

- [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]

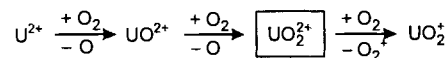
ten hier über die erste experimentelle Beobachtung sowie die thermochemische Charakterisierung des „nackten“ Uranyl(2+)–Kations UO_2^{2+} mit zwei massenspektrometrischen Methoden. Außerdem stellen wir die Ergebnisse von ab-initio-Rechnungen zu einfach und doppelt positiv geladenem Urandioxid vor, welche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

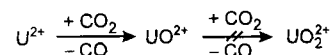
bestätigen und die den Dioxiden zugrundeliegenden elektronischen Strukturen aufdecken.

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 ($k_{\text{beob}} = k_{\text{ADO}}$,



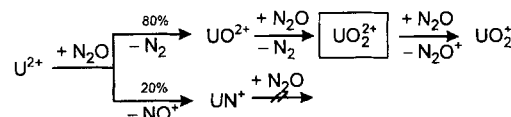
Schema 1.

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.

Als Hauptprodukte treten bei diesen Stößen die einfach geladenen Fragmente UO^+ und U^+ auf, die durch kollisionsinduzierte Dissoziation (CID) des Mutterions entstehen. Allerdings wird auch das Uranyl($2+$)-Kation, gemeinsam mit den stärker vertretenen atomaren und diatomaren Dikationen U^{2+} und UO^{2+} gebildet, jedoch ist der CS-Prozess verglichen mit den konkurrierenden CID-Kanälen ca. 100mal weniger effizient (Abb. 3). Diese überraschend niedrige Effizienz hängt möglicherweise mit der räumlich kompakten Natur des einfach besetzten höchsten Molekülorbitals von UO_2^+ zusammen – eine Hypothese, welche gegenwärtig von uns überprüft wird^[13].

Experimentelles

Die Ion-Molekül-Reaktionen bei thermischer Energie wurden in Sacavém mit einem Extrel-FTMS-2001-Fourier-Transform-Ionen-Cyclotron-Resonanz-Massenspektrometer untersucht, in welchem U^{2+} -Ionen mit Laser-Desorption/Laser-Ionisierung erzeugt wurden. Hierzu wurde der Strahl eines Nd:YAG-Lasers (GCR-11, Spectra Physics, Mountain View, CA; $\lambda = 1064 \text{ nm}$) auf ein Stück reines, gediegenes Uran fokussiert, welches auf dem Festkörperprobenkopf nahe der ICR-Zelle befestigt war. Die Thermalisierung der Ionen und das Abführen von Überschussenergie wurden durch zahlreiche Stöße mit Argon bei einem Druck von $5 \times 10^{-7} \text{ mbar}$ erreicht. Die Reaktionsgase wurden der Zelle über ein Leckventil zugeführt. Reaktionskanäle wurden mit MS/MS- und Doppelresonanztechniken aufgeklärt. Ratenkonstanten k (relativ zur Kollisionsrate (k_{ABO}) [7] angegeben) wurden aus dem nach pseudo-erster Ordnung erfolgenden Abfall der Eduktenintensität bestimmt; sie haben eine Genauigkeit von $\pm 30\%$. Die „Charge-stripping“-Experimente wurden in Berlin mit einem modifizierten VG-ZAB/HF/AMD-604-Vier-Sektoren-Massenspektrometer in BEBE-Konfiguration durchgeführt (B steht für magnetischer und E für elektrischer Sektor) [14]. Hierzu werden UO_2^+ -Ionen durch FAB einer Suspension aus Uranylacetat in Sulfolan erzeugt, auf 8 keV kinetische Energie beschleunigt, mit $\text{B}(1)\text{E}(1)$ massenselektiert und mit Sauerstoff kollidiert (50–80% Transmission).

Die ab-initio-Pseudopotential(PP)-Rechnungen wurden mit dem quasirelativistischen PP für Uran von Küchle et al. [15], welches 60 kernnahe Elektronen einschließt, und dem dazugehörigen $(12s11p10d8f)/[8s7p6d4f]$ -Valenzbasissatz [15], welcher um zwei g-artige Polarisationsfunktionen (Exponenten: 1.2649 und 0.5060) erweitert wurde, durchgeführt. Für Sauerstoff wurde ein $(14s9p4d)/[6s5p3d]$ -Basissatz atomarer natürlicher Orbitale (ANO) verwendet [16]. Den spinbeschränkten Hartree-Fock-Rechnungen folgten spinbeschränkte Coupled-cluster-Rechnungen, welche alle einfachen und doppelten Anregungen beinhalten, um der Elektronenkorrelation Rechnung zu tragen (CCSD [17]). Hierzu wurde das Programmpaket MOLPRO94 [18] verwendet. Es wurden alle explizit berücksichtigten Elektronen bis auf die 5s-, 5p- und 5d-Elektronen von Uran und die 1s-Elektronen des Sauerstoffs korreliert. Geometrien wurden durch schrittweise Berechnung mehrerer Punkte in der Nähe der Minima der Potentialenergiehyperfläche optimiert (ohne g-Funktionen am Uran in den PP-Rechnungen). Korrekturen für Nullpunktschwingungsenergien bei der Berechnung der zweiten Ionisierungsenergien wurden nicht durchgeführt.

