

- [7] Die bisher erwähnten Zwischenprodukte wurden lediglich massenspektrometrisch charakterisiert. Deshalb wurde auf dieser Stufe der Syntheseroute eine umfangreiche NMR-spektroskopische Untersuchung ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ,  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -COSY,  $^1\text{H}$ ,  $^1\text{H}$ -NOESY) von **12** vorgenommen, wobei trotz gleicher Anzahl der Signalgruppen wie bei der analogen Verbindung **7** im  $^1\text{H}$ -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 $\text{UO}_2^{2+}**$

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  $\text{UO}_2^{2+}$  ist das Leitmotiv der Koordinationschemie dieses Elements, und folglich wurden vielfältige experimentelle<sup>[1]</sup> wie auch theoretische<sup>[2]</sup> Untersuchungen an  $\text{UO}_2^{2+}$  und verwandten Molekülen<sup>[3]</sup> im Hinblick auf deren strukturelle, elektronische und spektroskopische Eigenschaften durchgeführt. Trotz zahlreicher Daten, die über  $\text{UO}_2^{2+}$ -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  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ionen beschrieben. Die bekannten Standardbildungsenthalpien<sup>[4]</sup> von  $\text{UO}_x^{y+}$ ,  $x = 0–2$ ,  $y = 1, 2$ , sind in Tabelle 1 zusammengefaßt<sup>[5]</sup>. Wir untersuchen die Gasphasenchemie<sup>[6]</sup> von f-Elementen und berichten

Tabelle 1.  $\Delta H_f^\circ$ -Werte [kcal mol<sup>-1</sup>] von  $\text{UO}_x^{y+}$ .

	$\text{U}^{y+}$	$\text{UO}_x^{y+}$	$\text{UO}_2^{2+}$	Lit.
$y = 0$	127	$6 \pm 2$	$-111 \pm 1$	[4a]
$y = 1$	270	135	14	[4a]
$y = 2$	$544 \pm 12$	–	–	[4b]

ten hier über die erste experimentelle Beobachtung sowie die thermochemische Charakterisierung des „nackten“ Uranyl(2+)-Kations  $\text{UO}_2^{2+}$  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

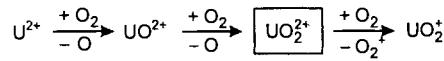
[\*] Prof. Dr. H. Schwarz, Dipl.-Chem. H. H. Cornehl, Dr. C. Heinemann  
Institut für Organische Chemie der Technischen Universität Berlin  
Straße des 17. Juni 135, D-10623 Berlin  
Telefax: Int. + 30/314 21102  
E-mail: schw0531@rzsp5.chem.tu-berlin.de

Dr. A. Pires de Matos, Dr. J. Marçalo  
Instituto Tecnológico 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.

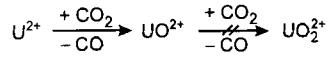
bestätigen und die den Dioxiden zugrundeliegenden elektronischen Strukturen aufdecken.

Im ersten Experiment wurde  $\text{UO}_2^{2+}$  bei thermischer Energie durch Ionen-Molekül-Reaktionen Laser-generierter, doppelt positiv geladener Uranionen mit einer Reihe von Sauerstoffdionen in einem Fourier-Transform-Ionen-Cyclotron-Resonanz(FTICR)-Massenspektrometer erzeugt. So entsteht  $\text{UO}_2^{2+}$  aus der Reaktion von  $\text{U}^{2+}$  mit molekularem Sauerstoff in einem zweistufigen Prozeß (Schema 1). Während die primäre Bildung von  $\text{UO}_2^{2+}$  aus  $\text{U}^{2+}/\text{O}_2$  bei Kollisionsrate erfolgt ( $k_{\text{beob}} = k_{\text{ADO}}$ ,



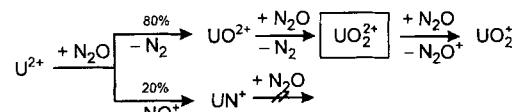
Schema 1.

der aus der gemittelten Dipolorientierungstheorie<sup>[7]</sup> berechneten Kollisionsrate), ist die Sekundärreaktion von  $\text{UO}_2^{2+}$  mit  $\text{O}_2$ , welche  $\text{UO}_2^{2+}$  liefert, um mehr als eine Größenordnung langsamer ( $k_{\text{beob}} = 4\% k_{\text{ADO}}$ ). In einem dritten Schritt überträgt das so gebildete  $\text{UO}_2^{2+}$  ein Elektron auf  $\text{O}_2$ , und es entstehen einfach geladenes Urandioxid und  $\text{O}_2^+$  als Endprodukte ( $k_{\text{beob}} = 35\% k_{\text{ADO}}$ ).



