

Katalyse mit molekularen Metall-Clustern

Von Earl L. Muetterties* und Michael J. Krause

Professor Harald Schäfer zum 70. Geburtstag gewidmet

Molekulare Metall-Cluster gibt es in mittlerweile kaum noch überschaubarer Anzahl und Vielfalt. Sie ermöglichen es, spezifische Zwischenprodukte oberflächenkatalysierter Reaktionen modellhaft zu erzeugen, sie dienen als Edukte für sehr reaktive einkernige Komplexfragmente, und sie können Reaktionszyklen in Gang bringen, bei denen der Cluster intakt bleibt. Der letzte Aspekt wird in diesem Fortschrittsbericht behandelt. Der gegenwärtige Kenntnisstand der Cluster-Katalyse wird kritisch betrachtet, und Möglichkeiten für einzigartig an Mehrmetallatomzentren ablaufende Reaktionen werden erörtert.

1. Einleitung

Die wissenschaftlichen Grundlagen und die technologischen Aspekte der Katalyse anorganischer und organischer Reaktionen durch Metallatome sind gut untersucht. Metallatom-Katalysatoren^[1a] (oder potentielle Katalysatoren) lassen sich in folgende Gruppen einteilen^[1b,c]:

- 1) Oberflächen von Metallen, Legierungen, Metalloxiden, -sulfiden und -halogeniden.
- 2) In einer Tieftemperatur-Matrix dispergierte oder auf einem Träger fixierte Metallatome.
- 3) Kleine Metall-Cluster (ohne Liganden) – klein genug, um von Metallen in elektronischer Hinsicht unterscheidbar zu sein.
- 4) Molekulare einkernige Metallkomplexe.
- 5) Molekulare mehrkernige Metallkomplexe.

Die Gruppen 1)^[2] und 4)^[3] sind bereits ausführlich untersucht und in Fortschrittsberichten sowie Monographien behandelt worden. Die Gruppen 2) und 3) sind zwar von großem theoretischem Interesse, experimentell jedoch nicht leicht zugänglich, weil „nackte“ Metallatome und „nackte“ Cluster bereits bei sehr tiefen Temperaturen größere Aggregate bilden. Diese potentiellen Katalysatoren müssen daher auf einem Träger immobilisiert werden; aber auch dann zeigen Metallatome selbst unter sehr milden Bedingungen noch eine Beweglichkeit. Träger-fixierte Katalysatoren werden zur Zeit intensiv untersucht^[4]. Ein Vergleich dieser Gruppen von Metallkatalysatoren, der wichtige Einblicke vermitteln sollte, erfordert noch viele eingehende Untersuchungen und ist gegenwärtig noch nicht zweckmäßig.

Es sollte dann jedoch gelingen, jene elektronischen und strukturellen Faktoren herauszuarbeiten, durch die die katalytische Wirkung bei steigender Nuclearität des Metallatom-Verbandes wesentlich beeinflußt wird. Dieser Fortschrittsbericht ist eine kritische, jedoch nicht umfassende Analyse des „state of the art“ der Katalyse mit molekularen Metall-Clustern (Gruppe 5)).

In der Katalyseforschung bieten die molekularen Metall-Cluster^[1] drei besonders günstige Verwendungsmöglichkeiten. Erstens können sie als Modelle für chemisorbierte Moleküle oder Fragmente an Oberflächen von Metallen, Metalloxiden, -sulfiden etc. dienen^[4-8]. Struktur und Stereochemie können leicht und präzise für molekulare Einheiten wie Cluster bestimmt werden, nicht aber für chemisorbierte Spezies, außer in so einfachen Fällen wie bei CO oder NO. Deshalb kann aus einem Vergleich der spektroskopischen Daten von Clustern mit denen chemisorbierter Spezies auf deren Struktur geschlossen werden^[9]. Cluster als Modelle für Oberflächen sind ausführlich behandelt worden^[7,8] und werden hier nicht berücksichtigt. Zweitens können aus molekularen Metall-Clustern reaktive einkernige Molekülfragmente^[13,14] hoher katalytischer Aktivität durch den thermisch oder photochemisch initiierten Bruch aller Metall-Metall-Bindungen entstehen. So reagiert z. B. $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ bei 80 °C mit Alkenen unter Bildung von $[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{Alken})]$ -Komplexen, katalytischen Zwischenstufen bei der Isomerisierung von Alkenen^[14a]. $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3)_3]$ wird photolytisch ganz oder teilweise in Bruchstücke zerlegt, die die Isomerisierung von Alkenen einleiten^[14b]. Drittens, und damit beschäftigt sich dieser Beitrag, können Cluster als Katalysatoren verwendet werden.

Besonders betont werden hier die mechanistischen Aspekte; daneben werden aber auch potentiell einzigartig verlaufende Reaktionen behandelt, die von molekularen Metall-Clustern katalysiert werden, wobei mehr als ein Metallzentrum an der Umsetzung beteiligt ist („Mehrmetallatomzentren-Reaktion“).

Bei molekularen Metall-Clustern können die Oxidationsstufen der Metallatome *formal* zwischen +3 und 0 variieren, teilweise sogar negative Werte annehmen^[15,16a]. Cluster mit Metallatomen in hohen Oxidationsstufen könnten möglicherweise Metalloxid- oder -sulfid-Katalysatoren, solche in niedrigen Oxidationsstufen metallische Katalysatoren simulieren. Für den ersten Fall liegen nur wenige Untersuchungen vor; mit der zweiten Gruppe von Clustern wird sich der vorliegende Beitrag bevorzugt beschäftigen.

[*] Es gibt Vorschläge, nur solche Komplexe als Cluster zu bezeichnen, bei denen drei oder mehr Metallatome aneinander gebunden sind; es ist jedoch ebenso üblich, schon bei zweikernigen Komplexen mit Metall-Metall-Bindung von Clustern zu sprechen, und auch in diesem Beitrag wird die letzteren Bezeichnungsweise beibehalten.

[*] Prof. E. L. Muetterties, M. J. Krause
Department of Chemistry, University of California
Berkeley, CA 94720 (USA)

Besonders interessant erscheint die Möglichkeit, mit Metall-Clustern katalytische Reaktionen durchzuführen, die einzig in ihrer Art sind. Insbesondere sind ungewöhnliche Stereo- und Chemoselektivitäten denkbar, die durch Beteiligung von mehr als einem Metallatom im Schlüsselschritt des Katalysecyclus verursacht werden könnten^[6]. Hinzu kommt die Cluster-Katalyse von Reaktionen, die nicht oder nur sehr schwierig an einzelnen Metallzentren ablaufen. Beispiele dafür sind die Hydrierungen der Dreifachbindung in CO, N₂, CN⁻, RCN und RNC. Alle diese Spezies können an Metallocid- oder Metallocerflächen katalytisch hydriert oder mit Nitrogenase-Enzymen katalytisch reduziert werden, aber keine ließ sich bisher mit Leichtigkeit mit molekularen Metall-Clustern in Lösung katalytisch hydrieren^[6].

