

Alle Lanthanide und nun sogar Uran in der Oxidationsstufe + 2!

Gerd Meyer*

Lanthanide · Oxidationsstufe + 2 ·
Reduktionschemie · Uran

Die Familie der Selten-Erd-Elemente umfasst die Elemente Scandium, Yttrium und die Lanthanide (Lanthan bis Lutetium). In Verbindungen kommen sie wegen ihrer Valenzelektronenkonfiguration $(n)d^1(n+1)s^2$ alle dreiwertig vor. Die $4f^n$ -Elektronen ($n = 1-14$) der Lanthanide (Cer bis Lutetium) verhalten sich wie Rumpfelektronen. Seit ungefähr einhundert Jahren weiß man, dass einige Lanthanide (Samarium, Europium und Ytterbium) auch zweiwertig vorkommen können.^[1] Die Elemente Neodym, Dysprosium und Thulium wurden erst in der letzten Hälfte des 20. Jahrhunderts dieser exklusiven Gruppe zugefügt.^[2] Zunächst wurde die Oxidationsstufe + 2 in festen Dihalogeniden MX_2 entdeckt.^[2] Erst später konnten Koordinations- und Organometall-Chemiker stabile Verbindungen dieser Elemente in der Oxidationsstufe + 2 in Lösung herstellen.^[3] Die Lanthanide haben in all diesen Verbindungen die Elektronenkonfiguration $[Xe]4f^{n+1}5d^06s^0$, was die ionische Formulierung M^{2+} rechtfertigt.

Einen Konfigurationswechsel nach $[Xe]4f^n5d^16s^0$ beobachtet man für Lanthan, Cer, Praseodym und Gadolinium in den festen Diiodiden MI_2 .^[4] Diese Iodide sind zweidimensionale Metalle, die 5d-Elektronen delokalisieren in ein Leitungsband. Ausfrieren der d-Elektronen in einen lokalisierten Zustand scheint nur bei tiefen Temperaturen möglich, wie das Beispiel $Sc_{0.89}I_2$ und möglicherweise PrI_2 -IV zeigen.^[5] Es war daher eine große Überraschung, als 2008 berichtet wurde, dass die 5d¹-Konfiguration lokalisiert in einer metallorganischen Koordinationsverbindung erhalten werden konnte. Drei der großvolumigen monoanionischen Liganden 1,3-(SiMe₃)₂C₅H₃ (Cp'') umhüllen vollständig La²⁺ oder Ce²⁺ in dem Anion $[M(Cp'')_3]^-$, das K⁺-Ion ist in den Kryptanden [2.2.2]crypt eingehüllt.^[6]

Dieses Konzept – fange ein 5d¹-Elektron in einem sperrigen Anion ein und halte es mit einem ebenfalls sperrigen Gegenkation, unter Verwendung von Kronenethern oder Kryptanden als exzellenten Komplexbildnern, davon ab, ein

Elektron zurück zu übertragen – wurde nun konsequent angewendet, um die Liste der Lanthanide (einschließlich Yttrium) in der Oxidationsstufe + 2 zu vervollständigen^[7] (Abbildung 1). Dazu wurden die großvolumigen neutralen

Sc						
Y						
La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu
Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb
Lu						
Ac	Th	Pa	U	Np	Pu	Am

Abbildung 1. Die zweiwertigen Lanthanide M^{2+} ($M = La-Lu$) sowie Yttrium und Uran mit den Elektronenkonfigurationen $[Xe]4f^{n+1}5d^06s^0$ (blau) und $[Xe]4f^n5d^16s^0$ ($[Rn]5f^n6d^17s^0$ for U^{2+}) (rot), wie sie in Molekülkomplexen auftreten.