Schema 2.

$\text{U}^{2+}$  kann auch mit Kohlendioxid (Schema 2) oder Distickstoffoxid (Schema 3) oxidiert werden. Im Falle von  $\text{CO}_2$  endet die Oxidation bereits beim diatomaren  $\text{UO}_2^{2+}$ , 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  $\text{UO}_2^{2+}$  deutlich langsamer ( $k_{\text{obs}} = 3\% k_{\text{ADO}}$ ). Außerdem werden neben  $\text{UO}_2^{2+}$  in der  $\text{U}^{2+}/\text{N}_2\text{O}$ -Reaktion auch die einfach geladenen Kationen  $\text{UN}^+$ <sup>[3d, 8]</sup> und  $\text{NO}^+$  gebildet, was in Übereinstimmung mit der niedrigeren Ionisierungsenergie (IE) von  $\text{NO}$  (IE = 9.3 eV) verglichen mit der von  $\text{N}_2$  (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  $\text{UO}_2^{2+}$  zu 127 kcal mol<sup>-1</sup>, die ihrerseits  $\Delta H_f^\circ(\text{UO}_2^{2+}) < 489$  kcal mol<sup>-1</sup> liefert. Aus der Bildung von  $\text{UO}_2^{2+}$  aus  $\text{UO}_2^{2+}/\text{O}_2$  folgt  $\text{BDE}(\text{UO}_2^{2+}-\text{O}) > 119$  kcal mol<sup>-1</sup>, also  $\Delta H_f^\circ(\text{UO}_2^{2+}) < 430$  kcal mol<sup>-1</sup>. Schließlich liefert die Beobachtung eines Ladungstransfers zwischen  $\text{N}_2\text{O}$  und  $\text{UO}_2^{2+}$  noch die Untergrenze  $\Delta H_f^\circ(\text{UO}_2^{2+}) > 311$  kcal mol<sup>-1</sup>, und es ergibt sich  $\Delta H_f^\circ(\text{UO}_2^{2+}) = 371 \pm 60$  kcal mol<sup>-1</sup>, das einer zweiten Ionisierungsenergie für Urandioxid von  $15.4 \pm 2.6$  eV entspricht. Aus den so erhaltenen thermischen Daten läßt sich unmittelbar folgende Schlüssefolgerung ziehen: Sowohl  $\text{UO}_2^{2+}$  als auch  $\text{UO}_2^{2+}$  sind thermodynamisch stabile Dikationen, d. h. die molekularen Dikationen liegen energetisch unterhalb der niedrigsten Dissoziationskanäle (für  $\text{UO}_2^{2+}$ :  $\Delta H_f^\circ(\text{U}^{2+}) + \Delta H_f^\circ(\text{O}) = 604 \pm 12$  kcal mol<sup>-1</sup>; für  $\text{UO}_2^{2+}$ :  $\Delta H_f^\circ(\text{UO}^+) + \Delta H_f^\circ(\text{O}^+) = 509$  kcal mol<sup>-1</sup>,  $\Delta H_f^\circ(\text{UO}_2^{2+}) + \Delta H_f^\circ(\text{O}) < 549$  kcal mol<sup>-1</sup>). Mit anderen Worten: Ein metastabiler Zerfall der doppelt geladenen Ionen in einfach geladene Fragmente über eine „Coulomb-Explosion“<sup>[9]</sup> kann nicht aus dem Grundzustand heraus stattfinden.

Angesichts der relativ großen Fehlerbreite wurden die experimentell abgeleiteten thermochemischen Daten mit der Coupled-cluster-Methode (CCSD) mit einem quasirelativistischen ab-initio-Pseudopotential für Uran theoretisch überprüft. Dabei wurde die zweite Ionisierungsenergie von  $\text{UO}_2^+$  berechnet, da diese über  $\Delta H_f(\text{UO}_2^+)$  direkt zu der zentralen thermodynamischen Größe  $\Delta H_f(\text{UO}_2^{2+})$  führt.  $\text{UO}_2^+$  leitet sich vom geschlossensenschaligen Ion  $\text{UO}_2^{2+}$  (siehe das MO-Diagramm in Abb. 1) durch Hinzufügen eines Elektrons in eines der Uran-zentrierten