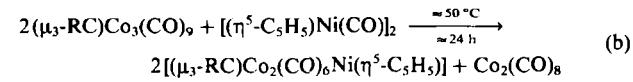
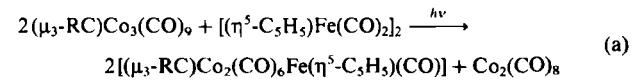
Die Chemie der Metall-Cluster umfaßt ein extrem breites Gebiet, und viele Aspekte dieser Chemie sind direkt oder indirekt mit der Cluster-Katalyse in Zusammenhang zu bringen. Hingewiesen sei auf Untersuchungen über die Beziehung zwischen großen Metall-Clustern und Metallpartikeln^[16a], über die Verwendung von Träger-gebundenen Clustern als Katalysatoren^[4, 16b], über die Verwendung von Clustern in der Organischen Chemie^[11], über die Beweglichkeit von Liganden an Clustern^[16c], über die Beziehung zwischen Clustergröße und Gesamtelektronenzahl^[16d], über die verschiedenen Methoden der Cluster-Aktivierung^[16e], über die Aktivierung von H₂ durch Cluster^[16f], über „ungesättigte“ Cluster^[16g], über die Art der Substratbindung und Modifikation an Cluster-Dreiecksflächen^[16h], über die Bindung von Acetylen an Cluster^[16i], über die verschiedenen Reaktionen von gemischten Metall-Clustern^[16j], über die Möglichkeit des Auftretens von Chiralität bei Clustern^[16k], über die Reaktivität der Metall-Metall-Bindung^[16l] sowie über die stufenweise Reaktion von an Cluster gebundenen C-Atomen^[16m], CO^{-[16n]} und RCN-Molekülen^[16o].

2. Carbonylmetall-Cluster

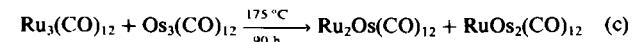
Carbonylmetall-Cluster stellen die größte Gruppe von Clustern mit Metallatomen in niedrigen Oxidationsstufen: Es gibt zwei- und dreikernige Cluster, solche mit tetraedrischen M₄- und oktaedrischen M₆-Baueinheiten, und der größte Cluster besteht aus 38 Platinatomen mit einer Pt₃₈-Einheit der (cuboktaedrischen) Symmetrie O_h^[15, 16a]. Kein Carbonylmetall-Cluster hat eine hohe katalytische Aktivität, und die meisten Reaktionen mit solchen „Katalysatoren“ erfordern vergleichsweise hohe Temperaturen. Dennoch zeigen diese Cluster eine „stöchiometrische“ Chemie, die für den Vergleich mit Zwischenprodukten bei Metall-oberflächen-katalysierten Reaktionen von Nutzen ist^[7, 8].

Die Bindungsenergien von Metall-Metall- und Metall-Carbonyl-Bindungen in Clustern sind ähnlich^[7, 8, 17], und sie sind klein verglichen mit solchen von Bindungen zwischen Elementen der ersten und der zweiten Periode. Daraus können katalytische oder stöchiometrische Reaktionen mit Carbonylmetall-Clustern unter Spaltung einer oder aller Metall-Metall-Bindungen ablaufen. Die Bindungsenergien von Metall-Metall-Bindungen steigen innerhalb einer

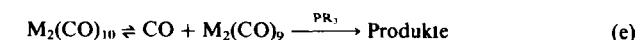
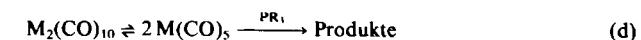
Gruppe von den 3d- über die 4d- zu den 5d-Metallen an. Dieser Trend gilt sowohl für Metall-Cluster als auch für die Metalle selbst. Das erklärt, warum in Clustern mit 3d-Metallen die Metall-Metall-Bindungen leicht gespalten werden, während Cluster mit 5d-Metallen wie Osmium oder Iridium einer solchen Spaltung bemerkenswerten Widerstand entgegensetzen. So reagiert z. B. Fe₃(CO)₁₂ bei 80 °C^[14a] mit Alkenen unter Bildung der Komplexe [(\eta²-Alken)Fe(CO)₄]^[18], die die katalytische Isomerisierung von Olefinen einleiten können. Im Gegensatz hierzu reagiert Os₃(CO)₁₂ bei leicht erhöhten Temperaturen nicht mit Alkenen; bei höheren Temperaturen wird nicht eine Os-Os-, sondern eine Os-CO-Bindung gespalten, und es entstehen [H₂Os₃(CO)₉]-Cluster mit Vinyliden- und Acetylen-Gruppen^[19]. Carbonylmetall-Cluster der 3d-Metalle können als Edukte für LM(CO)_x-Bruchstücke dienen; unter milden Bedingungen lassen sich heteronucleare Carbonylmetall-Cluster synthetisieren [Gl. (a) und (b)]^[20, 21].



Die thermische Synthese heteronuclearer Metall-Cluster mit 4d- oder 5d-Metallen erfordert hingegen drastischere Bedingungen [Gl. (c)]^[22].



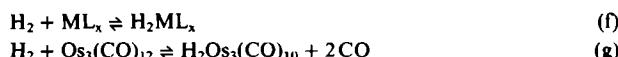
Die Spaltung einer Metall-Metall-Bindung kann ein wichtiger Schritt bei Cluster-Reaktionen wie dem Ligandenaustausch sein. Ligandenaustauschreaktionen sind oft Schlüsselschritte für einen Katalysecyclus. Bei einkernigen Metallkomplexen kann man bei dem Ligandenaustausch zwischen dem Dissoziations- (es wird ein Zwischenprodukt mit niedrigerer Koordinationszahl durch Spaltung einer Metall-Ligand-Bindung gebildet), dem Assoziations- (es wird ein Zwischenprodukt mit höherer Koordinationszahl gebildet) und dem Substitutionsmechanismus (kein Zwischenprodukt) unterscheiden. Die Zahl der möglichen Reaktionsmechanismen nimmt bei Clustern noch dadurch zu, daß auch Metall-Metall-Bindungen gespalten werden können. So wurden zwei Mechanismen für die thermische Umsetzung von Mn₂(CO)₁₀ und Re₂(CO)₁₀ mit Phosphanen unter Bildung von M₂(CO)₉PR₃ und M₂(CO)₈(PR₃)₂ vorgeschlagen^[23]: Es soll entweder die Metall-Metall-Bindung [Gl. (d)] oder die M-CO-Bindung gespalten werden [Gl. (e)].



Doppelmarkierungsexperimente^[24, 25] mit ¹⁸⁵Re₂(CO)₁₀ und ¹⁸⁷Re₂(CO)₁₀ sowie mit Mn₂(¹²CO)₁₀ und Mn₂(¹³CO)₁₀ ergeben, daß Gl. (e) in beiden Fällen den Mechanismus richtig beschreibt; eine Spaltung der Metall-Metall-Bindung wird trotz der hohen Temperaturen (120–160 °C) nicht beobachtet.

Beim Ligandenaustausch an $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ ^[23] zeigt sich eine größere Mannigfaltigkeit bezüglich Mechanismus und Produkten. Wahrscheinlich unter primärer Spaltung der Co-CO-Bindung reagiert $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit schwachen Elektronendonoren wie $\text{As}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$ und mit Phosphanen mit sperrigen Substituenten zu $\text{Co}_2(\text{CO})_7\text{L}$ und $\text{Co}_2(\text{CO})_6\text{L}_2$; im Gegensatz dazu entsteht mit weniger sperrigen Trialkylphosphanen $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PR}_3]^+[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$, wobei offensichtlich die Co-Co-Bindung gespalten wird. Mechanistische Untersuchungen zum Ligandenaustausch an drei- und vierkernigen Carbonylmetall-Clustern wie $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$ und $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ sind im Gange^[23]. Außer bei $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ und möglicherweise bei $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ gelingt vollständige Fragmentierung in einkernige Bruchstücke nicht leicht. Der Mechanismus des Ligandenaustausches konnte bis heute nicht völlig aufgeklärt werden. Es ist sowohl die Spaltung von M-CO- als auch von M-M-Bindungen möglich. Wird aber nur eine M-M-Bindung gespalten, so ist dieser Mechanismus nicht durch Markierung (wie bei $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ und $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$) von einer M-CO-Spaltung zu unterscheiden.