Komplexe $[M(Cp')_3]$ ($R = Y, Ho, Er$; $Cp' = C_5H_4SiMe_3$) in Gegenwart von 18-Krone-6 (18-c-6) mit Kalium reduziert.^[7a,b] Alternativ wurde der Kryptand crypt[2.2.2] eingesetzt, der die K⁺-Ionen noch effizienter einzukapseln vermag. Die Salze mit den Komplexkationen $[K(crypt[2.2.2])]^+[M(Cp')_3]^-$ sind bis wenigstens Raumtemperatur stabil, vorausgesetzt, dass die Reaktionen in THF als Lösungsmittel schnell durchgeführt wurden. So gelang es denn, die noch fehlenden zweiwertigen Lanthanide M^{2+} ($M = Pr, Gd, Tb, Lu$) in anionischen Molekülkomplexen zu isolieren.^[7c]

Das nächste Ziel in diesem Rennen um neue und niedrige Oxidationsstufen war ein Actinid, insbesondere Uran, in der Oxidationsstufe + 2. Obwohl es zahlreiche Versuche gegeben hat, zweiwertiges Uran mit der Elektronenkonfiguration $[Rn]5f^46d^07s^0$ oder $[Rn]5f^36d^17s^0$ zu isolieren, war man dem Ziel bislang höchstens mit $Na_{0.5}UCl_3$ etwas näher gekommen. In diesem metallisch glänzenden Chlorid sind Na⁺-Ionen in Kanäle längs [001] in die hexagonale Struktur von UCl_3 eingelagert.^[8] Durch blitzartige Reduktion von $[U(Cp')_3]$ in einer mit KC_8 gefüllten Säule in Gegenwart von crypt[2.2.2] gelang es nun, bei $-35^\circ C$ $[K(crypt[2.2.2])]^+[U(Cp')_3]^-$ in Form schwarzgrüner Kristalle zu isolieren.^[9]

*] Prof. Dr. G. Meyer

Department für Chemie, Universität zu Köln
Greinstraße 6, 50939 Köln (Deutschland)
und
Department of Chemistry, Iowa State University
Ames, IA 50011 (USA)
E-Mail: gerd.meyer@uni-koeln.de
ghmeyer@iastate.edu
Homepage: <http://www.gerdmeyer.de>

In den Kristallstrukturen der isostrukturellen Verbindungen $[\text{K}(\text{crypt}[2.2.2])][\text{M}(\text{Cp}')_3]$ mit $\text{M} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Lu}, \text{U}$ sowie in den strukturell ähnlichen Salzen $[\text{K}(\text{crypt}[2.2.2])][\text{M}(\text{Cp}'')_3]$ mit $\text{M} = \text{La}, \text{Ce}$, sind die Kationen und Anionen mit K^+ und M^{2+} jeweils im Zentrum großvolumiger Liganden wirkungsvoll voneinander getrennt. Die mittleren Abstände $\text{M}-\text{Cp}'(\text{Mitte})$ rangieren in der Serie $\text{M} = \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Lu}$ zwischen 2.54 und 2.39 Å und spiegeln damit schön die Lanthanidenkontraktion, mit Y^{2+} zwischen Tb^{2+} und Ho^{2+} , wider. Der mittlere Abstand $\text{U}-\text{Cp}'(\text{Mitte})$ ist 2.52 Å nahe bei dem von $\text{Pr}-\text{Cp}'(\text{Mitte})$ (Abbildung 2).

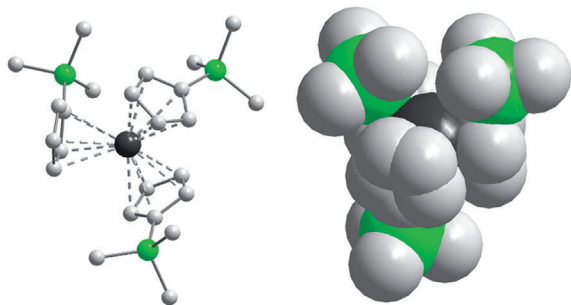


Abbildung 2. Kugel-Stab- und raumfüllende Modelle der Anionen, wie sie in den festen Salzen $[\text{K}(\text{crypt}[2.2.2])][\text{M}(\text{Cp}')_3]$, mit $\text{M} = \text{Y}, \text{Pr}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Lu}, \text{U}$, vorkommen; grau C, grün Si, schwarz M.

$[\text{K}(\text{crypt}[2.2.2])][\text{U}(\text{Cp}')_3]$ reduziert in THF bei 0°C Diwasserstoff zu Hydrid unter Bildung der dunkelroten U^{III} -Verbindung $[\text{K}(\text{crypt}[2.2.2])][\text{UH}(\text{Cp}')_3]$. Diese Beobachtung schließt aus, dass es sich bei $[\text{K}(\text{crypt}[2.2.2])][\text{U}(\text{Cp}')_3]$ in Wirklichkeit um eine U^{III} -Verbindung mit einem übersehenen hydridischen Wasserstoff-Atom handelt, das direkt an das zentrale Uran-Atom gebunden wäre.