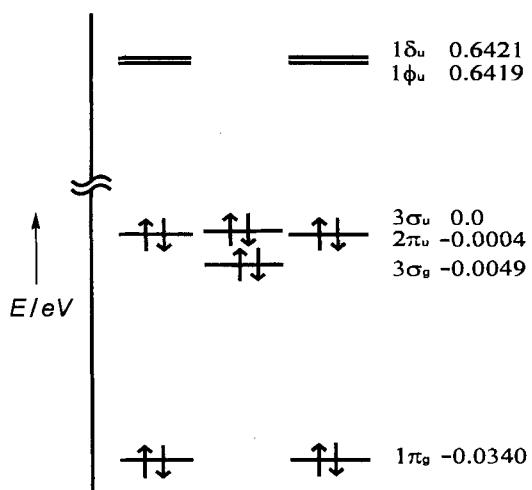


Abb. 1. Hartree-Fock-Grenzorbitalschema der Moleküle  $\text{UO}_2^+$  und  $\text{UO}_2^{2+}$ . Die gezeigte Besetzung entspricht dem  $1\Sigma_g^+$ -Grundzustand von  $\text{UO}_2^{2+}$ . Die  $2\Delta_u$ - und  $2\Phi_u$ -Zustände von  $\text{UO}_2^+$  werden durch Zugabe eines einzelnen Elektrons in ein  $18_u$ - bzw. ein  $1\Phi_u$ -Orbital erhalten.

nicht-bindenden  $1\delta_u$ - oder  $1\Phi_u$ -Orbitale ab; letztere haben einen reinen atomaren Charakter. Die übrigen Grenzorbitale des Moleküls sind bindende Kombinationen aus den 7s-, 6d-, 6p- und 5f-Atomorbitalen des Urans und den 2s- und 2p-Orbitalen der Sauerstoffatome<sup>[10]</sup>. Die berechneten U-O-Gleichgewichtsabstände für die niedrigliegenden Zustände von  $\text{UO}_2^+$  und den  $1\Sigma_g^+$ -Grundzustand von  $\text{UO}_2^{2+}$  sind in Tabelle 2 aufgelistet. Im ΛS-Kopplungsschema wird der Grundzustand von  $\text{UO}_2^+$  als  $2\Phi_u$  beschrieben mit einer adiabatischen Anregungsenergie von 0.1 eV zum  $2\Delta_u$ -Term. Die Uran-Sauerstoff-Abstände (Tabelle 2) in den beiden niedrigsten elektronischen Zuständen von  $\text{UO}_2^+$  sind um 0.06–0.07 Å länger als im Uranyl(2+)-Kation. Bei der Ionisierung von  $\text{UO}_2^+$  zu  $\text{UO}_2^{2+}$  erhöht sich die Ladung  $q(\text{U})$  am Uran um 0.61e ( $\text{UO}_2^+$ ,  $2\Phi_u$ ,  $q(\text{U}) = +2.32$ ;  $\text{UO}_2^{2+}$ ,  $q(\text{U}) = +2.93$ ), also weniger als die 1.0e, welche aufgrund des Charakters des einfach besetzten höchsten Molekülorbitals von  $\text{UO}_2^+$  zu erwarten wären. Die mit der Ionisierung verbundene Reorganisation der Uran-Sauerstoff-Wechselwirkung spiegelt sich in der Zusammensetzung der bindenden Molekülorbitale wider, welche bei der Bildung von  $\text{UO}_2^{2+}$  aus  $\text{UO}_2^+$  mehr Uran-

5f-Charakter auf Kosten von Sauerstoff-2p-Beiträgen<sup>[10]</sup> erhalten. Die höhere Partialladung am Uran trägt zu den kürzeren Bindungen in  $\text{UO}_2^{2+}$  bei.

