

Hydrierung von CO an einem Uran(III)-Zentrum**

Oanh P. Lam und Karsten Meyer*

Fischer-Tropsch-Synthese · Kohlenmonoxid ·
Kupplungen · Reduktionen · Uran

Ein vorübergehender Mangel an fossilen Brennstoffen wurde zum geschichtlichen Ausgangspunkt für die Untersuchung der CO-Hydrierung zur Synthese flüssiger Kohlenwasserstoffe.^[1] Die zunehmende industrielle Bedeutung dieses Gebiets ist auf die immer stärkere Nachfrage nach sauberen und erneuerbaren Energien zurückzuführen. Eine der ältesten Methoden zur Fixierung von Kohlenstoff geht vom Mechanismus nach Wood und Ljungdahl aus, nach dem Acetyl-Coenzym A aus CO durch natürliche Prozesse oder enzymkatalytisch aus der Reduktion von CO₂ erhalten werden kann.^[2] Wegen der Reaktionsträgheit von CO ist die Nachahmung dieses Reaktionsweges allerdings sehr anspruchsvoll. Um dieses und andere inerte kleine Moleküle, wie CO₂ und N₂, die zu den Grundbausteinen des Lebens gehören, zu aktivieren und zu funktionalisieren, wird ein geeigneter reduzierender Metallkomplex benötigt. In den vergangenen Jahrzehnten konnte gezeigt werden, dass sich Urankomplexe mit niedriger Oxidationsstufe hervorragend für die Aktivierung kleiner Moleküle eignen. Bereits Fritz Haber berichtete, dass „Uran als Katalysator alle in der Literatur veröffentlichten Systeme an Effizienz übertreffen würde“, als er sich auf die Umwandlung von N₂ in NH₃ bezog.^[3] Neueste Befunde lassen außerdem vermuten, dass Uran ein geeigneter Promotor im Fischer-Tropsch-Verfahren sein könnte, in dem CO und H₂ zu flüssigen Kohlenwasserstoffen umgewandelt werden.^[1,4–7]

Trotz des offensichtlichen Potenzials von Uran sind Reaktionen der f-Elemente mit CO, vor allem verglichen mit denen der Übergangsmetalle, nur unzureichend erforscht. Diese Tatsache dürfte auf die schwachen π-Rückbindungen in Komplexen der f-Elemente zurückzuführen sein. Der erste CO-Komplex des Urans, [(C₅H₄SiMe₃)₃U(CO)], wurde 1986 von Andersen et al. synthetisiert und zeigte geringe π-Rückbindungen. Den Nachweis dafür lieferte das IR-Spektrum, in dem die CO-Bande bei 1976 cm⁻¹ energetisch deutlich nied-

riger liegt als die Bande von gasförmigem CO bei 2145 cm⁻¹.^[8] Auch beim kristallographisch charakterisierten Carbonylurankomplex [(C₅Me₄H)₃U(CO)], dessen CO-Bande bei 1922 cm⁻¹ (KBr) beobachtet wird, vermutet man U-CO-π-Rückbindungen.^[9] Aktuellen dichtefunktionaltheoretischen (DFT-)Rechnungen zufolge ist die Schwächung der C-O-Bindung vermutlich auf gefüllte π-Orbitale der Liganden von [Cp'₃U] (Cp' = C₅H₄SiMe₃, C₅HMe₄) zurückzuführen und nicht auf die nichtbindenden f-Orbitale des Metallzentrums.^[10]

Die kristallographische Charakterisierung des Urankomplexes [(C₅Me₅)₃U(CO)] gelang Evans et al. durch Verwendung des sterisch anspruchsvolleren Pentamethylcyclopentadienyl-Liganden anstelle von C₅Me₄H.^[11] Zudem konnte ein zweikerniger gemischvalenter Carbonylurankomplex mit einem chelatisierenden Liganden des Werner-Typs, [{({¹⁸BuArO)}₃tacn)U}₂(μ-CO)] (¹⁸BuArO = Trianion von 1,4,7-Tris(3,5-di-*tert*-butyl-2-hydroxybenzyl)-1,4,7-triazacyclonanon, L), synthetisiert werden, vermutlich über einen nucleophilen Angriff von [LU^{IV}(CO⁻)] an [LU^{III}].^[12] Die wenigen bis 2006 veröffentlichten Arbeiten haben geholfen, das Feld der Uranchemie zu erweitern, und belebten die Diskussion über den Beitrag der f-Orbitale zu Uran-Ligand-Bindungen. In all diesen Fällen wurde der CO-Ligand jedoch sterisch zu stark abgeschirmt oder nicht ausreichend aktiviert, um sich an weiteren chemischen Umwandlungen zu beteiligen. Eine solche Beteiligung wäre besonders nützlich, da die reduktive Homologisierung von CO vor allem für die C-C-Bindungsbildung im Fischer-Tropsch-Verfahren von großem Interesse ist. Eine Cyclomerisierung von fünf oder sechs CO-Einheiten zu Croconat- und Rhodizonat-Dianionen konnte mithilfe von geschmolzenen Alkalimetallen gezeigt werden (Abbildung 1, **D** und **E**).^[13] Das quadratisch-planare Squarat-Dianion (Abbildung 1, **C**) kann elektrochemisch bei sehr hohem CO-Druck erzeugt werden.^[14] Bis 2006 war die Synthese des trigonalen Deltat-Dianions (Abbildung 1, **B**) aus CO-Bausteinen für die Forschung ein unerreichtes Ziel, bis Cloke et al. schließlich die einfache Cyclotrimerisierung von