Für ein gründliches Verständnis potentieller Cluster-katalysierter Reaktionen sind auch Untersuchungen zum Mechanismus oxidativer Additionen wichtig, denn diese können in Katalysezyklen eine Rolle spielen. Eine oxidative Addition an einkernige Metallkomplexe ist z. B. die Wasserstoff-Addition [Gl. (f), vgl. auch Gl. (g) für ein spezielles Beispiel aus der Cluster-Chemie].



Die Mechanismen solcher oxidativer Additionen an Carbonylmetall-Cluster sind bisher nicht studiert worden.

3. Reaktionsmechanismen

Die besonders bei hohen Temperaturen leichte Spaltbarkeit von Metall-Clustern erschwert die Charakterisierung von Katalysezyklen, bei denen der Cluster während des gesamten Cyclus seine Nuclearität beibehält. Auch die quantitative Rückgewinnung eines Clusters nach vielen Zyklen gibt keinen Hinweis auf die Nuclearität der katalytisch aktiven Zwischenprodukte. Kinetische Daten allein geben nur selten tiefere Einblicke in Einzelheiten des Katalysezyklus, und sie genügen nicht, um die Katalyse mit Clustern zu „beweisen“. Den Verlauf katalytischer Reaktionen spektroskopisch zu verfolgen kann zwar weiterhelfen, doch gibt es viele mögliche Irrtümer bei der Interpretation solcher Daten. Nachweisbare Verbindungen müssen nicht Zwischenprodukte sein. Zwischenprodukte können so kurzlebig sein, daß sie sich dem spektroskopischen Nachweis entziehen. Das Reaktionssystem kann so komplex sein, daß – gleich ob der verwendete Präkatalysator^[1a] ein- oder mehrkernig ist – die unter den jeweiligen Reaktionsbedingungen nachweisbaren Verbindungen eine sehr unterschiedliche Nuclearität aufweisen können – ein Potpourri möglicher katalytisch aktiver Zwischenprodukte. Dieses wichtige Problem der „Cluster-Katalyse“ existiert genauso bei einkernigen Katalysatoren: sind die Zwi-

schenprodukte wirklich ein- oder sind sie mehrkernig? Dennoch ist es unter idealen Bedingungen möglich, katalytisch aktive Zwischenprodukte mit spektroskopischen Methoden nachzuweisen, ja sogar sie zu isolieren; hierzu ist es nötig, Reaktionen in Abhängigkeit von der Temperatur zu untersuchen, insbesondere solche, die bei oder nahe Raumtemperatur schnell verlaufen.

Die molekularen Züge katalytischer Reaktionzyklen sind komplex und erfordern im allgemeinen chemische, kinetische und spektroskopische Untersuchungen sowie Markierungsexperimente. Es gibt keine genaue Vorschrift, nach der man Cluster-Katalysen experimentell charakterisieren könnte. Jedes System muß gesondert unter Einbeziehung aller erhältlichen Daten betrachtet werden. Die Herausforderung ist groß, und die Antworten, die mit den verfügbaren Techniken erhalten werden können, gelten für einige, jedoch nicht für alle Systeme.

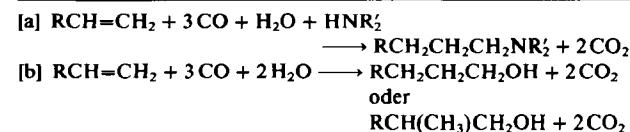
In den folgenden Abschnitten sollen zunächst ein Überblick über katalytische Reaktionen gegeben und dann Systeme diskutiert werden, für die Angaben über ihren Mechanismus vorliegen. Im wesentlichen bleibt dies auf Metall-Cluster(0)-Cluster beschränkt, insbesondere auf Carbonyl- und die nahe verwandten Alkylisocyanid-Verbindungen. Zuletzt werden „reaktive“ Metall-Cluster, insbesondere die koordinativ ungesättigten Cluster betrachtet.

4. Vielzahl und Mannigfaltigkeit Metall-Cluster-katalysierter Reaktionen

Die Fülle Metall-Cluster-katalysierter Reaktionen veranschaulicht Tabelle 1. Es ist jedoch besonders zu beachten, daß dieser Fortschrittsbericht nicht umfassend ist, und

Tabelle 1. Metall-Cluster-katalysierte Reaktionen.

| Reaktion | Lit. |
|--|------------------|
| Isomerisierung von Alkenen | [14b, 26, 27] |
| Reduktion von CO und von Ketonen | [28] |
| Hydrierung von Alkenen | [26, 27] |
| Hydroformylierungen von Alkenen | [27, 29, 30, 41] |
| Hydrierung von Ketonen | [31] |
| Fischer-Tropsch-Synthese | [32] |
| Hydrierung von Alkylisocyaniden und -isocyaniden | [33, 34] |
| Synthese von Methanol aus CO und H_2 | [35, 36] |
| Synthese von Polyalkoholen aus CO und H_2 | [36] |
| Hydrierung von Nitrobenzol zu Anilin | [27, 30, 38] |
| Hydrierung von Amiden | [37] |
| Hydrierung von Alkinen | [27] |
| Cyclisierung von Alkinen zu Arenen | [40] |
| Aminomethylierung [a] | [41] |
| Hydroxymethylierung [b] | [41] |
| Konvertierungsreaktion (Wassergas-Reaktion) | [39] |



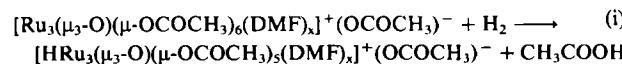
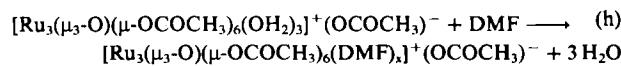
es sollten keine Vermutungen über die Nuclearität der aktiven Zwischenstufen für irgendeine der Reaktionen in Tabelle 1 angestellt werden. Hingewiesen sei auch auf kürzlich erschienene andere Übersichten über Cluster-Katalyse^[42].

5. Hydrierung von Alkenen, Ketonen und Carbonsäuren sowie Isomerisierung von Alkenen

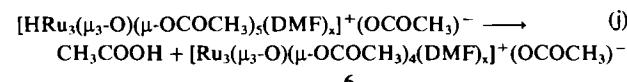
Der koordinativ ungesättigte Cluster $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ setzt sich mit zwei Äquivalenten Ethylen zu Ethan und $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\mu\text{-CH=CH}_2)(\text{CO})_{10}]$ um^[26]. Andere terminale Alkene reagieren analog, wobei die Reaktionsgeschwindigkeiten von ihren elektronischen und sterischen Eigenchaften abhängen; sie nehmen in der Reihe Vinylacetat > Ethylen > Propen oder Isobuten ab^[26]. Mit dem Dihydridokomplex als Katalysator werden Wasserstoff und Alken in Alkane und, je nach Olefin, in isomerisierte Alkene umgewandelt. So erhält man z. B. aus Wasserstoff und 1-Hexen bei 50 °C und ca. 3.4 atm langsam Hexan sowie 2- und 3-Hexen (Alkan-Alken-Verhältnis 31:69)^[26]. Die Bildung der nicht-terminalen Hexene deutet auf die Reversibilität der Alken-Anlagerung und der Einschiebungsreaktion hin. Der hohe Anteil an 2- und 3-Hexen ist in Einklang damit, daß $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ mit nicht-terminalen Alkenen wie Cycloocten keine Reaktion zeigt. Verwendet man Olefine wie Diethylfumarat, so können Hydrido(Alkyl)-Cluster als Zwischenprodukte isoliert und charakterisiert werden. Sie setzen sich mit Wasserstoff zum Alkan und zum Cluster-Edukt $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ um. Alle experimentellen Befunde stützen den für diesen Katalysezyklus postulierten Mechanismus (Schema 1)^[26]. Nur zwei Zwischenprodukte konnten noch nicht direkt im Reaktionsgemisch nachgewiesen oder unabhängig synthetisiert werden. Das eine ist der Alkenkomplex $[\text{H}(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\eta^2\text{-Alken})(\text{CO})_{10}]$ 2, der nicht in hoher Konzentration vorkommen sollte. Das andere bisher nicht gefundene Zwischenprodukt ist entweder $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$ 4 oder $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\eta^2\text{-Alken})]$. Man beachte, daß für diesen Katalysezyklus, der von einem koordinativ un-

gesättigten Cluster ausgeht, die Abspaltung eines CO-Liganden unwesentlich ist. Alle Befunde deuten darauf hin, daß der Cluster während des gesamten Cyclus intakt bleibt, was in Einklang mit der relativ hohen Os-Os-Bindungsenergie ist.