Eingegangen am 13. Oktober,
veränderte Fassung am 11. Dezember 1995 [Z 8482]

Stichworte: Ab-initio-Rechnungen · Massenspektrometrie
Thermodynamik · Uranverbindungen

- [1] *Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry, U Suppl. Vol. A6*, Springer, Berlin, 1992.
- [2] Ausgewählte Arbeiten: a) E. M. van Wezenbeek, E. J. Baerends, J. G. Snijders, *Theor. Chim. Acta* **1991**, 81, 129; b) P. Pyykkö, Y. Zhao, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 3787; c) E. M. van Wezenbeek, Dissertation, Freie Universität Amsterdam, 1991; d) R. G. Denning, *Struct. Bonding* **1992**, 79, 215.
- [3] a) T. J. Tague Jr., L. Andrews, R. D. Hunt, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 10920; b) R. D. Hunt, J. T. Yustein, L. Andrews, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 6070; c) P. Pyykkö, J. Li, N. Runeberg, *J. Phys. Chem.* **1994**, 98, 4809; d) C. Heinemann, H. Schwarz, *Chem. Eur. J.* **1995**, 1, 7.
- [4] a) Thermochemische Daten stammen aus: S. G. Lias, J. F. Liebman, R. D. Levin, S. A. Kafafi, *NIST Standard Reference Database, Positive Ion Energetics*, Version 2.01, January 1994; b) eine Aufzählung thermochemischer Daten von Actinidverbindungen wird in folgendem Werk gegeben: D. L. Hildenbrand, L. V. Gurvich, V. S. Yangman, *The Chemical Thermodynamics of Actinide Elements and Compounds, Part 13 – The Gaseous Actinide Ions*, International Atomic Energy Agency, Wien, 1985; c) atomare Energieniveaus von Actiniden: J. Blaise, J.-F. Wyart, *Energy Levels and Atomic Spectra of the Actinides in International Tables of Selected Constants 20*, Tables Internationales de Constantes, Paris, 1992.
- [5] a) In einer früheren Arbeit wird von dem Ionenpaar $\text{UO}_2^{2+}/\text{O}_2^-$ berichtet, welches bei der Reaktion von Uranatomen mit O_2 in festem Argon bei 12 K