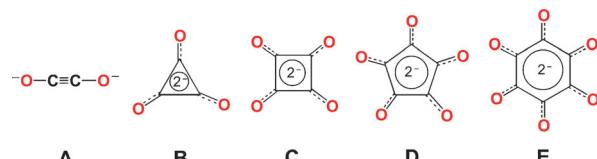


Abbildung 1. Strukturen der dianionischen C_nO_n²⁻-Verbindungen (n = 2–6).

[*] Prof. Dr. K. Meyer

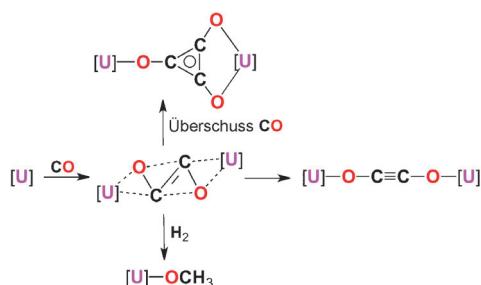
Department Chemie und Pharmazie
Universität Erlangen-Nürnberg
Egerlandstraße 1, 91058 Erlangen (Deutschland)
E-Mail: karsten.meyer@chemie.uni-erlangen.de
Homepage: <http://www.inorganic-chemistry.net>

Dr. O. P. Lam
Chemical Sciences Division
Lawrence Berkeley National Laboratory (USA)

[**] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 583) für die finanzielle Unterstützung.

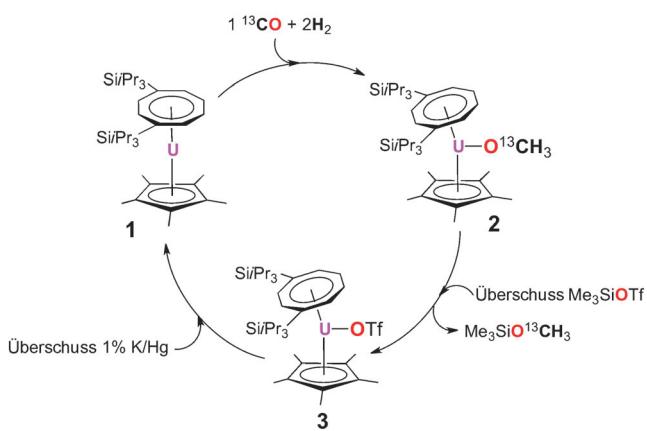
CO mithilfe des heteroleptischen Uran(III)-Sandwichkomplexes $[\text{U}(\eta^5\text{-Cp}^*)\{\eta^8\text{-C}_8\text{H}_6\text{-1,4-(SiPr}_3)_2\}]$ gelang.^[4]

Geringe sterische Veränderungen im Ligandsystem ermöglichen die Isolierung eines cyclotetramerisierten Produkts in Form eines über ein $\text{C}_4\text{O}_4^{2-}$ -Quadrat verbrückten Urankomplexes.^[5] Der Mechanismus dieser Reaktion verläuft vermutlich über ein relativ langlebiges „Zickzack“-Intermediat, $\text{U-C}_2\text{O}_2\text{-U}$, das mit CO weiterreagiert (Schema 1).^[6] So wird unter stöchiometrischen Bedingungen der Ethindiolaturnkomplex $[\{\text{U}(\eta^5\text{-Cp}^*)\{\eta^8\text{-C}_8\text{H}_6\text{-1,4-(SiPr}_3)_2\}\}_2\text{-}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-C}_2\text{O}_2)]$ (Abbildung 1, A) erhalten (Schema 1).^[6] Seitdem gab es zwei weitere Veröffentlichungen, die die reduktive Kupplung von CO durch Uran zum Alkindiolat belegen.^[15, 16]



Schema 1. Reaktivität des „Zickzack“- $\text{U-C}_2\text{O}_2\text{-U}$ -Intermediats. $[\text{U}] = [\text{U}(\eta^5\text{-Cp}^*)\{\eta^8\text{-C}_8\text{H}_6\text{-1,4-(SiPr}_3)_2\}]$.