Cluster, in denen die formale Oxidationsstufe am Metall hoch ist, können in einigen wenigen Reaktionen als Katalysatoren verwendet werden. So wurde bei der Alken- und Alkin-Hydrierung $[\text{Ru}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-OCOCH}_3)_6(\text{OH}_2)_3]^+$ $(\text{OCOCH}_3)^-$ eingesetzt. Hier hat Ruthenium formal die Oxidationsstufe +3; strenggenommen handelt es sich jedoch nicht um einen Cluster, weil der Ru-Ru-Abstand > 3 Å ist. Katalytische Reaktionen mit Alkenen laufen bei etwa 80 °C und 1 atm in Dimethylformamid (DMF) ab. Die Reaktivität der ungesättigten Moleküle nimmt überraschend in folgender Reihe ab: cyclische Alkene > nicht-terminal Alkene > terminale Alkene > terminale Alkine. Aus kinetischen Untersuchungen^[43] wurde eine Geschwindigkeitsgleichung abgeleitet, die bezüglich der Konzentrationen von Alken, Wasserstoff und Ruthenium-Cluster erster Ordnung ist. Die ersten Reaktionsschritte in diesem System^[43] lassen sich mit Gl. (h) und Gl. (i) beschreiben.

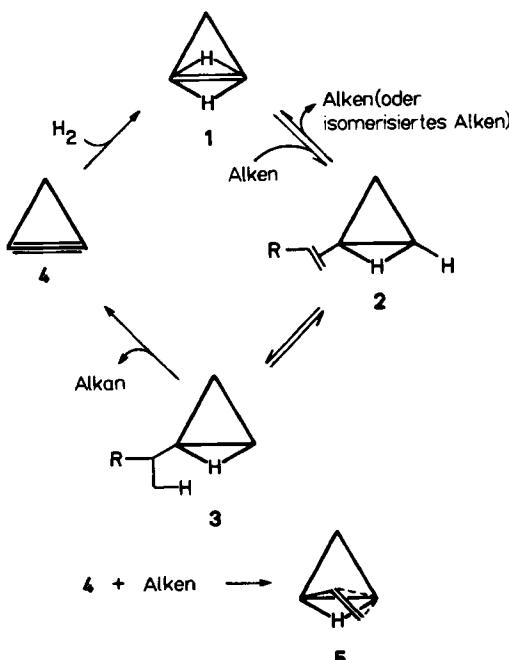


Der Hydrido-Cluster konnte charakterisiert werden, und er katalysiert in Abwesenheit von Wasserstoff die Isomerisierung von Alkenen. Es wurde postuliert, daß der Hydrido-Cluster zunächst das Alken addiert und der Alkenkomplex dann in einer reversiblen Einschiebungsreaktion unter Bildung des Alkylanalogs des Hydridokomplexes weiterreagiert. Nach Addition von H_2 soll schließlich das Alkan freigesetzt und der Hydrido-Cluster zurückgebildet werden. Wichtiger ist für diese Hydrierung jedoch noch ein anderer Zyklus, der durch reduktive Eliminierung von Essigsäure aus dem Hydrido-Cluster eingeleitet wird [Gl. (j)].

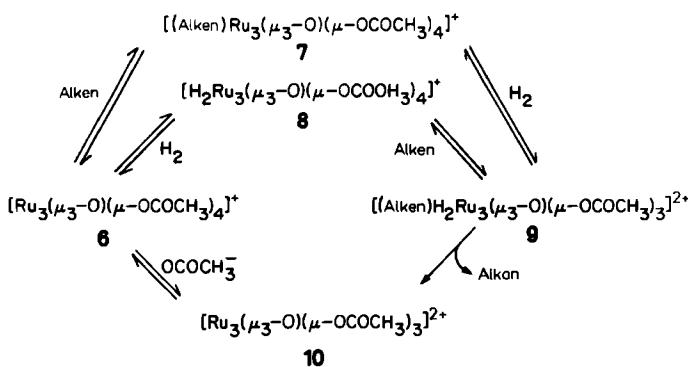


Der reduzierte Cluster **6** ist nicht vollständig charakterisiert. Es wird aber angenommen, daß er durch Reaktion mit H_2 oder dem Alken den Zugang zum eigentlichen Katalysezyklus eröffnet, dessen postulierte Schritte^[43] in Schema 2 gezeigt sind.

Die Aktivierung des Wasserstoffs durch **6** (Schema 2) soll heterolytisch stattfinden, und nur ein Rutheniumatom soll an der Aktivierung von H_2 und der Komplexierung des Alkens beteiligt sein. Obwohl alle experimentellen Befunde mit dem vorgeschlagenen Mechanismus in Einklang sind, ist man doch weder über die auf **6** folgenden Zwischenprodukte, noch über die Zahl der Rutheniumatome, die bei der H_2 -Addition eine Rolle spielen, genau unterrichtet. Man beachte auch, daß die Abspaltung eines Acetat-Ions ein wesentlicher Schritt der Gesamtreaktion ist.



Schema 1. Der von Keister und Shapley^[26] vorgeschlagene Katalysezyklus der Hydrierung von Alkenen, eingeleitet von $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$. Das Os₃-Gerüst ist als Dreieck gezeichnet; jedes Os-Atom trägt drei nicht gezeichnete terminale CO-Liganden. Zwei bzw. drei Linien stehen für Metall-Metall-Bindungen, die sich der Bindungsordnung zwei bzw. drei nähern. 1, 3 und 5 sind gut charakterisiert, während 2 und 4 hypothetischer Natur sind. 4, $\text{Os}_3(\text{CO})_{10}$, könnte auch $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\eta^2\text{-Alken})]$ sein.



Schema 2. Postulierter Hauptcyclus der Hydrierung von Alkenen mit dem Praekatalysator $[Ru_3(\mu_3-O)(\mu-OCOCH_3)_6(OH_2)]^{+}(OCOCH_3)_4^-$ in Dimethylformamid. Der reduzierte Cluster 6 wird in mehreren Schritten aus dem Praekatalysator durch Solvatisierung mit dem Amid [Gl. (h)] und den in Gl. (i) und (j) gezeigten Schritten gebildet. Dimethylformamid und das Acetat-Genion sind in diesem Schema weggelassen; bei der Umwandlung von 7 bzw. 8 nach 9 wird ein Acetato-Ligand abgespalten, was ebenfalls nicht gezeichnet ist. Es wird angenommen, daß die Umwandlung von 10 nach 6 praktisch irreversibel ist; wäre sie reversibel, könnte der Komplex 6 zwar den Zugang zum Cyclus ermöglichen, doch wäre er selbst kein katalytisches Zwischenprodukt [43].