In Tabelle 2 sind die berechneten zweiten Ionisierungsenergien für  $\text{UO}_2$  aufgelistet. Spin-Bahn-Kopplung wurde bei den quantenchemischen Rechnungen nicht explizit berücksichtigt, jedoch verschwindet sie in erster Näherung bei geschlossenschligen Systemen. Die Spin-Bahn-Stabilisierung in  $\text{UO}_2^{2+}$  kann gemäß Abbildung 2 abgeschätzt werden: Die  $5f_\phi$ - und  $5f_\delta$ -Orbi-

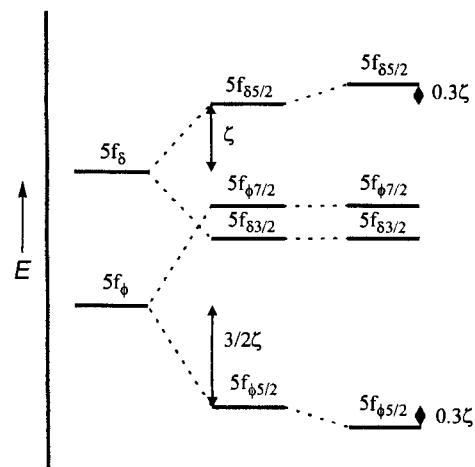


Abb. 2. Spin-Bahn-Effekte für  $5f_\phi$ - und  $5f_\delta$ -Orbitale in  $\text{UO}_2^{2+}$  nach Lit. [2c].

tale spalten in die  $5f_{\phi 7/2}/5f_{\phi 5/2}$  und  $5f_{\delta 5/2}/5f_{\delta 3/2}$ -Paare auf, aus denen die  $5/2$ -Komponenten in zusätzlicher Wechselwirkung miteinander stehen, so daß die Energie des niedrigsten  $5f_{\phi 5/2}$ -Orbitals  $1.8\zeta(\text{U}) = 0.36$  eV unter der des ungestörten  $5f_\phi$ -Orbitals liegt ( $\zeta(\text{U})$  ist die 5f-Spin-Bahn-Kopplungskonstante in Uran), während die Stabilisierung des niedrigsten  $5f_{\delta 3/2}$ -Orbitals  $1.0\zeta(\text{U}) = 0.2$  eV beträgt<sup>[2c]</sup>. Unter Berücksichtigung dieser Korrektur betragen die vorausgesagten vertikalen Ionisierungsenergien für den Grund- und den ersten angeregten Zustand von  $\text{UO}_2^+$  15.05 eV bzw. 14.63 eV<sup>[11]</sup>. Da die berechnete Ionisierungsenergie aufgrund der höheren Korrelationsenergie in  $\text{UO}_2^+$  im Vergleich zu  $\text{UO}_2^{2+}$  zu niedrig sein wird, ist zu erwarten, daß der exakte Wert für die zweite Ionisierungsenergie von  $\text{UO}_2$  in der oberen Hälfte des experimentell ermittelten Intervalls von  $15.4 \pm 2.6$  eV liegt.

In einem zweiten unabhängigen massenspektrometrischen Experiment (Abb. 3) wurden  $\text{UO}_2^{2+}$ -Ionen in „Charge-stripping“-(CS)-Kollisionen zwischen einfach geladenen  $\text{UO}_2^+$ -Ionen, erzeugt durch „fast-atom bombardment“ (FAB)<sup>[12]</sup>, mit  $\text{O}_2$ -Stoßpartnern bei 8 keV kinetischer Energie (Labormaßstab) generiert.

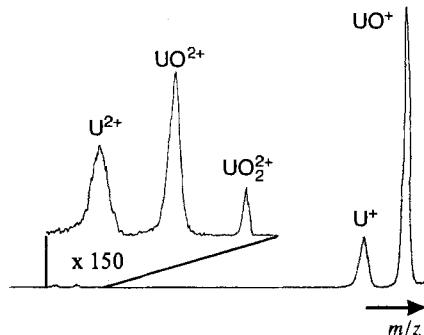


Abb. 3. B(2)-scan-„Charge-stripping“-Massenspektrum von  $\text{UO}_2^+$  massenselektiert durch B(1) und E(1); Sauerstoff (70% Transmission) wurde als Kollisionsgas verwendet.

Tabelle 2. Optimierte U-O-Bindungslängen [Å] für  $\text{UO}_2^+$  und  $\text{UO}_2^{2+}$  sowie berechnete [a] vertikale Energien  $E_v$  [eV] für den Prozeß  $\text{UO}_2^+ \rightarrow \text{UO}_2^{2+} + \text{e}^-$ .

	$\text{UO}_2^+$	$\text{UO}_2^{2+}$	$\text{UO}_2^{2+}$
$r(\text{U-O})$	1.753	1.766	1.697
$E_v$	15.05	14.63	–

[a] Differenzen der Gesamtenergien einschließlich Korrekturen für Spin-Bahn-Effekte, welche den niedrigsten elektronischen Zustand von  $\text{UO}_2^+$  um 0.36 eV ( $2\Phi_u$ ) und 0.20 eV ( $2\Delta_u$ ) stabilisieren [2c].

