

Ein Nickelkomplex zur photochemischen Aktivierung von Kohlendioxid

Walter Leitner

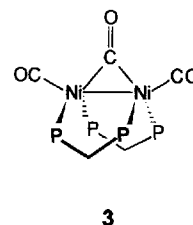
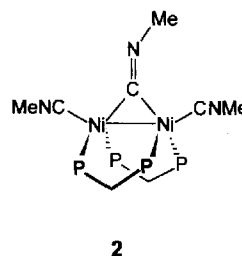
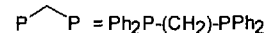
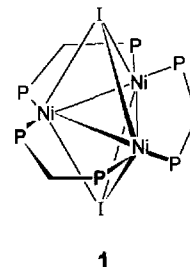
Kohlendioxid ist in vielerlei Hinsicht ein bemerkenswerter Rohstoff für chemische Synthesen^[1]. Es ist billig und leicht zu reinigen, läßt sich problemlos handhaben und ist toxikologisch absolut unbedenklich. Darüber hinaus ist Kohlendioxid nahezu unbegrenzt verfügbar, da die durch Verbrennung fossiler Energieträger in Form von CO₂ freigesetzte Menge Kohlenstoff die in technisch-chemischen Prozessen verbrauchte Menge deutlich übersteigt^[2]. Von besonderem Interesse sind in diesem Zusammenhang Umsetzungen, bei denen die zur Aktivierung des reaktionsträgen CO₂-Moleküls erforderliche Energie aus nicht-fossilen Energieträgern stammt.

Im Gegensatz zu Chemikern sind Pflanzen in der Lage, aus Sonnenlicht, CO₂ und einem Cosubstrat organische Verbindungen aufzubauen. Die Photosynthese, die über Jahrmillionen der Evolution optimiert wurde, ist mit einem Umsatz von ca. 10¹¹ Jahrestonnen Kohlenstoff der bedeutendste chemische Prozeß auf unserem Planeten und die Grundlage allen Lebens. Nach molekularen Systemen, die die photochemische Aktivierung von Kohlendioxid ermöglichen, sucht man dagegen erst seit etwas mehr als zehn Jahren intensiv^[3].

Das grundlegende Problem der photochemischen Aktivierung von CO₂ liegt bereits im ersten Schritt, d. h. in der Erzeugung des Radikalanions CO₂^{•-}. Dazu ist es unerlässlich, die notwendigen extrem starken Reduktionsmittel durch Bestrahlung erzeugen zu können. Erste Erfolge in dieser Richtung wurden unter anderem mit metallfreien redoxaktiven Systemen^[4], mit Bipyridinkomplexen^[5], mit Halbleitermaterialien^[6] und mit Kombinationen solcher Komponenten erzielt^[7]. In manchen Fällen konnten kleine Mengen von C₂-Produkten nachgewiesen werden^[6b]. Kubiak et al. an der Purdue University stellten nun mit dem Ni₃-Cluster **1** ein neues und außerordentlich effizientes photochemisches Reduktionsmittel vor, das ebenfalls die Reduktion von CO₂ ermöglicht^[8]. Dies verdient besonderes Interesse, da das so erzeugte CO₂^{•-}-Radikalanion erstmalig auch für C-C-Verknüpfungsreaktionen mit Cosubstraten zur Verfügung steht.

1 ist eine konsequente Weiterentwicklung ähnlicher zwei- und dreikerniger Nickelkomplexe, die von derselben Arbeitsgruppe seit mehreren Jahren untersucht werden^[9]. Diese Verbindungen leiten sich vom zweikernigen Komplex **2** ab, der noch kein Iod enthält und in dem die Nickelatome in der Oxidationsstufe 0

vorliegen. Als die Autoren diesen und ähnliche zweikernige Ni⁰-Komplexe aufgrund ihrer Struktur als „cradle complexes“ bezeichneten^[9a], konnten sie noch nicht ahnen, daß dies tatsächlich die „Wiege“ eines äußerst vielversprechenden Ansatzes zur photochemischen CO₂-Aktivierung war. Thermische, elektrochemische oder photochemische Anregung von **2** in Gegenwart von Kohlendioxid führte zwar zur Aktivierung von CO₂, letztlich aber durch Reaktion von CO₂^{•-} mit den Isocyanidliganden über strukturell interessante Zwischenstufen in die Sackgasse des stabilen Carbonylkomplexes **3**^[9a-b]. Durch Umsetzung von **2** mit CH₂I₂ oder mit NiI₂