DFT-Rechnungen wurden für eine Reihe der hier diskutierten Verbindungen durchgeführt. Sie zeigen, dass das SOMO stets ein d-Orbital ist, $5d^1$ im Falle der zweiwertigen Lanthanide und $6d^1$ im Falle U^{2+} . Damit hat U^{2+} im Komplexanion $[\text{U}(\text{Cp}')_3]^-$ die Valenz-Elektronenkonfiguration $5f^3 6d^1$, im Unterschied zu $5f^4 6d^0$ im freien Ion in der Gasphase. Abbildung 3 zeigt das $6d^1$ -SOMO von U^{2+} in $[\text{K}(\text{crypt}[2.2.2])][\text{U}(\text{Cp}')_3]$.

Der d^1 -Grundzustand von M^{2+} in den Salzen $[\text{K}(\text{crypt}[2.2.2])][\text{M}(\text{Cp}')_3]$ korreliert mit den Farben (UV/Vis-Absorptionsspektren), den EPR-Spektren und den magnetischen Eigenschaften. Außer interessanten physikalischen Eigenschaften ist auch zu erwarten, dass die neuen Verbindungen eine reichhaltige Ein-Elektronen-Reduktionschemie zeigen. Kleine homo- und heteroatomare Gasmoleküle wie H_2 , N_2 , CO , CO_2 bieten sich als Oxidationsmittel an, besonders wenn man die jüngsten Erfolge der Gruppe von Evans in Betracht zieht. So entsteht bei der Reduktion von $\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3$ mit Kalium in Gegenwart von 18-Krone-6 und Kohlenmonoxid das Radikal-Anion $\text{CO}^{\cdot-}$, das in das farblose Salz $[\text{K}_2(18\text{-c-}6)_2][\text{Y}(\text{N}(\text{SiMe}_3)_2)_3(\mu\text{-CO})_2]$ mit einem polymeren Anion eingebunden ist.^[10] Nebenprodukte, bei denen z. B. die Insertion von CO beobachtet wird, belegen, dass wir

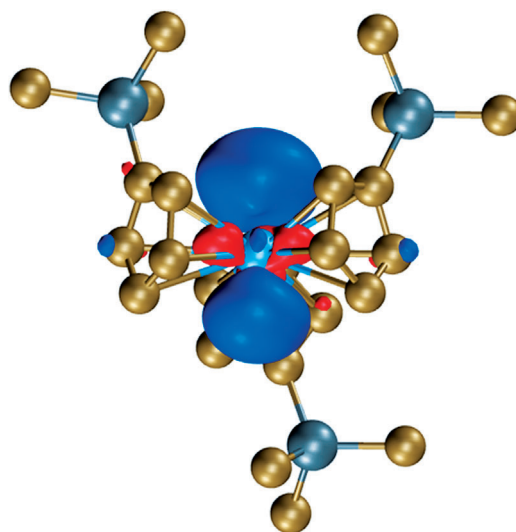


Abbildung 3. $6d^1$ -SOMO in $[\text{U}(\text{Cp}')_3]^-$ mit z^2 -Charakter. Wiedergabe aus Lit. [9] mit Genehmigung der American Chemical Society (Copyright 2013); blausilber C, gold Si.

uns in der Tat auf eine reichhaltige und neuartige Chemie freuen können.

