische Serie (111), (112)⁺, (113)²⁺ und (114)³⁺ aufgeführt.^[31-33] Wie bereits zuvor beobachtet wurde,^[31] findet beim Element 111 (Uuu, Eka-Gold) eine relativistische Änderung der Grundzustandskonfiguration von $d^{10}8^1(2S_{1/2})$ nach $d^98^2(2D_{5/2})$ statt. Dies ist durch die große direkte relativistische 7s-Stabilisierung bedingt, aber teilweise auch durch die indirekte relativistische $6d_{5/2}$ -Expansion. Interessanterweise verringert sich dieser Effekt mit ansteigender Kernladungszahl entlang der isoelektronischen Serie, und das Element 113 ist das erste Element, das wieder die $2S_{1/2}$ -Grundzustandskonfiguration aufweist. Dies kann wahrscheinlich durch die Stabilisierung des 6d-Orbitals mit wachsender Kernladungszahl erklärt werden. Relativistische Effekte sind beim Element 111 am größten. Dies ist für die Elemente der Gruppe 11 bekannt und wird als Gruppe-11-Maximum bezeichnet.^[34]

Eingegangen am 7. April 1998 [Z11696]

Stichwörter: Ab-initio-Rechnungen · Elektronenstruktur · Relativistische Effekte · Transuranelemente

- [1] a) S. Hofmann, V. Ninov, F. P. Heßberger, P. Armbruster, H. Folger, G. Münzenberger, H. J. Schött, A. G. Popeko, A. V. Yeremin, A. N. Andreyev, S. Saro, R. Janik, M. Leino, *Z. Phys. A* **1995**, *350*, 277–280; b) S. Hofmann, V. Ninov, F. P. Heßberger, P. Armbruster, H. Folger, G. Münzenberger, H. J. Schött, A. G. Popeko, A. V. Yeremin, A. N. Andreyev, S. Saro, R. Janik, M. Leino, *Z. Phys. A* **1995**, *350*, 281–282.
- [2] S. Hofmann, V. Ninov, F. P. Heßberger, P. Armbruster, H. Folger, G. Münzenberger, H. J. Schött, A. G. Popeko, A. V. Yeremin, S. Saro, R. Janik, M. Leino, *Z. Phys. A* **1996**, *354*, 229–230.
- [3] P. Armbruster, *Spektrum* **1996** (12), 54–65.
- [4] a) D. C. Hoffman, *Chem. Eng. News* **1994**, *72*(18), 24–34; b) D. C. Hoffman, *Radiochim. Acta* **1996**, *72*, 1–6.
- [5] M. Schädel, *Radiochim. Acta* **1995**, *70/71*, 207–223.
- [6] M. Schädel, W. Brückle, B. Schausten, E. Schimpf, E. Jager, G. Wirth, R. Gunther, J. V. Kratz, W. Paulus, A. Seibert, P. Thorle, N. Trautmann, S. Zauner, D. Schumann, M. Andrassy, R. Misiak, K. E. Gregorich, D. C. Hoffman, D. M. Lee, E. R. Sylvester, Y. Nagame, Y. Oura, *Radiochim. Acta* **1997**, *77*, 149–159.
- [7] P. Möller, J. R. Nix, J. V. Kratz, *At. Data Nucl. Data Tables* **1997**, *66*, 131–343.
- [8] B. Fricke, *Struct. Bonding (Berlin)* **1975**, *21*, 89–145.
- [9] a) V. Pershina, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1977–2010; b) P. Schwerdtfeger, M. Seth in *The Encyclopedia of Computational Chemistry* (Hrsg.: P. von R. Schleyer, N. L. Allinger, T. Clark, J. Gasteiger, P. Kollman, H. F. Schaefer III), Wiley, New York, **1998**.
- [10] I. P. Grant, N. C. Pyper, *Nature* **1977**, *265*, 715–717.
- [11] Detaillierte Beschreibungen siehe: P. Schwerdtfeger, G. A. Heath, M. Dolg, M. A. Bennett, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 7518–7527.
- [12] P. J. Aerts, O. Visser, L. Visscher, H. Merenga, W. A. de Jong, W. C. Nieuwpoort, *MOLFDIR*, Universität Groningen (Niederlande), **1996**.
- [13] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. 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. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. DeFrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, *GAUSSIAN94*, Rev. D.1, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **1996**.
- [14] K. Andersson, M. R. A. Blomberg, M. P. Fülscher, G. Karlström, R. Lindh, P.-Å. Malmqvist, P. Neogrády, J. Olsen, B. O. Roos, A. J. Sadlej,

