

# Eine weiche Alternative zum $\{(C_5Me_5)_2U\}$ -Leitmotiv

Michel Ephritikhine\*

Actinoide · Metallocene · N,P-Liganden · Uran

**I**m Unterschied zu den Metallocenverbindungen  $[(C_5H_5)_2MCl_2]$  ( $M = Ti, Zr, Hf$ ) und  $[(C_5H_5)_2LnCl]$  ( $Ln = \text{Lanthanoid}$ ), die zu den Eckpfeilern der Gruppe-4- und Gruppe-4f-Organometallchemie zählen, schienen derartige Spezies bei den Actinoiden instabil zu sein, da sie Ligandenumverteilungsreaktionen eingehen.<sup>[1]</sup> Mit der Entdeckung des Bis(pentamethylcyclopentadienyl)-Komplexes  $[(C_5Me_5)_2AnCl_2]$  und seiner Derivate ( $An = Th, U$ ) durch Marks et al.<sup>[2]</sup> erwies sich die  $(C_5Me_5)_2$ -Ligandenumgebung als außerordentlich hilfreich, um die Actinoidchemie in nichtwässrigen Medien voranzubringen. Dieses System stabilisiert nicht nur die Komplexe gegenüber Ligandendissociation und -austausch, sondern unterstützt auch eine Vielzahl von Oxidationsstufen, wie etwa +III bis +VI beim Uran. Durch den großen Raumbedarf und die elektronische Absättigung, die mit diesem Ligandengerüst einhergehen, sind überdies nur wenige Koordinationsstellen für chemische Umsetzungen zugänglich.

Diese Eigenschaften erklären die herausragende Stellung der  $(C_5Me_5)_2$ -Metallocenkomplexe in der Actinoidchemie; ihnen wird unter verschiedenen Aspekten, die von der Theorie bis zu katalytischen Anwendungen reichen, große Aufmerksamkeit zuteil. Allerdings bringt der Einsatz des  $C_5Me_5$ -Liganden zwei wesentliche Nachteile mit sich: 1) Bei der Oxidation von  $\{(C_5Me_5)_2U\}$ -Komplexen wird das organische Dimerisierungsprodukt des  $C_5Me_5$ -Liganden freigesetzt,<sup>[3]</sup> und 2) steht dem Liganden nur eine einzige Koordinationsweise – als  $\eta^5-C_5Me_5$ -Ligand – offen. So wurde versucht, die Actinoidchemie durch die Anwendung neuer Heteroatomliganden weiterzuentwickeln, wobei man wegen des elektropositiven Charakters der f-Elemente Liganden mit Sauerstoff- und Stickstoffatomen als harten Donoren den Vorzug gab. Obwohl einige dieser Liganden Strukturen und Reaktionen unterstützten, die gegenwärtig mit Cyclopentadienylsystemen nicht zugänglich sind, erwies sich keiner von ihnen als vergleichbar erfolgreich. Beispielsweise unterliegt der Tris(pyrazolylborat)-Ligand, der als anorganisches Genenstück von  $C_5Me_5$  angesehen wird, einer leichten Spaltung der B-N-Bindungen bei der Koordination an stark elektropositive Metalle.<sup>[4]</sup> Es stellte sich heraus, dass der Amidinatligand, der ebenfalls eine Alternative zur Cyclopentadienyl-