Vor Kurzem berichteten Cloke et al., durch die Fischer-Tropsch-Synthese inspiriert, von der bemerkenswerten Umwandlung von CO/H_2 durch den dreiwertigen Urankomplex **1** in den Uran-Methanolat-Komplex $[\text{U}(\eta^5\text{-Cp}^*)(\text{OMe})\{\eta^8\text{-C}_8\text{H}_6\text{-1,4-(SiPr}_3)_2\}]$ (**2**; Schema 2 und Abbildung 2).^[7] Allerdings reagiert der isolierte Alkindiolatkomplex $[\{\text{U}(\eta^5\text{-Cp}^*)\{\eta^8\text{-C}_8\text{H}_6\text{-1,4-(SiPr}_3)_2\}\}_2\text{-}(\mu\text{-}\eta^1\text{:}\eta^1\text{-C}_2\text{O}_2)]$ nicht mit H_2 weiter. Die Hydrierung erfolgt nur, wenn die Uran(III)-Ausgangsverbindung $[\text{U}(\eta^5\text{-Cp}^*)\{\eta^8\text{-C}_8\text{H}_6\text{-1,4-(SiPr}_3)_2\}]$ (**1**) mit einem Äquivalent ^{13}CO , zeitnah gefolgt von zwei Äquivalenten H_2 ,



Schema 2. Der Synthesezyklus umfasst die urankatalysierte Hydrierung von ^{13}CO zum Methanolatkomplex **2**, gefolgt von der Bildung von $\text{Me}_3\text{SiO}^{13}\text{CH}_3$ und dem Urantriflat **3**, das mit K/Hg zu **1** rückreduziert werden kann.

versetzt wird (Schema 2). Durch einen leichten Überschuss an H_2 wird die Reaktion bemerkenswert selektiv, sodass keine erkennbaren kohlenstoffhaltigen Nebenprodukte entstehen. Die Molekülstruktur von **2** zeigt einen terminal koordinierten Methanolatliganden an einem gewinkelten Uran(IV)-Sandwichkomplex (Abbildung 2). Der U-O-C-Bindungswinkel ist

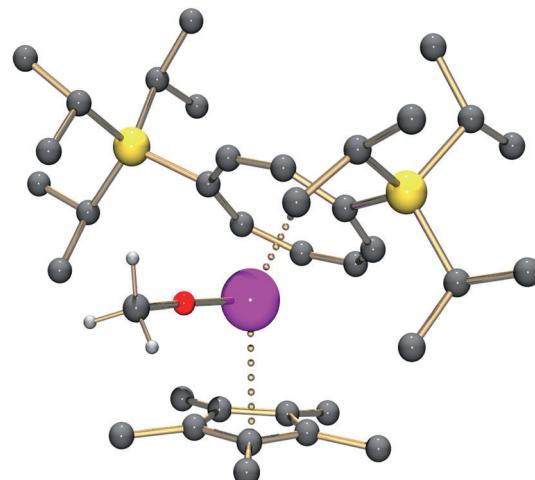


Abbildung 2. Kugel-Stab-Darstellung von **2**. Alle H-Atome, mit Ausnahme der des Methanolatliganden, wurden weggelassen. U violett, Si gelb, O rot, C grau.

nahezu linear ($178.3(5)^\circ$), und die U-O-Bindungslänge beträgt $2.058(4)$ Å. Obwohl DFT-Rechnungen einen gewissen Grad an Doppelbindungscharakter zwischen U und O und eine damit verbundene erhöhte Bindungsstärke vermuten lassen, kann der Methanolatligand als Silylderivat freigesetzt werden, wenn **2** mit Me_3SiOTf zum Uran(IV)-triflat-Komplex **3** umgesetzt wird (Schema 2). Die Rückreaktion von **3** zu **1** ist durch Reduktion mit K/Hg in THF möglich. Komplex **1** zeigte in Untersuchungen keine Reaktivität gegen H_2 , was vermuten lässt, dass die Bildung von **2** nicht über ein Hydridouran(IV)-Intermediat verläuft. Zudem konnte gezeigt werden, dass eine Lösung des „Zickzack“- $\text{U-C}_2\text{O}_2\text{-U}$ -Intermediats (bei -78°C isoliert) mit H_2 zu **2** reagiert (Schema 1). Aus mechanistischer Sicht ist die Bildung des Hydridourankomplexes nicht bevorzugt, sodass die Hydrierung des „Zickzack“-Intermediats wahrscheinlicher ist.