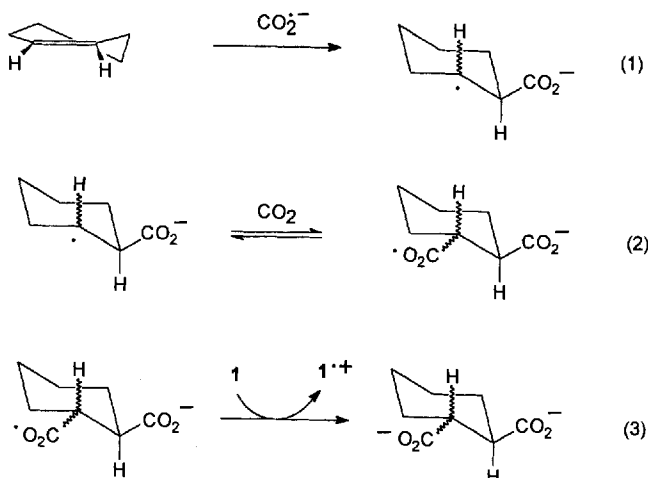


entstand in unübersichtlicher, aber glatter Reaktion der erste dreikernige iodhaltige Komplex^[9c]. Der völlig symmetrisch substituierte Cluster **1** schließlich konnte direkt durch Komproportionierung von [Ni(cod)₂] (cod = 1,5-Cyclooctadien) und NiI₂ in Gegenwart von 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan (dppm) gewonnen werden, und **1** ermöglicht nun die photochemische Bildung von freiem CO₂^{•-}, das auf mehreren Wegen nachgewiesen werden konnte^[8].

Elektrochemisch läßt sich das violette **1** bei E_{1/2}(1^{•+}/1) = -0.69 V (vs. SCE) zum grünen Radikalkation 1^{•+} oxidieren. Von beiden Verbindungen liegen Kristallstrukturanalysen vor, aus denen hervorgeht, daß die Oxidation nur geringfügige Strukturänderungen im Cluster hervorruft. Die Kanten des gleichseitigen Dreiecks, das die Nickelatome bilden, werden von den dppm-Liganden überbrückt, die „Ober-“ und die „Unterseite“ werden von je einem μ₃-Iodoliganden überdacht.

[*] Dr. W. Leitner
Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften
Arbeitsgruppe CO₂-Chemie an der Universität
Lessingstraße 12, D-07743 Jena
Telefax: Int. + 3641/635-360

Zur photochemischen Oxidation reicht in Lösungsmitteln wie THF oder CH_2Cl_2 bereits diffuses Tageslicht aus. In Kohlendi-oxidatmosphäre führt die Photolyse einer THF-Lösung von **1** in Abwesenheit von Protonenquellen zur Bildung von CO und CO_3^{2-} , in Gegenwart von Toluol zu HCO_2^- ; diese Produkte entstehen aus intermediär gebildetem $\text{CO}_2^{\cdot -}$. Zusätzlich zu diesen klassischen Nachweisreaktionen wurde das Radikalanion $\text{CO}_2^{\cdot -}$ mit Cyclohexen abgefangen. Die Entstehung von Cyclohexandicarbonsäure wird durch den in den Gleichungen (1)–(3) gezeigten Mechanismus plausibel gemacht, wobei die Reversibilität (Kolbe-Reaktion!) von Schritt (2) zwanglos das *cis/trans*-Verhältnis von 37:63 im Reaktionsprodukt erklärt. Es ist dies der erste Nachweis einer photochemisch induzierten C-C-Verknüpfung mit CO_2 und das erste Beispiel der Anlagerung von $\text{CO}_2^{\cdot -}$ an olefinische Doppelbindungen überhaupt.



Es ist schon beachtlich, daß erneut ein Nickelkomplex als Meilenstein in der CO_2 -Chemie angesehen werden kann. Seit Aresta et al. die erste strukturelle Charakterisierung eines CO_2 -Komplexes, $[(\text{Cy}_3\text{P})_2\text{Ni}(\text{CO}_2)]$ (Cy = Cyclohexyl) gelang^[10], sind es immer wieder Nickelkomplexe, die in diesem Zweig der Metallorganischen Chemie Akzente setzen. Selbst CO_2 aus der Luft kann von Aminnickel-Komplexen gebunden werden^[11]. Vielseitige synthetische Anwendung finden Nickelkomplexe als stöchiometrisch eingesetzte Reagentien zur Kopplung von CO_2 mit ungesättigten Substraten^[12]. Als Katalysatoren können sie zur Verknüpfung von Epoxiden und CO_2 zu cyclischen Carbonaten^[13] und von Alkinen und CO_2 zu 2-Pyrenen^[14a] eingesetzt werden. Die letztgenannte Reaktion läßt sich sogar zum Aufbau neuartiger Polymere nutzen^[14b]. Elektrochemisch erzeugte Ni^0 -Spezies vermögen ebenfalls C-C-Bindungen zwischen Alkinen und CO_2 zu knüpfen, dabei entstehen jedoch α,β -ungesättigte Carbonsäuren^[15].

Wie alle Ansätze zur photochemischen Aktivierung von CO_2 leidet auch das System $\text{I}/\text{I}^{+\cdot}$ noch unter der unzureichenden Gesamtenergiebilanz. Zwar läßt sich die C-C-Verknüpfung eindeutig nachweisen, über die Ausbeuten oder gar über die Möglichkeiten zu Realisierung katalytischer Cyclen schweigen sich die Autoren allerdings aus. In einigen der zuvor genannten Beispiele bietet sich nun der Einsatz von photochemisch aktiviertem **1** an, und die hervorragende Arbeit, die Kubiak et al bislang geleistet haben, läßt hoffen, daß bald über katalytische Varianten der photochemischen C-C-Verknüpfung mit CO_2 berichtet werden wird.