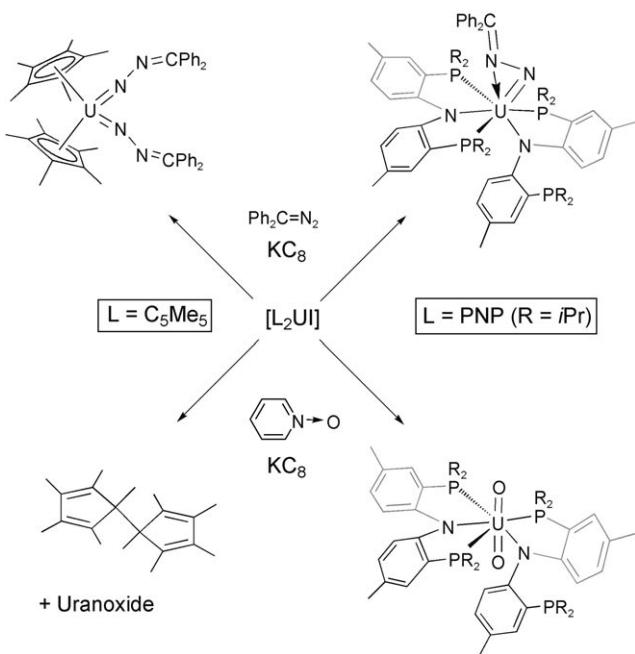
gruppe wäre, Uranverbindungen der Oxidationsstufen +III bis +VI stabilisiert,<sup>[5]</sup> doch stehen vergleichende Reaktivitätsuntersuchungen mit den  $\{(C_5Me_5)_2U\}$ -Komplexen noch aus.

Einen Fortschritt brachten aber Vergleiche zwischen den Strukturen und Reaktionen von  $\{(C_5Me_5)_2U\}$ - und  $\{(\text{PNP})_2U\}$ -Komplexen, die Kiplinger et al. kürzlich veröffentlichten.<sup>[10]</sup> Der weiche und widerstandsfähige PNP-Pinzenligand von Ozerov<sup>[6]</sup> hatte sich bereits in der Übergangsmetallchemie zur Stabilisierung von reaktiven Spezies wie Gruppe-4-Alkylenen, -Alkylidinen, -Phosphinidenen und -Imiden bewährt. Dieser Ligand wurde von Hou et al. in die f-Element-Chemie eingeführt; sie synthetisierten die Lanthanoidkomplexe  $[(\text{PNP}^{\text{Ph}})\text{Ln}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)(\text{thf})_2]^+$  ( $\text{PNP}^{\text{Ph}} = [2-(\text{Ph}_2\text{P})\text{C}_6\text{H}_4]_2\text{N}$ ), die wirksame Katalysatoren der Isoprenpolymerisation bei hoher *cis*-1,4-Selektivität und sehr schmaler Molekulargewichtsverteilung sind.<sup>[7]</sup> Kiplinger et al. hatten schon den ersten Lanthanoid-Phosphinidenkomplex  $[\{(\text{PNP})\text{Lu}(\mu\text{-PMes})\}_2]$  ( $\text{PNP} = \text{Bis}[2\text{-}(diisopropylphosphanyl)-4-methylphenyl]amido$ ) hergestellt.<sup>[8]</sup> Nun befestigten sie den PNP-Liganden an einem Uranatom und isolierten Lewis-Basen-Addukte von  $[(\text{PNP})\text{UCl}_3]$  und  $[(\text{PNP})_2\text{UI}_2]$  sowie mit  $[(\text{PNP})_2\text{UCl}_2]$  und  $[(\text{PNP})_2\text{UI}]$  die ersten Komplexe, in denen zwei PNP-Liganden an ein Metallzentrum koordiniert sind.<sup>[9]</sup> Wie ein Vergleich der Strukturen von Komplexen mit einem oder zwei PNP-Liganden und entsprechenden  $C_5Me_5$ -Analoga bewies, sorgt der PNP-Ligand für eine höhere Raumfüllung und ist stärker elektronenliefernd als die Cyclopentadienylgruppe. Ebenso zeigten die Kristallstrukturen, dass der PNP-Ligand bei der Bindung an Uran neue Koordinationsarten annehmen kann. So konnte der  $\kappa^3-(P,N,P)$ -Ligand eine pseudomeridionale oder pseudofaciale Geometrie aufweisen. Die Strukturen von  $[(\text{PNP})_2\text{UCl}_2]$  im festen Zustand und in Lösung offenbarten zudem das neuartige  $\kappa^2-(P,N)$ -Koordinationsmotiv; der PNP-Ligand kann folglich auch hemikalibel binden.