Als Hauptprodukte treten bei diesen Stößen die einfach geladenen Fragmente  $\text{UO}^+$  und  $\text{U}^+$  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  $\text{U}^{2+}$  und  $\text{UO}_2^{2+}$  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  $\text{UO}_2^+$  zusammen – eine Hypothese, welche gegenwärtig von uns überprüft wird<sup>[1,3]</sup>.

## 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  $\text{U}^{2+}$ -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 reites, 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 ( $k_{\text{A}D}$ ) [7] angegeben) wurden aus dem nach pseudo-erster Ordnung erfolgenden Abfall der Eduktionenintensität 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  $\text{UO}_2^+$ -Ionen durch FAB einer Suspension aus Uranylacetat in Sulfolan erzeugt, auf 8 keV kinetische Energie beschleunigt, mit B(1)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 (1s<sup>2</sup>1p<sup>10</sup>8d<sup>8</sup>)/[8s<sup>7</sup>p<sup>6</sup>d<sup>4</sup>f]-Valenzbasissatz [15], welcher um zwei g-artige Polarisationsfunktionen (Exponenten: 1.2649 und 0.5060) erweitert wurde, durchgeführt. Für Sauerstoff wurde ein (1s<sup>2</sup>p<sup>4</sup>d)/[6s<sup>5</sup>p<sup>3</sup>d]-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 Programm Paket 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 Nullpunktsschwingungsenergien 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. Pykkö, 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. Pykkö, 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. Kafasi, *NIST Standard Reference Database, Positive Ion Energies*, 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  $\text{O}_2$  in festem Argon bei 12 K

beobachtet wird und dem „nackten“  $\text{UO}_2^{2+}$  sehr nahe kommt: R. D. Hunt, L. Andrews, *J. Phys. Chem.* **1993**, *98*, 3690. b) Die zweite Ionisierungsenergie von  $\text{UO}_2$  wurde mit einem Born-Haber-Cyclus und einer Schätzung für die Gitterenergie von  $\text{UO}_2\text{F}_2$  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*, 2129; 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)  $\text{UO}_2^{2+}$  ( $^1\Sigma_g^+$ ):  $3\sigma_g: 42\% 2p(\text{O})$ ,  $16\% 6p(\text{U})$ ,  $42\% 5f(\text{U})$ ;  $2\pi_u: 83\% 2p(\text{O})$ ,  $7\% 6p(\text{U})$ ,  $10\% 5f(\text{U})$ ;  $3\sigma_g: 70\% 2p(\text{O})$ ,  $6\% 2s(\text{O})$ ,  $12\% 7s(\text{U})$ ,  $12\% 6d(\text{U})$ ;  $1\pi_g: 91\% 2p(\text{O})$ ,  $9\% 6d(\text{U})$ ; b)  $\text{UO}_2^{2+}$  ( $^2\Phi_u$ ):  $3\sigma_u: 50\% 2p(\text{O})$ ,  $20\% 6p(\text{U})$ ,  $30\% 5f(\text{U})$ ;  $2\pi_u: 90\% 2p(\text{O})$ ,  $5\% 6p(\text{U})$ ,  $5\% 5f(\text{U})$ ;  $3\sigma_g: 76\% 2p(\text{O})$ ,  $4\% 2s(\text{O})$ ,  $10\% 7s(\text{U})$ ,  $10\% 6d(\text{U})$ ;  $1\pi_g: 92\% 2p(\text{O})$ ,  $8\% 6d(\text{U})$ .
- [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 Uransalzen 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  $\text{UO}_2^+$ -Strahls ( $Q_{\text{min}}$ -Wert) weisen auf eine bevorzugte Besetzung eines elektronisch angeregten (MO-Besetzung  $3\sigma_g^1 18_e^1$  oder  $3\sigma_g^1 1\phi_u^1$ , siehe Lit. [1, 2]) statt des Grundzustandes von  $\text{UO}_2^+$  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. Deegan, S. T. Elbert, C. Hampel, W. Meyer, K. Peterson, R. Pitzer, A. J. Stone, P. R. Taylor.

## Kupfer(I)-unterstützte Stille-Kupplung von $\alpha$ -stannylysubstituierten 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 Synthesechemiker immer noch beeindruckt und fasziniert<sup>[1]</sup>. 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<sup>[2]</sup>. 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.