Ketone werden bei 100 °C und 100 atm^[44a] mit $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ katalytisch zu Alkoholen hydriert. Eingehende Untersuchungen an Cyclohexanon in Tetrahydrofuran^[44a] zeigten, daß die Hydrierung bezüglich Cluster, Keton und Wasserstoff-Partialdruck erster Ordnung ist. Der Ru-Cluster kann bei dieser Reaktion unverändert wieder-gewonnen werden. Für diesen Katalysecyclus wurde bisher kein Mechanismus formuliert; die Ergebnisse schließen aber eine Cluster-Fragmentierung nicht aus. Qualitative Hinweise auf den Mechanismus ergeben sich aus der Hydrierung von $(\text{CD}_3)_2\text{CO}$, bei der nur $\text{CD}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CD}_3$ ent-steht; folglich kann das Keton in der Reduktionssequenz nicht in der Enolform vorliegen, es muß vielmehr über das Carbonyl-Sauerstoffatom gebunden sein.

Phosphan-Derivate von $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ sind Praekatalysatoren für die Hydrierung aliphatischer Carbonsäuren und Anhydride bei 130 atm und 20 °C^[44b]. In einem dieser Systeme konnten durch IR-Untersuchungen Carbonylru-thenium-carboxylate nachgewiesen werden. Bei der Reaktion mit $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_8\{\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\}_4]$ konnte $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{OCOCH}_3]\{\text{P}(\text{n-C}_4\text{H}_9)_3\}_2$, isoliert werden, das, wie unabhängig gezeigt wurde, ebenfalls als Praekatalysator fungieren kann.

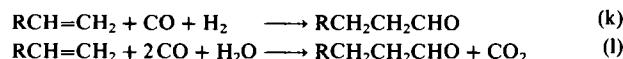
Im Gegensatz zu der von $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ katalysierten Hydrierung von Ketonen tritt bei analogen Reaktionen mit $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ Cluster-Fragmentierung ein. *Heil* und *Marko*^[45] fanden, daß dabei die Ordnung der Reaktion 1/6 bezüglich $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$ beträgt.

Eine Reihe von Clustern leitet die Isomerisierung von Alkenen ein. Wie bereits früher erwähnt, gehört $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ hierher, aber die katalytisch aktiven Zwischenprodukte^[14a] sind die monomeren $[(\eta^2\text{-Alken})\text{Fe}(\text{CO})_4]$ -Komplexe. Cluster-katalysierte Isomerisierungen von Alkenen sind auch die im vorangegangenen beschriebenen Reaktionen mit $[\text{HRu}_3(\mu\text{-O})(\mu\text{-OCOCH}_3)_5(\text{DMF})_x]^+(\text{OCOCH}_3)_3$ ^{-[43]} und $[(\mu\text{-H})_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]^{26}$. Des weiteren eignen sich $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ und dessen Phosphit- und Phosphan-Derivate als Katalysatoren^[46]. Bei der Isomerisierung von 1-Penten ist die Geschwindigkeit anfangs der Konzentrati-

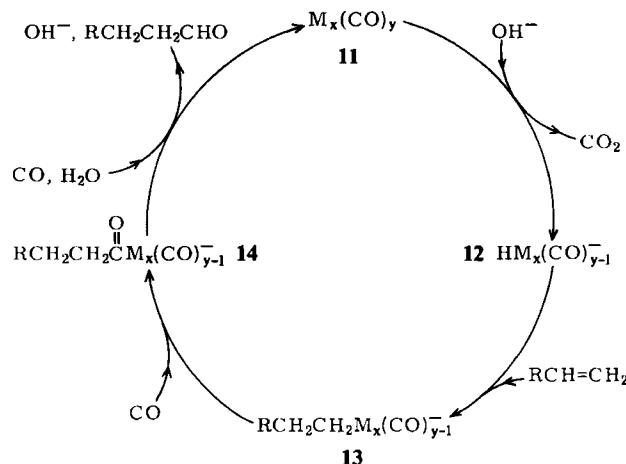
tion des Ruthenium-Clusters proportional, der Cluster wird im Verlauf der Reaktion nicht verändert^[46]. Über die Zwischenstufen dieser Katalysereaktion ist nichts bekannt. Es wurde auch kein Katalysezyklus postuliert, obwohl die Abspaltung eines CO-Liganden und das Auftreten von Alkylmetall-Zwischenprodukten angenommen wurden.

6. Hydroformylierung von Alkenen

Bei der Hydroformylierung reagieren Alkene mit CO und H_2 oder H_2O unter Bildung von Aldehyden [Gl. (k) und (l)].



Cluster wie $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}^{[29,47]}$, $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]^{[47]}$, $[\text{Os}_3(\text{CO})_{12}]^{[47]}$, $[\text{H}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]^{[47]}$, $[\text{H}_4\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]^{[47]}$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}^{[47]}$, $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_5^{2-}^{[47]}$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}^{[29,47]}$, $[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_4\text{-PC}_6\text{H}_5)_2]^{[27]}$ und $[\text{Co}_2(\text{CO})_8\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)(\mu_3\text{-CCH}_3)]$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$)^[27] können als Praekatalysatoren für eine oder beide Reaktionen verwendet werden. Dabei reagiert der Cluster typischerweise mit einem OH^- -Ion zu einem anionischen Hydrido-Cluster, der dann wie in Schema 3 gezeigt weiterreagieren kann^[29].



Schema 3. Hypothetischer Mechanismus der Cluster-katalysierten Hydroformylierung von Alkenen.

Bei der Hydroformylierung mit $[(\mu\text{-H})_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ als Praekatalysator wird wahrscheinlich $[\text{H}_3\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]^-$ als Zwischenprodukt gebildet. Acyl-Derivate anderer Cluster, die als Modelle für die Acyl-Zwischenstufe 14 dienen können (Schema 3), sind charakterisiert worden^[48]. Die in Gl. (k) beschriebene Reaktion wird ebenfalls von Clustern katalysiert. Es wurde postuliert, daß bei $[\text{Co}_4(\text{CO})_8(\mu_2\text{-CO})_2(\mu_4\text{-PC}_6\text{H}_5)_2]$ als Katalysator das vierkernige Gerüst während des gesamten Cyclus intakt bleibt^[27], und daß die Zwischenprodukte jenen gleichen, die als typisch für die Hydroformylierung vorgeschlagen werden, also einer Reaktion, die von einkernigen Metallkomplexen^[49] katalysiert wird. Experimentelle Befunde zur Stützung dieser Hypothese sind nicht bekannt.

Für katalytische Hydroformylierungen sind keine Mehrmetallatomzentren notwendig, obwohl spezielle Selektivitäten mit Cluster-Katalysatoren zu erreichen sind (z. B. lassen sich gezielt verzweigte oder lineare Produkte erhalten).

7. Hydrierung aromatischer Nitroverbindungen

Nitrobenzol kann katalytisch mit Cluster-Praekatalysatoren zu Anilin hydriert werden. So haben *Pettit* et al.^[38, 50] Wasser, CO und eine Base mit verschiedenen Clustern umgesetzt, wobei sich $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, $[\text{H}_4\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ als die aktivsten Praekatalysatoren erwiesen. Sie katalysieren auch die Konvertierungsreaktion („Wassergasreaktion“, siehe Abschnitt 9), allerdings sind die Geschwindigkeiten niedriger als bei der Hydrierung von Nitrobenzol zu Anilin^[38, 50]. Ein intermediärer Hydrido-Cluster muß also das Hydrid-Ion direkt auf Nitrobenzol übertragen. Anionen wie $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ sind möglicherweise wichtige Zwischenstufen (vgl. Abschnitt 8). Nitrobenzol ist auch mit H_2 reduziert worden, wobei $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\mu_3\text{-CO})_4]$ als Praekatalysator verwendet wurde^[27]; er wurde nach der Reaktion unverändert zurückgewonnen. Ein einkerniges Fragment, $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{H}]$, katalysiert die Hydrierung nicht.