Über diese ersten Ergebnisse zur Koordination des PNP-Liganden an Uran(III)- und Uran(IV)-Halogenide hinaus wiesen Kiplinger et al. nach, dass dieses Ligandengerüst neue Reaktivitätsmuster für die Actinoide erschließt.<sup>[10]</sup> Genau wie im Fall von  $[(C_5Me_5)_2\text{UI}(\text{thf})]$  wurde  $[(\text{PNP})_2\text{UI}]$  in Gegenwart von  $\text{KC}_8$  in ein Uran(II)-Synthon überführt. Dies verdeutlicht die Reaktion dieses Systems mit Hexachlorethan zur Uran(IV)-Verbindung  $[(\text{PNP})_2\text{UCl}_2]$ . Der PNP-Ligand eignet sich somit auch für niedervalente Urankomplexe. Die Reduktionskraft von  $[(\text{PNP})_2\text{UI}]$  (**1**) wurde in Umsetzungen mit Diphenyldiazomethan und Pyridin-N-oxid untersucht: Bemerkenswerterweise zeigte sich in beiden Reaktionen ein

[\*] Dr. M. Ephritikhine  
CEA, IRAMIS, Service de Chimie Moléculaire  
CNRS URA 331, CEA/Saclay  
91191 Gif-sur-Yvette (Frankreich)  
Fax: (+33) 1-6908-6640  
E-Mail: michel.ephritikhine@cea.fr

von  $[(C_5Me_5)_2UI(\text{thf})]$  (**2**) abweichendes Verhalten, und es entstanden Strukturen, die bei den Actinoiden oder Übergangsmetallen unbekannt sind (Schema 1).



**Schema 1.** Unterschiedlicher Reaktionsverlauf für  $[(C_5Me_5)_2UI]$  (links) und  $[(PNP)_2UI]$  (rechts).

Während  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}_2$  mit **2** zu dem Bis(imido)-Uran(VI)-Komplex  $[(C_5Me_5)_2\text{U}(=\text{N}-\text{N}=\text{CPh}_2)_2]$  reagiert, wurde der PNP-Komplex **1** in das Uran(IV)-Derivat  $[(\text{PNP})_2\text{U}-\{\eta^2-(\text{N},\text{N}')=\text{N}-\text{N}=\text{CPh}_2\}]$  umgewandelt, das der erste Actinoid-Hydrazonido-Komplex ist und der erste Komplex überhaupt, in dem ein derartiger Ligand durch ein einzelnes Metallatom stabilisiert wird. Zudem sorgen die beiden PNP-Liganden für eine neuartige Koordinationsumgebung mit  $\kappa^3$ -( $P,N,P'$ )- und  $\kappa^2$ -( $P,N$ )-Bindungsweise. Somit ist die Flexibilität des Pinzetteliganden bestätigt, der in der Lage ist, sich den sterischen und elektronischen Anforderungen des Metallzentrums anzupassen. Dieser Hydrazonido-Komplex könnte einen günstigen Ausgangspunkt zur Erforschung von Actinoid-Metallanitrenen darstellen, die durch N-N-Bindungsspaltung zugänglich sein sollten. Solche Verbindungen werden gegenwärtig in der Übergangsmetallreihe ausführlich erforscht.<sup>[11]</sup> Die Reaktionen von **1** und **2** mit  $\text{Ph}_2\text{C}=\text{N}_2$  liefern zudem  $[(\text{PNP})_2\text{UI}_2]$  bzw.  $[(C_5Me_5)_2\text{UI}_2]$ , die in Gegenwart von  $\text{KC}_8$  zu **1** und **2** zurückreduziert werden können, was eine vollständige Überführung in die Hydrazonido- und Bis(imido)-Verbindungen ermöglichte.