Die Arbeit von Cloke et al. zeigt exemplarisch die hohe Reduktionsfähigkeit von dreiwertigen Urankomplexen und demonstriert auf beeindruckende Weise, wie durch den Einfluss zweier Uranzentren eine effektive und einfache Funktionalisierung von CO gelingen kann. Diese Befunde sind umso bemerkenswerter, als Uran(III)-Komplexe auch die reduktive Disproportionierung von CO_2 ermöglichen und dabei ein zweikerniger, carbonatverbrückter Urankomplex sowie CO entstehen.^[17, 18] Folglich kann CO_2 in einem hypothetischen Katalyzyzyklus in CO umgewandelt werden, das selbst zu Methanol oder Methanolderivaten umgesetzt wird.

Als Grundbausteine des Lebens und potenzielle chemische Ausgangsmaterialien werden CO , CO_2 und N_2 in zahlreichen Gebieten wie Biologie, anorganische Chemie und Elektrochemie intensiv untersucht. Trotz unterschiedlicher

Herangehensweisen sind die Ziele identisch – die Synthese medizinisch, chemisch und industriell relevanter Verbindungen, die sich an Prozessen in der Natur orientiert, wie der Stickstoff- oder Kohlenstoff-Fixierung.

Obwohl die CO₂-Reduktion und die CO-Hydrierung von Cloke et al. nur in stöchiometrischen Mengen durchgeführt werden können, ist diese Arbeit ein Meilenstein für die CO₂-Aktivierung und -Funktionalisierung in der Chemie. Entscheidende Schritte für die Entwicklung eines effizienten Katalyseprozesses sind die Freisetzung des funktionalisierten Produkts und das Erreichen eines stöchiometrischen Kreislaufs. Die weitere Erforschung der Aktivierung kleiner Moleküle mit Urankomplexen wird zweifellos noch große Erfolge in der Urankatalyse hervorbringen. Betrachtet man die bisherige Reaktivitätsvielfalt von Uran(III)-Komplexen, können zukünftig noch viele weitere außergewöhnliche Bindungsformen und Reaktivitäten erwartet werden, die nur selten bei anderen Metallen zu beobachten sind.

Eingegangen am 16. Juni 2011

Online veröffentlicht am 31. August 2011

-
- [1] H. Tropsch, *Fuel Sci. Pract.* **1932**, *11*, 61–66; H. Tropsch, *Chem. World* **2011**, *8*, 51–53.
 - [2] C. Huber, G. Wächtershäuser, *Science* **1997**, *276*, 245–247.
 - [3] F. Haber: „Verfahren zur katalytischen Herrstellung von Ammoniak durch Vereinigung von Stickstoff und Wasserstoff zweckmäßig unter hohem Druck“, Deutschland, **1909**, DE229126.
 - [4] O. T. Summerscales, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. C. Green, N. Hazari, *Science* **2006**, *311*, 829–831.
 - [5] O. T. Summerscales, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, J. C. Green, N. Hazari, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 9602–9603.
 - [6] A. S. Frey, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, I. J. Day, J. C. Green, G. Aitken, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 13816–13817.
 - [7] A. S. P. Frey, F. G. N. Cloke, M. P. Coles, L. Maron, T. Davin, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 7013–7015; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 6881–6883.
 - [8] J. G. Brennan, R. A. Andersen, J. L. Robbins, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 335–336.
 - [9] J. Parry, E. Carmona, S. Coles, M. Hursthouse, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 2649–2650.
 - [10] L. Maron, O. Eisenstein, R. A. Andersen, *Organometallics* **2009**, *28*, 3629–3635.
 - [11] W. J. Evans, S. A. Kozimor, G. W. Nyce, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13831–13835.
 - [12] I. Castro-Rodriguez, K. Meyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11242–11243.
 - [13] L. Gmelin, *Ann. Phys. Chem.* **1825**, *4*, 31.
 - [14] G. Silvestri, S. Gambino, G. Filardo, G. Spadaro, L. Palmisano, *Electrochim. Acta* **1978**, *23*, 413–417.
 - [15] P. L. Arnold, Z. R. Turner, R. M. Bellabarba, R. P. Tooze, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 77–79.
 - [16] S. M. Mansell, N. Kaltsoyannis, P. L. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9036–9051.
 - [17] O. P. Lam, S. C. Bart, H. Kameo, F. W. Heinemann, K. Meyer, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 3137–3139.
 - [18] O. T. Summerscales, A. S. P. Frey, F. G. N. Cloke, P. B. Hitchcock, *Chem. Commun.* **2009**, 198–200.
-