Bisher gibt es keine mechanistischen Untersuchungen zur Cluster-katalysierten Hydrierung von Nitrobenzol. Auch wenn in einigen oder all diesen Systemen Cluster als Zwischenstufen im Katalysecyclus auftreten, *per se* sind sie für diese Art katalytischer Reaktionen nicht nötig. An der Hydrierung aromatischer Nitroverbindungen sind vermutlich keine Mehrmetallatomzentren beteiligt.

8. Alkylgruppen- und H/D-Austausch in Aminen

Laine et al.^[51-53] haben versucht, mit Cluster-Reaktionen die grundlegenden Schritte der Hydrodenitrogenierungsreaktion, die Eliminierung von Stickstoff als Ammoniak aus aromatischen Stickstoffverbindungen, modellhaft nachzu vollziehen; entscheidend ist dabei die Spaltung einer C–N-Bindung. Nach *Shvo* und *Laine*^[52] katalysieren $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ und $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ den schnellen Austausch von Alkylgruppen in tertiären Aminen in Gegenwart von Wasser (unbedingt notwendig) bei 125–150 °C. Diese Umsetzungen sind wesentlich schneller als die durch Palladium-Mohr katalysierte Reaktion, die Temperaturen um 200 °C erfordert. Als Zwischenstufen wurden „Iminium“($\text{R}_2\text{C}=\text{NR}_2^+$)- und Aldehyd-s-Amin-Cluster-Komplexe postuliert. Die letzteren sollen durch Hydrolyse der Iminium-Derivate entstehen. Es gibt jedoch keine Informationen über den Mechanismus dieser sehr interessanten Cluster-initiierten Austauschreaktionen.

Die gleichen Cluster katalysieren auch den H/D-Austausch in tertiären Aminen; dabei zeigt sich eine sehr ungewöhnliche Stereoselektivität, die als Modell für die durch Pd-Mohr katalysierten Reaktionen dienen kann^[51, 53]. Der vorgeschlagene Reaktionssyklus^[53] erscheint grundsätzlich plausibel, obwohl weder kinetische noch spektroskopische Untersuchungen vorliegen. Dabei spielen Iminium-Cluster (siehe oben), aminosubstituierte Ethylen-Cluster mit $(\mu_3\text{-R}_2\text{NCH}_2\text{C})\text{M}_3$ -Gerüsten und

$(\eta^2\text{-R}_2\text{NCH}_2\text{CHR})\text{M}_3$ -Cluster eine Rolle. Diese drei Arten von Zwischenprodukten haben formale Analoga in der Cluster-Chemie^[7], speziell die postulierten Iminium-Derivate^[54]. Nur in dem Rutheniumsystem konnte das Iminium-Derivat $[\text{HRu}_3(\mu\text{-}\eta^2\text{-CH}_3\text{C}=\text{NC}_2\text{H}_5)(\text{CO})_6]$ nach der Reaktion isoliert werden. Die Bedeutung dieses Clusters für den vorgeschlagenen Katalysecyclus wurde nicht untersucht. Für den Mechanismus wird angenommen, daß Mehrmetallatomzentren beteiligt sind. Die ungewöhnliche Stereoselektivität der H/D-Austauschreaktion könnte in der Mehrzentrenkatalyse ohne Beispiel sein.

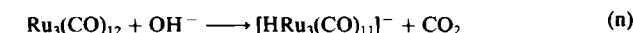
Für die Hydrodenitrogenierungs-Reaktionen sind auch die Untersuchungen von *Fish* et al.^[55] von Bedeutung; sie fanden, daß sich $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ als Praekatalysator für die Hydrierung solcher Arene bei 180 °C sehr gut eignet. Der Cluster wurde nach den Reaktionen unverändert zurückgewonnen.

9. Die Konvertierungsreaktion (Wassergas-Reaktion)

Bei der technisch besonders wichtigen Konvertierungsreaktion (Wassergas-Reaktion) wird Wasser durch Kohlenmonoxid unter Bildung von H_2 reduziert [Gl. (m)].



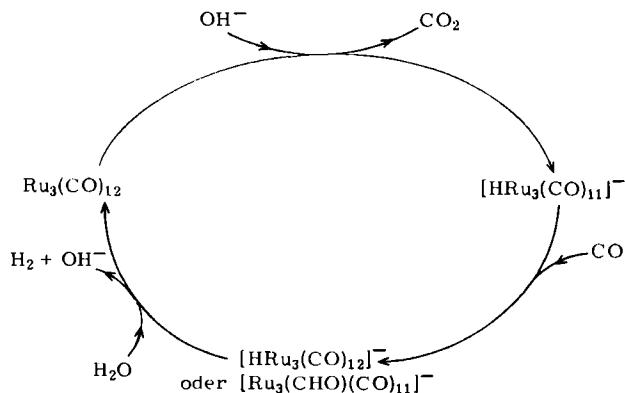
Schon bei den ersten Untersuchungen über die Katalyse dieser Reaktion in Lösung mit molekularen Metallkomplexen fand man^[39, 56], daß $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ in Ethoxymethanol in Gegenwart von KOH, wenn auch langsam, bei ca. 100 °C katalytische Effekte bewirkt. Die Verwendung von markiertem Lösungsmittel ergab, daß das H_2 aus H_2O stammt. Ein Katalysecyclus kann auch mit $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ in Gang gesetzt werden. Dabei sollen vierkernige Carbonylrutheniumverbindungen die katalytisch aktiven Zwischenstufen sein^[57]. Nach neueren Untersuchungen^[58] ist jedoch ein dreikerniger Ru-Cluster die wesentliche Zwischenstufe. Gemäß Gl. (n) entsteht das Hydrido-Cluster-Anion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$, das mit H_2O und CO zu $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und H_2 reagiert; aus dem Deuterio-Cluster entsteht HD.



Letztlich wird also ein Hydrid-Ion auf ein Wassermolekül unter Bildung von H_2 und OH^- übertragen. Einer der vorgeschlagenen^[58] Katalysecyclen ist in Schema 4 dargestellt. Die Integration von $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ in ein solches katalytisches System ist möglich, wie *Bricker*, *Nagel* und *Shore*^[58] erörterten.

Viele andere Cluster^[59], z. B. $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ und $[\text{Pt}_{15}(\text{CO})_{30}]^-$, aber auch viele einkernige Metallkomplexe können die Konvertierungsreaktion initiieren. Die Reaktionsweise dieser Cluster hat dabei nichts Geheimnisvolles: Mehrmetallatomzentren werden in keinem Schritt der Reaktion benötigt^[56], es sollte lediglich ein guter Hydrid-Überträger leicht gebildet werden können.

Einige Cluster, die die Konvertierungsreaktion katalysieren, bilden Spezies, die auch die Hydroformylierung und die Hydrierung katalysieren. Eine Verknüpfung dieser Reaktionen ermöglicht dann die Verwendung von CO/ H_2O als Wasserstoffquelle (siehe Abschnitt 6 und 7).