Nach Reduktion von  $[(\text{PNP})_2\text{UI}]$  sind nicht nur Uran(IV)-Komplexe erhältlich, sondern beispielsweise auch die Uranyl(VI)-Verbindung  $[(\text{PNP})_2\text{UO}_2]$ , die bei der Umsetzung mit 2 Äquivalenten Pyridin-N-oxid in Gegenwart von  $\text{KC}_8$  als alleiniges Produkt anfällt. Dieser Komplex, in dem die PNP-Liganden erneut im  $\kappa^3$ - und  $\kappa^2$ -Modus gebunden sind, ist die

erste Uranyl-Phosphan-Verbindung; sie widerlegt die allgemeine Annahme, dass das  $[\text{UO}_2]^{2+}$ -Ion nicht durch einen neutralen und weichen Liganden koordiniert werden kann, und bestätigt die Fähigkeit der PNP-Gruppe, hochvalente Urankomplexe zu stabilisieren. Dagegen ergab die Reaktion von **2**/ $\text{KC}_8$  mit Pyridin-N-oxid nicht identifizierte uranhaltige Produkte sowie das Dimer des  $C_5\text{Me}_5$ -Liganden als einzige  $C_5\text{Me}_5$ -haltige Verbindung. Dieser Vergleich beweist, dass das PNP-Gerüst auch dann für Stabilität sorgen kann, wenn  $C_5\text{Me}_5$  versagt, und dass Sackgassen in der Metallocenchemie der Actinoide durch den Einsatz dieses weichen PNP-Liganden zu umgehen sind.

Zusammenfassend konnte gezeigt werden, dass der flexible und hemibile PNP-Ligand nieder- und hochvalente Uranspezies stabilisieren kann. Die  $(\text{PNP})_2$ -Koordination bildet eine wichtige Alternative zur  $(C_5\text{Me}_5)_2$ -Ligandenumgebung und eröffnet einen Zugang zu verschiedenartigen Strukturen und Reaktionsmuster. Während sich  $[(C_5\text{Me}_5)_2\text{AnCl}_2]$  und  $[(C_5\text{Me}_5)_2\text{UI}(\text{thf})]$  als Vorstufen für zahlreiche Derivate bewährt haben, bleibt nachzuweisen, ob die PNP-Entsprechungen derartige Reaktionen in Gegenwart von verschiedenen funktionellen Gruppen eingehen. Als Produkte solcher Reaktionen könnten hochreaktive neutrale und kationische Spezies entstehen, die viele nützliche Anwendungen insbesondere in der Katalyse finden sollten.

Eingegangen am 27. Januar 2009  
Online veröffentlicht am 2. Juni 2009

- [1] a) T. J. Marks, R. D. Ernst in *Comprehensive Organometallic Chemistry*, Bd. 3 (Hrsg.: G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel), Pergamon, Oxford, **1982**, S. 173; b) R. D. Ernst, W. J. Kennelly, C. S. Day, V. W. Day, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2656.
- [2] J. M. Manriquez, P. J. Fagan, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 3939.
- [3] P. B. Duval, C. J. Burns, D. L. Clark, D. E. Morris, B. L. Scott, J. D. Thompson, E. L. Werkema, L. Jia, R. A. Andersen, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3461; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 3357.
- [4] N. Marques, A. Sella, J. Takats, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2137.
- [5] a) C. Villiers, P. Thuéry, M. Ephritikhine, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 4624; b) M. Wedler, M. Noltemeyer, F. T. Edelmann, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 64; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 72; c) M. Wedler, H. W. Roesky, F. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 345, C1.
- [6] L. Fan, B. M. Foxman, O. V. Ozerov, *Organometallics* **2004**, *23*, 326.
- [7] L. Zhang, T. Suzuki, Y. Luo, M. Nishiura, Z. Hou, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1941; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1909.
- [8] J. D. Masuda, K. C. Jantunen, O. V. Ozerov, K. J. T. Noonan, D. P. Gates, B. L. Scott, J. L. Kiplinger, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 2408.
- [9] T. Cantat, B. L. Scott, D. E. Morris, J. L. Kiplinger, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 2114.
- [10] T. Cantat, C. R. Graves, B. L. Scott, J. L. Kiplinger, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3735; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3681.
- [11] D. J. Mindiola, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1580; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1557.