Eingegangen am 31. Dezember 2013

Online veröffentlicht am 11. März 2014

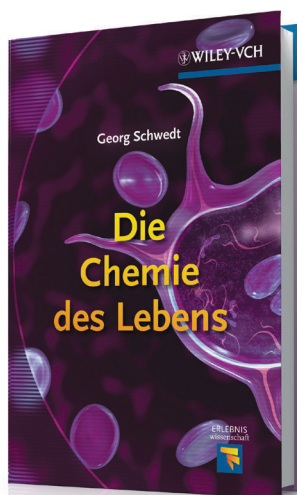
- [1] a) C. Matignon, E. C. Cazes, *Ann. Chim. Phys.* **1906**, 8, 417; b) G. Jantsch, N. Skalla, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1929**, 185, 49; c) W. Klemm, H. Bommer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1937**, 231, 138.
- [2] a) J. D. Corbett, *Rev. Chim. Miner.* **1972**, 10, 289; b) G. Meyer, *Chem. Rev.* **1988**, 88, 93–107; c) G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 2537–2552.
- [3] a) M. N. Bochkarev, I. L. Fedushkin, A. A. Fagin, T. V. Petrovskaya, J. W. Ziller, R. N. R. Broomhall-Dillard, W. J. Evans, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 123–124; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 133–135; b) W. J. Evans, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, 206, 263–283; c) W. J. Evans, N. T. Allen, J. W. Ziller, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1749–1750; d) M. N. Bochkarev, I. L. Fedushkin, S. Dechert, A. A. Fagin, H. Schumann, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3268–3270; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3176–3178; e) M. N. Bokharev, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, 248, 835–851; f) W. J. Evans, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 3245–3449; g) F. Jaroschik, F. Nief, L. Richard, X.-F. Le Goff, *Organometallics* **2007**, 26, 1123–1125; h) F. Jaroschik, A. Momin, F. Nief, X.-F. Le Goff, G. B. Deacon, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 1137–1141; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1117–1121; i) F. Nief, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 6589–6598.
- [4] a) J. D. Corbett, L. F. Druding, W. J. Burkhard, C. B. Lindahl, *Discuss. Faraday Soc.* **1961**, 32, 79; b) L. F. Druding, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 2462; c) C. Felser, K. Ahn, R. K. Kremer, R. Seshadri, A. Simon, *J. Solid State Chem.* **1999**, 147, 19.
- [5] a) G. Meyer, L. Jongen, A.-V. Mudring, A. Möller in *Inorganic Chemistry In Focus*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**, S. 105–120; b) G. Meyer in *Inorganic Chemistry In Focus*, Vol. 3 (Hrsg.: G. Meyer, D. Naumann, L. Wesemann), Wiley-VCH, Weinheim, **2006**, S. 45–60.

- [6] a) P. Hitchcock, M. F. Lappert, L. Maron, A. V. Protchenko, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 1510–1513; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 1488–1491; b) G. Meyer, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 5040–5042; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 4962–4964.
- [7] a) R = Y: M. R. MacDonald, J. W. Ziller, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 15914–15917; b) R = Ho, Er: M. R. MacDonald, J. E. Bates, M. E. Fieser, J. W. Ziller, F. Furche, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 8420–8423; c) R = Pr, Gd, Tb, Lu: M. R. MacDonald, J. E. Bates, J. W. Ziller, F. Furche, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 9857–9868.
- [8] T. Schleid, G. Meyer, *Naturwissenschaften* **1989**, *76*, 118.
- [9] M. R. MacDonald, M. E. Fieser, J. E. Bates, J. W. Ziller, F. Furche, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 13310–13313.
- [10] M. Fang, J. H. Farnaby, J. W. Ziller, J. E. Bates, F. Furche, W. J. Evans, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 6064–6067.

Neugierig?



Sachbücher von WILEY-VCH



GEORG SCHWEDT

Die Chemie des Lebens

ISBN: 978-3-527-32973-1

September 2011 184 S. mit 33 Abb. Gebunden

€ 24,90

Wie immer vermittelt Georg Schwedt keine trockenen Fakten, sondern Wissen, das lebendig wird durch Geschichte und Geschichten. Schwedt reist in seinem Streifzug durch unseren menschlichen Körper und die Pflanzen- und Tierwelt. Er lehrt uns das Staunen über die Wunder der Natur, blickt zurück auf die Entwicklung der Erde, fächert ein faszinierendes Bild des Lebens von der Entstehung bis heute auf und gibt einen faszinierenden Ausblick auf die synthetische Chemie der Zukunft.

Der Leser erfährt anhand unterhaltsamer Geschichten, dass ohne die Chemie bei Mensch, Tier und Pflanze gar nichts geht. Ob Photosynthese, biochemische Fabrik Magen, Stoffwechsel, Genetik, Zellteilung oder Sexualhormone – alles wird hier anschaulich und vergnüglich erklärt.



Irrtum und Preisänderungen vorbehalten.
Stand der Daten: Juli 2011

Wiley-VCH • Tel. +49 (0) 62 01-606-400
Fax +49 (0) 62 01-606-184
E-Mail: service@wiley-vch.de

www.wiley-vch.de/sachbuch

WILEY-VCH