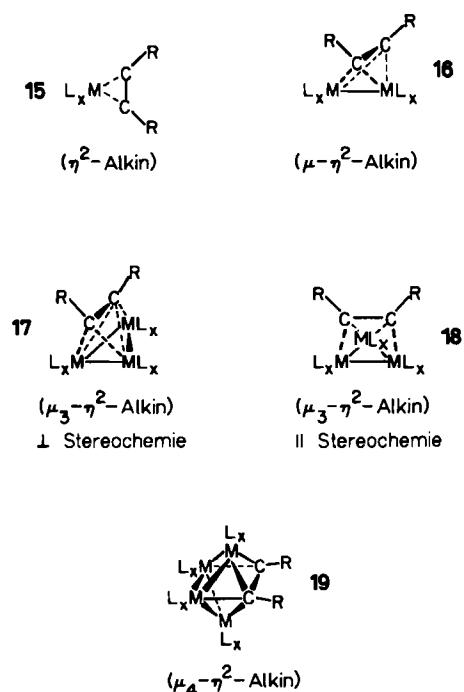


Schema 4. Hypothetischer Mechanismus der $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ -katalysierten Konvertierungsreaktion [58].

10. Hydrierung von Alkinen

Die Hydrierung von Alkinen kann zu Alkenen oder direkt zu Alkanen führen, je nachdem, welches Produkt vom Metallzentrum (oder von den Metallzentren) der katalytisch aktiven Zwischenstufe abgespalten wird. Entsteht ein Alken, so kann ein *cis*- oder ein *trans*-Isomer oder ein Gemisch der beiden gebildet werden. Ist ein einkerniger Metallkomplex die Katalysator-Zwischenstufe, so erhält man immer ein *cis*-Isomer. Wegen der möglichen Chemo- und Stereoselektivität kann die Untersuchung der Alkin-Hydrierung bezüglich des Mechanismus informativer sein als die Alken-Hydrierung^[60]. Eine Reihe von zwei- oder mehrkernigen Metallkomplexen kann die Alkin-Hydrierung katalysieren.

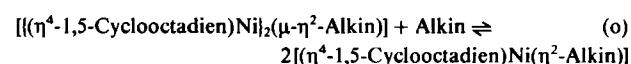
Alkine reagieren formal mit Metallatomen von Clustern, wobei (η^2 -Alkin)-Metall-Bindungen geknüpft werden; der Alkin-Ligand kann sich wie ein Zwei- bis Vierelektronen-



Schema 5. Fünf Arten (15-19) der Bindung von Alkinen an Metallatome von Clustern. Beispiele dafür, daß Alkinbrücken am Cluster auftreten, sind $[(\mu\text{-}\eta^2\text{-Alkin})\text{Co}_2(\text{CO})_6]$, $[(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-Alkin})\text{Fe}_3(\text{CO})_{10}]$ (\perp -Stereochemie), $[(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-Alkin})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}]$ (\parallel -Stereochemie) und $[(\mu_4\text{-}\eta^2\text{-Alkin})\text{Co}_4(\text{CO})_{10}]$.

Donor verhalten. Schema 5 zeigt die verschiedenen Möglichkeiten, wie ein Alkin an Metallatome in Clustern gebunden sein kann.

Untersuchungen^[60-69] an einer Vielzahl von zweikernigen ($\mu\text{-}\eta^2\text{-Alkin})\text{M}_2\text{L}_x$ -Komplexen haben gezeigt, daß einige die Alkin-Hydrierung einleiten, andere aber wirkliche Cluster-Katalysatoren sind. Der koordinativ ungesättigte Ni^0 -Komplex $[(\eta^4\text{-1,5-Cyclooctadien})\text{Ni}]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-C}_2\text{Ph}_2)$ initiiert die Alkin-Hydrierung sehr gut, wobei *cis*-Alkene entstehen; die Trimerisierung tritt als konkurrierende katalytische Reaktion auf^[61,63]. Alle Befunde deuten darauf hin, daß die Katalysator-Zwischenstufe bei der Alkin-Hydrierung bei diesem d^8 -Metallsystem ein zweikerniger Komplex ist. Das Dimer reagiert aber auch mit Alkin zu einem einkernigen Komplex [Gl. (o)], der isoliert^[61] und kristallographisch untersucht werden konnte^[64].



Der einkernige Komplex ist wahrscheinlich der aktive Katalysator für die konkurrierende Alkin-Trimerisierung, reagiert aber nicht mit Wasserstoff zu Alkenen.

Ein Reaktionsszyklus mit wirklicher Cluster-Katalyse ist die Alkin-Hydrierung mit $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-}\eta^2\text{-Alkin})$ ^[65]. Alkine wie 2-Butin, 3-Hexin, C_2H_2 und C_2D_2 werden in *cis*-Alkene umgewandelt. Der Cluster fragmentiert unter den Bedingungen der Katalyse nicht. Untersuchungen^[65] der Geschwindigkeiten des Alkin- und des $\text{CO}^{(13)\text{CO}}$ -Austauschs sowie der Inhibierung der katalytischen Reaktion durch CO zeigten, daß die CO -Abspaltung aus dem koordinativ gesättigten Dimer der erste Schritt des Katalysecyclus ist. Am Ende des Cyclus wird das *cis*-Alken eliminiert; das dabei freiwerdende Dimer $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Mo}(\text{CO})_2]_2$ reagiert dann schnell mit dem Alkin zum Edukt, dem ($\mu\text{-}\eta^2\text{-Alkin}$)-Komplex.

Unter vergleichsweise drastischen Bedingungen katalysiert der vierkernige Cluster $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\mu_3\text{-CO})_4]$ die Hydrierung von Alkinen^[27] (ebenso die von aktivierten Olefinen und Nitrobenzol). Bei 7-70 atm H_2 und 130-140 °C beträgt die Geschwindigkeit der Umwandlung von 1-Pentin in 1-Penten ungefähr 15 min^{-1} . Der Cluster wurde nach der Reaktion unverändert zurückgewonnen. $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_2\text{H}]$, ein mögliches Clusterfragment, katalysiert die Alkin-Hydrierung nicht. Die Befunde reichen jedoch nicht aus, die Cluster-Katalyse zu beweisen.

Von der kleinen Gruppe der Metall(0)-Cluster, die ausschließlich Alkylisocyanide als Liganden haben, initiiert $[\text{Ni}_4(\mu\text{-}\eta^2\text{-CNC}(\text{CH}_3)_3)_3\{\text{CNC}(\text{CH}_3)_3\}_4]$ (Fig. 1) die Alkin-Hydrierung bei 20 °C, wobei im wesentlichen *cis*-Alkene gebildet werden^[66]. Dieser Cluster und die von ihm abgeleiteten Alkin-Komplexe (siehe unten) reagieren nicht mit Alkenen.

Der Ni_4 -Cluster setzt sich mit Diarylalkinen^[67-69] zu $[\text{Ni}_4(\mu_3\text{-}\eta^2\text{-Alkin})_3\{\text{CNC}(\text{CH}_3)_3\}_4]$ (Fig. 2) und $[(\eta^2\text{-Alkin})\text{Ni}\{\text{CNC}(\text{CH}_3)_3\}_2]$ um, wobei das erstgenannte Derivat der Praekatalysator für die Hydrierung von Alkinen ist und aus den Reaktionsgemischen gewonnen werden kann^[67-69]. Die Reaktion ist erster Ordnung bezüglich der Alkin-Cluster. Dennoch ist nicht sicher, daß nicht in einem oder mehreren Schritten des Cyclus Cluster-Fragmente auftreten, da die Cluster vergleichsweise fragil sind^[69].