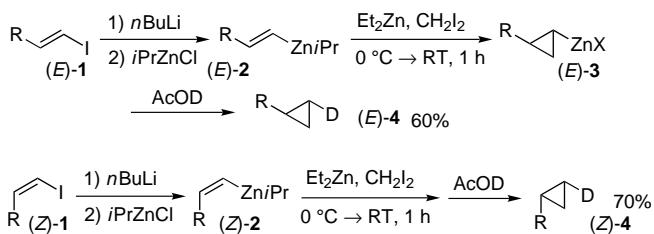
- M. Schültz, L. Seijo, L. Serrano-Andres, P. E. M. Siegbahn, P.-O. Widmark, *MOLCAS*, Version 3 und 4, Universität Lund (Schweden), **1997**; Erweiterungen: a) T. J. Lee, J. E. Rice, J. A. P. Rendell, *TITAN*, ein Closed-shell-coupled-cluster-Programm, NASA Ames Research Center, Moffet Field, CA, **1990**; b) Pseudopotentialroutinen: M. Pelissier, N. Komiha, J. P. Daudey, *J. Comput. Chem.* **1988**, 9, 298–302.
- [15] a) R. Shepard, I. Shavitt, R. M. Pitzer, D. C. Comeau, M. Pepper, H. Lischka, P. G. Szalay, R. Ahlrichs, F. B. Brown, J. G. Zhao, *Int. J. Quantum Chem.* **1989**, 22, 149–165; b) Spin-Bahn-Komponente: R. M. Pitzer, N. W. Winter, *COLUMBUS*, Ohio State University, Columbus, OH, **1990**.
- [16] J. F. Stanton, J. Gauss, J. D. Watts, M. Nooijen, N. Oliphant, S. A. Perera, P. G. Szalay, W. L. Lauderdale, S. R. Gwaltney, S. Beck, A. Balková, D. E. Bernholdt, K.-K. Baeck, H. Sekino, R. J. Bartlett, *ACESII*, University of Florida, Gainesville, FL, **1995**.
- [17] H. Stoll, M. Dolg, H. Preuss, *Pseudopotential parameters and basis sets*, Universität Stuttgart, Stuttgart, **1997**.
- [18] Die folgenden DFC-energieoptimierten Basissätze für das Element 114 wurden verwendet: für alle unkorrelierten Rechnungen ein dualer (2s2p18d12f)/[1s16p11d4f]-Basissatz für die große Komponente (LC) und ein (2s2p25d18f12g)/[10s15p17d11f4g]-Basissatz für die kleine Komponente (SC) sowie LC-(2s2p18d12f)/[10s16p11d5f]- und SC-(2s2p25d18f12g)/[10s14p17d11f5g]-Basissätze für die korrelierten Rechnungen (CCSD(T)). In allen DFC-Rechnungen wurden die (SS | SS)-Integrale vernachlässigt und durch die Visscher-Coulomb-Korrektur ersetzt.^[20] Die endliche Kernausdehnung wurde durch eine Gauß-Verteilung beschrieben. Für H wurde ein LC-(7s2p)/[4s2p]- und SC-(2s7p2d)/[2s4p2d]-Basissatz in den DFC-Rechnungen verwendet,^[20] der für die Coupled-cluster-Rechnungen weiter reduziert wurde auf LC-(5s2p)/[3s2p] und SC-(2s5p2d)/[2s3p2d]. Ähnliche Basissätze wurden für die DFC-Rechnungen an EH_n-Molekülen verwendet (E = C, Si, Ge, Sn, Pb; n = 2, 4) und unter Berücksichtigung des Atomic-balance-Schemas kontrahiert. Die nichtrelativistischen Allelektronenrechnungen wurden mit einem (24s21p17d11f)/[14s13p10d5f]-Basissatz für Element 114 durchgeführt. Die nichtrelativistischen (NR) und skalar relativistischen Pseudopotential-Geometrien wurden numerisch ermittelt. In den DFC-Korrelationsrechnungen wurden nur die 6d7s7p-Elektronen korreliert und alle virtuellen Orbitale mit einer Energie von > 10 a.u. wurden vernachlässigt. In den Allelektronen-HF-Rechnungen wurden nur die 5f6s6p6d7s7p-Orbitale korreliert und alle virtuellen Orbitale wurden aktiv gewählt. Für die Fluoride und Chloride waren keine Allelektronenrechnungen mehr möglich. Die folgenden Basissätze wurden für alle Pseudopotentialrechnungen verwendet: für H eine (10s3p1d)/[8s3p1d]-Basis^[21, 22] für F und Cl ein aug-cc-PVTZ-Basissatz von Dunning.^[23] Der [1s2s2p]-Rumpf im Cl-Atom wurde in allen Korrelationsrechnungen inaktiv belassen. Nullpunktsschwingungskorrekturen wurden vernachlässigt. Die unkorrelierten HF- und DF-Ergebnisse für SiH_n, GeH_n, SnH_n und PbH_n sind identisch mit denen aus Lit. [19]. Alle Basissätze sind von HF- oder DF-Limit-Qualität.
- [19] K. G. Dyall, *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 1210–1217.
- [20] L. Visscher, P. J. C. Aerts, O. Visser, W. C. Nieuwpoort, *Int. J. Quantum Chem. Symp.* **1991**, 25, 131–139.
- [21] Für die Exponenten siehe: G. C. Lie, E. Clementi, *J. Chem. Phys.* **1974**, 60, 1275–1287.
- [22] Für die Exponenten siehe: S. Huzinaga, *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 1293–1302.
- [23] a) T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1989**, 90, 1007–1023; b) R. A. Kendall, T. H. Dunning, R. J. Harrison, *J. Chem. Phys.* **1992**, 96, 6796–6806.
- [24] C. E. Moore, *Atomic Energy Levels*, US GPO, Washington, **1958**.
- [25] H. Hotop, W. C. Lineberger, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1985**, 14, 731–752.
- [26] Dies geht auch aus einem Vergleich der atomaren DF- und HF-Daten hervor.
- [27] D. R. Stull, H. Prophet, *JANAF Thermochemical Tables*, 2. Aufl., NSRDS-NBS-Bericht Nr. 37, US-GPO, Washington, **1971**.
- [28] M. Kaupp, P. von R. Schleyer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 1061–1073.
- [29] O. L. Keller, Jr., J. L. Burnett, T. A. Carlson, C. W. Nestor, Jr., *J. Phys. Chem.* **1970**, 74, 1127–1134.
- [30] P. Pyykkö, J. P. Desclaux, *Nature* **1977**, 266, 336–337.
- [31] E. Eliav, U. Kaldor, P. Schwerdtfeger, B. Hess, Y. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.* **1994**, 73, 3203–3206.
- [32] E. Eliav, U. Kaldor, Y. Ishikawa, *Phys. Rev. Lett.* **1995**, 52, 2765–2769.
- [33] E. Eliav, U. Kaldor, Y. Ishikawa, M. Seth, P. Pyykkö, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 53, 3926–3933.
- [34] P. Pyykkö, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 563–594.