- [1] a) A. Behr, *Carbon Dioxide Activation by Metal Complexes*, VCH, Weinheim, 1988; b) *Enzymatic and Model Carboxylation and Reduction Reactions for Carbon Dioxide Utilization* (Hrsg.: M. Aresta, J. V. Schloss) (NATO ASI Ser. Ser. C 1990, 314); c) A. Behr, *Angew. Chem.* 1988, 100, 681; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1988, 27, 661; d) I. S. Kolomnikov, T. V. Lysak, *Russ. Chem. Rev. (Engl. Transl.)* 1990, 59, 344; e) D. Walther, *Nachr. Chem. Techn. Lab.* 1992, 40, 1214.
- [2] Beispielsweise W. Seifritz, *Der Treibhauseffekt*, Hanser, München, 1991.
- [3] a) R. Ziessel in [1b], S. 79; b) M. Aresta in *Photochemical Conversion and Storage of Solar Energy* (Hrsg.: E. Pelizzetti, M. Schiavello), Kluwer, Dordrecht, 1991, S. 517; c) N. S. Lewis, G. A. Shreve in *Electrochemical and Electrocatalytic Reactions of Carbon Dioxide* (Hrsg.: B. P. Sullivan, K. Krist, H. E. Guard), Elsevier, Lausanne, 1993, S. 263.
- [4] a) J. Hawecker, J.-M. Lehn, R. Ziessel, *Helv. Chim. Acta* 1986, 69, 1990; b) B. P. Sullivan, T. J. Meyer, *Organometallics* 1986, 5, 1500; c) H. Ishida, K. Tanaka, T. Tanaka, *Chem. Lett.* 1988, 339; d) J.-M. Lehn, R. Ziessel, *J. Organomet. Chem.* 1990, 382, 157.
- [5] a) M. Halmann, *Nature* 1978, 275, 115; b) B. R. Eggins, J. T. S. Irvine, E. P. Murphy, J. Grimshaw, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1988, 1123; c) H. Kisch, G. Twardzik, *Chem. Ber.* 1991, 124, 1161; d) M. Kanemoto, T. Shiragami, C. Pac, S. Yanagida, *J. Phys. Chem.* 1992, 96, 3521.
- [6] a) M. Bradley, T. Tysak, D. Graves, N. Vlachopoulos, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1983, 349; b) J. Petit, P. Chartier, M. Beley, J. Sauvage, *New J. Chem.* 1987, 11, 751; c) M. T. Khan, N. N. M. Rao, D. Chatterjee, *J. Photochem. Photobiol. A* 1991, 60, 311.
- [7] S. Matsuoaka, T. Kohzaki, C. Pac, S. Yanagoka, *Chem. Lett.* 1990, 2047.
- [8] D. A. Morgenstern, R. W. Wittrig, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* 1993, 115, 6470.
- [9] a) D. L. DeLeat, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1987, 1412; b) D. L. DeLaet, R. del Rosario, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* 1987, 109, 754; c) F. R. Lemke, D. L. DeLaet, J. Gao, C. P. Kubiak, *J. Am. Chem. Soc.* 1988, 110, 6904; d) K. S. Ratliff, G. K. Broeker, P. E. Fanwick, C. P. Kubiak, *Angew. Chem.* 1990, 102, 405; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1990, 29, 395.
- [10] M. Aresta, C. F. Nobile, V. G. Albano, E. Forni, M. Manassero, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1975, 636.
- [11] a) P. Moore, S. Rawle, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1992, 1701; b) T. Tanase, S. Nitta, S. Yoshikawa, K. Kobayashi, T. Sakurai, S. Yano, *Inorg. Chem.* 1992, 31, 1058.
- [12] a) D. Walther, E. Dinjus, *Z. Chem.* 1981, 21, 416; b) G. Burkhart, H. Hoberg, *Angew. Chem.* 1982, 94, 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1982, 21, 76; zusammenfassende Darstellungen: c) H. Hoberg in *Carbon Dioxide as a Source of Carbon* (Hrsg.: M. Aresta, G. Forti) (NATO ASI Ser. Ser. C 1987, 206, 275); d) D. Walther, *Coord. Chem. Rev.* 1987, 79, 135; neuere Beispiele: e) H. Hoberg, A. Ballesteros, *J. Organomet. Chem.* 1991, 411, C11; f) D. Walther, G. Bräunlich, B. Undeutsch, W. Ludwig, *ibid.* 1992, 427, 395.
- [13] a) R. J. De Pasquale, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1973, 157; b) J. E. Bäckvall, O. Karlson, S. O. Ljunggren, *Tetrahedron Lett.* 1980, 4985.
- [14] a) D. Walther, E. Dinjus, H. Schönberg, J. Sieler, *J. Organomet. Chem.* 1987, 334, 377; b) T. Tsuda, K. Maruta, Y. Kitaike, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 1498.
- [15] a) E. Duñach, J. Périchon, *Synlett* 1990, 143; b) S. Dérien, E. Duñach, J. Périchon, *J. Organomet. Chem.* 1990, 385, C43.