- beobachtet wird und dem „nackten“ UO_2^{2+} sehr nahe kommt: R. D. Hunt, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **1993**, 98, 3690. b) Die zweite Ionisierungsenergie von UO_2 wurde mit einem Born-Haber-Cyclus und einer Schätzung für die Gitterenergie von UO_2F_2 auf $12.0 \pm 0.2 \text{ eV}$ geschätzt: Y. Marcus, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, 37, 493.
- [6] a) H. H. Cornehl, C. Heinemann, D. Schröder, H. Schwarz, *Organometallics* **1995**, 14, 992; b) C. Heinemann, H. H. Cornehl, H. Schwarz, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 501, 201; c) J. Marçalo, A. Pires de Matos, W. J. Evans, *Organometallics* **1995**, 15, 345.
 - [7] T. Su, M. T. Bowers, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.* **1973**, 12, 347.
 - [8] a) K. A. Gingerich, *J. Chem. Phys.* **1967**, 47, 2192; b) P. B. Armentrout, R. V. Hodges, J. L. Beauchamp, *ibid.* **1977**, 66, 4683.
 - [9] a) K. Lammertsma, P. von R. Schleyer, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 1313; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 1321; b) L. M. Roth, B. S. Freiser, *Mass Spectrom. Rev.* **1991**, 10, 303; c) D. Mathur, *Phys. Rep.* **1993**, 225, 193.
 - [10] Zusammensetzung der Hartree-Fock-Grenzorbitale in den Molekülen a) UO_2^{2+} ($^1\Sigma_g^+$): $3\sigma_g$: 42% $2p(\text{O})$, 16% $6p(\text{U})$, 42% $5f(\text{U})$; $2\pi_u$: 83% $2p(\text{O})$, 7% $6p(\text{U})$, 10% $5f(\text{U})$; $3\sigma_u$: 70% $2p(\text{O})$, 6% $2s(\text{O})$, 12% $7s(\text{U})$, 12% $6d(\text{U})$; $1\pi_u$: 91% $2p(\text{O})$, 9% $6d(\text{U})$; b) UO_2^+ ($^2\Phi_u$): $3\sigma_u$: 50% $2p(\text{O})$, 20% $6p(\text{U})$, 30% $5f(\text{U})$; $2\pi_u$: 90% $2p(\text{O})$, 5% $6p(\text{U})$, 5% $5f(\text{U})$; $3\sigma_g$: 76% $2p(\text{O})$, 4% $2s(\text{O})$; 10% $7s(\text{U})$, 10% $6d(\text{U})$; $1\pi_g$: 92% $2p(\text{O})$, 8% $6d(\text{U})$.
 - [11] Die adiabatischen Ionisierungsenergien $\text{UO}_2^+ \rightarrow \text{UO}_2^{2+}$ sind nur wenig kleiner als die vertikalen Werte (15.00 und 14.66 eV für $^2\Phi_u$ bzw. $^2\Delta_u$).
 - [12] FAB von Uranylsalzen wurde ausführlich untersucht: T. J. Kemp, K. R. Jennings, P. A. Reed, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1995**, 885.
 - [13] Erste Messungen des kinetischen Energieverlustes des UO_2^+ -Strahls (Q_{min} -Wert) weisen auf eine bevorzugte Besetzung eines elektronisch angeregten (MO-Besetzung $3\sigma_u^+1\delta_u^+$ oder $3\sigma_u^+1\phi_u^+$; siehe Lit. [1, 2]) statt des Grundzustandes von UO_2^{2+} bei den „Charge-stripping“-Kollisionen hin.
 - [14] a) R. Srinivas, D. Sülzle, T. Weiske, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1991**, 107, 368; b) R. Srinivas, D. Sülzle, W. Koch, C. H. DePuy, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 5970.
 - [15] W. Küchle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1994**, 100, 7535.
 - [16] P.-O. Widmark, B. J. Persson, B. O. Roos, *Theor. Chim. Acta* **1991**, 79, 419.
 - [17] P. J. Knowles, C. Hampel, H.-J. Werner, *J. Chem. Phys.* **1993**, 99, 5219.
 - [18] MOLPRO ist ein Paket aus ab-initio-Rechenprogrammen, geschrieben von H.-J. Werner, P. J. Knowles, mit Beiträgen von J. Almlöf, R. D. Amos, M. J. O. Degnan, S. T. Elbert, C. Hampel, W. Meyer, K. Peterson, R. Pitzer, A. J. Stone, P. R. Taylor.

Kupfer(I)-unterstützte Stille-Kupplung von α -stannylsubstituierten Enolethern mit Enoltriflaten: Aufbau von komplexen Polyethergerüsten

Kyriacos Costa Nicolaou*, Mitsunobu Sato,
Neil D. Miller, Janet L. Gunzner, Johanne Renaud
und Edouard Untersteller

Naturstoffe mariner Herkunft mit Polyetherstruktur sind eine bemerkenswerte Klasse von Verbindungen, deren Komplexität und Strukturvielfalt Syntheschemiker immer noch beeindruckt und fasziniert^[1]. Ihre geringe Verfügbarkeit und ihre außerordentliche biologische Aktivität machen ihre Totalsynthese sowie den Entwurf, die Synthese und die Abklärung der biologischen Aktivität von Strukturanaloga erforderlich. Voraussetzung für diese Studien ist die Entwicklung neuer Verfahren zum Aufbau solcher Systeme^[2]. Zu den noch existierenden Herausforderungen auf diesem Gebiet zählt der Zugang zu den

[*] Prof. Dr. K. C. Nicolaou, M. Sato, N. D. Miller, J. L. Gunzner, J. Renaud, E. Untersteller
Department of Chemistry, The Scripps Research Institute
10666 N. Torrey Pines Road, La Jolla, CA 92037 (USA)
and
Department of Chemistry and Biochemistry, University of California
San Diego
9500 Gilman Drive, La Jolla, CA 92093 (USA)

[**] Wir danken Dr. Dee H. Huang und Dr. Gary Siuzdak für ihre Hilfe bei der Aufnahme der NMR- bzw. Massenspektren. Diese Arbeit wurde von den National Institutes of Health, der ALSAM Foundation sowie den Firmen Merck, Pfizer, Hoffmann La Roche, Amgen und Unitika (Japan) gefördert.