Einfache Herstellung von Cyclopropylzink- aus 1-Alkenylzinkverbindungen und Umsetzung mit Elektrophilen**

Kentaro Yachi, Hiroshi Shinokubo und Koichiro Oshima*

Cyclopropylmetallverbindungen sind nützliche Reagenzien für die Synthese von Cyclopropanderivaten. Die gebräuchlichste Methode zur Herstellung dieser Organometallverbindungen ist die Umsetzung von Cyclopropanhalogeniden mit Metallen oder metallorganischen Verbindungen, z.B. mit Lithium, Magnesium oder Butyllithium.^[1, 2] Die bekannten Methoden zur Synthese von Cyclopropanhalogeniden^[3] sind jedoch sehr langwierig und wenig effizient. Die Entwicklung einer bequemeren und direkten Herstellung von Cyclopropylmetallverbindungen sollte ihren Nutzen für die Synthese steigern. Zwar wurde die direkte Cyclopropanierung einiger 1-Alkenylmetallverbindungen^[4] (B, Al, Si, Sn) durch die Simmons-Smith-Reaktion^[5] beschrieben, doch weisen die erhaltenen Cyclopropylmetallverbindungen eine geringe Reaktivität gegenüber Elektrophilen auf; direkte Reaktionen mit Kohlenstoffelektrophilen sind überhaupt nicht erwähnt. Wir beschreiben hier die Herstellung von Cyclopropylzink- aus 1-Alkenylzinkverbindungen und die Umsetzung mit Elektrophilen in einer Eintopfreaktion.

Die 1-Alkenylzinkverbindung wurde durch Umsetzung von Isopropylzinkchlorid^[6] mit einem 1-Alkenyllithiumreagens hergestellt, das aus dem entsprechenden 1-Iod-1-alken und Butyllithium in Hexan erhalten wurde (Schema 1).^[7] Zum



Schema 1. Stereospezifische Cyclopropanierung von Alkenylzinkverbindungen. R = n-C₁₀H₂₁; X = I, iPr.

[*] Prof. Dr. K. Oshima, K. Yachi, Dr. H. Shinokubo
Department of Material Chemistry
Graduate School of Engineering, Kyoto University
Kyoto 606-8501 (Japan)
Fax: (+81) 75-761-8846

[**] Diese Arbeit wurde durch ein Grant-in-Aid for Scientific Research vom japanischen Ministerium für Erziehung, Wissenschaft, Sport und Kultur gefördert.