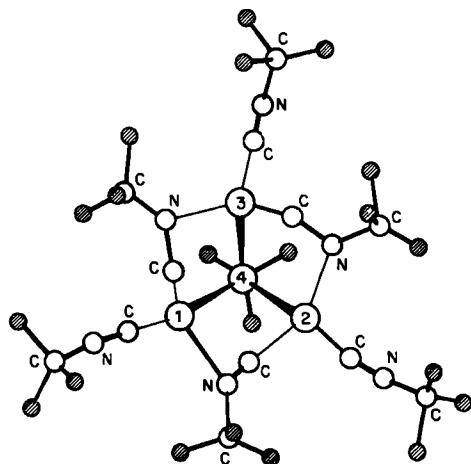


Fig. 1. Struktur von $[\text{Ni}_4(\mu-\eta^2-\text{CNC}(\text{CH}_3)_3)_3\{\text{CNC}(\text{CH}_3)_3\}_4]$ im Kristall [66]. Die Nickelatome dieses koordinativ ungesättigten Clusters bilden ein unregelmäßiges C_{40} -Tetraeder mit einer größeren Fläche ($\text{Ni}_1\text{Ni}_2\text{Ni}_3$). Jedes Nickelatom hat einen terminalen, nur über Kohlenstoff gebundenen Isocyanid-Liganden (die CNC-Einheit des an Ni_4 terminal gebundenen Liganden ist in dieser Projektion von Ni_4 verdeckt). Die übrigen drei Isocyanid-Liganden überbrücken die langen Tetraederkanten ($\text{Ni}-\text{C}-\text{N}-\text{Ni}$ -Bindungen).

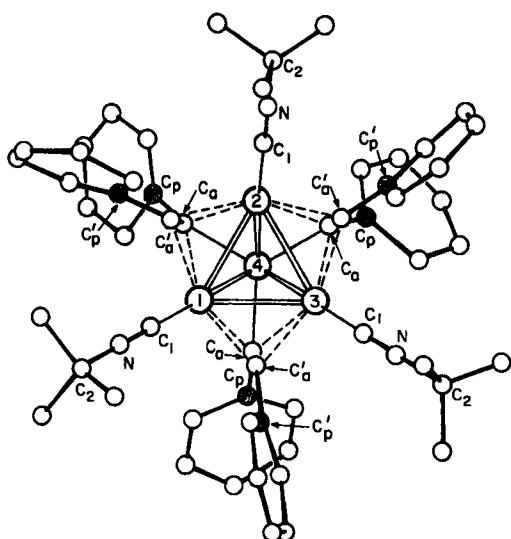
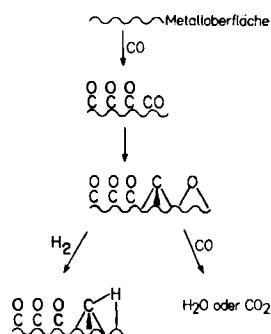


Fig. 2. Struktur von $[\text{Ni}_4(\mu-\eta^2-\text{C}_6\text{H}_5\text{C}\equiv\text{C}\text{C}_6\text{H}_5)_3\{\text{CNC}(\text{CH}_3)_3\}_4]$ im Kristall [67]. Man blickt senkrecht auf die Dreiecks-Grundfläche, entlang der (idealisierten) dreizähligen Achse. Die Ni-Atome sind durch große leere Kreise, die C- und die N-Atome durch kleine leere Kreise dargestellt. Ni_4 ist das einzige apicale Nickelatom, das sich auf einer pseudodreizähligen Achse befindet. Die C-Atome C_a und C'_a repräsentieren die Acetylen-C-Atome; C_a ist mit zwei Basis-Ni-Atomen und Ni_4 , C'_a nur mit zwei Basis-Ni-Atomen verknüpft.

11. Hydrierung von CO, CN^- , RCN , RNC und N_2

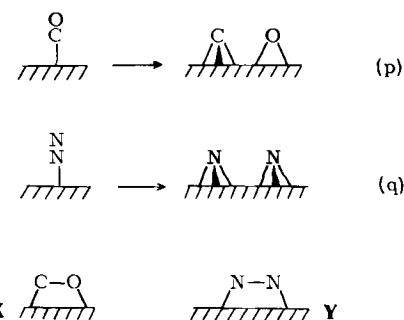
In Abschnitt 10 wurde die katalytische Hydrierung von Alkinen mit Clustern unter besonderer Betonung mechanistischer Aspekte behandelt. Allgemein lässt sich dieser Reaktionszyklus mit einkernigen Metallkomplexen, Clustern oder an Metallocberflächen leicht aufrecht erhalten. Mehrmetallatomzentren-Katalyse wird bei diesem Reaktionstyp nicht benötigt. In scharfem Gegensatz hierzu erweist sich die Hydrierung von Dreifachbindungen in Molekülen oder Ionen wie CO , CN^- , Alkylcyaniden und -isocyaniden sowie N_2 als schwierig: Katalysatoren sind typischerweise Festkörper, z. B. Metalle, Legierungen, Metalloxide und

-carbide, doch wurden auch einige Molekülverbindungen verwendet; die Bedingungen sind im allgemeinen drastisch. So werden Temperaturen von 200–300 °C und erhöhte Drücke bei der Hydrierung von CO oder N_2 benötigt. Es ist schwierig, aussagekräftige Hinweise auf den Mechanismus solcher Hochtemperaturreaktionen mit ihren kurzlebigen Zwischenprodukten zu sammeln. Am besten untersucht wurden die Hydrierung von CO zu Kohlenwasserstoffen (Methanierungsreaktion und Fischer-Tropsch-Synthese) und die von N_2 zu Ammoniak. Bei der Verwendung von Festkörperkatalysatoren (Metallen oder Metallcarbiden) ist der erste Schritt des dominierenden Reaktionswegs die dissoziative Chemisorption von CO unter Bildung von oberflächengebundenen Kohlenstoff- und Sauerstoffatomen^[70] bzw. Stickstoffatomen^[71]. Schema 6 zeigt ein Modell der Metallocberflächen-katalysierten CO -Hydrierung zu Kohlenwasserstoffen. Im nächsten Abschnitt wird die Reduktion von N_2 , RNC , RCN und CN^- durch Nitrogenase diskutiert, bei der Reduktionsstufen unter Beteiligung von Mehrmetallatomzentren eine Rolle spielen könnten.



Schema 6. Erste Schritte eines möglichen Mechanismus der Fischer-Tropsch-Synthese.

Die Dreifachbindung von CO oder N_2 lässt sich nicht an dem Metallzentrum eines einkernigen Metallkomplexes spalten. Schon früh wurde postuliert, daß Cluster schwierig verlaufende Hydrierungen wie die von CO und N_2 besser katalysieren sollten als einkernige Metallkomplexe^[61], da Mehrmetallatomzentren-Reaktionen möglich sind, formal analog der dissoziativen Chemisorption von CO und N_2 an Metallocberflächen. Die in Schema 6 und Gl. (p) und (q) skizzierten Umwandlungen verlaufen über die Zwischenprodukte oder Übergangszustände X bzw. Y .



Modelle für die Zwischenstufe oder den Übergangszustand können im Falle von CO für eine Reihe von Metall-Clustern gefunden werden, in denen Sauerstoff- und Koh-

lenstoffatome an die Metallatome gebunden sind. Die erste gut charakterisierte Spezies dieser Art war $[\text{HFe}_4(\mu\text{-}\eta^2\text{-CO})(\text{CO})_{12}]^-$ (Fig. 3)^[72]. Carbonylmetall-Cluster können unter verschiedenen Bedingungen in Carbidometall-Cluster umgewandelt werden; sie sind somit Modelle für den

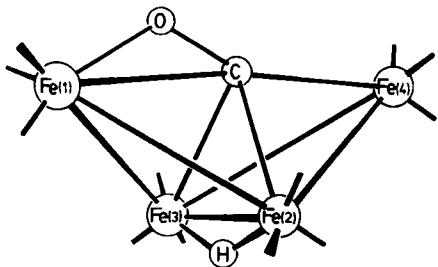
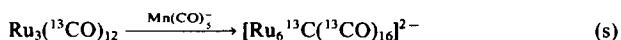
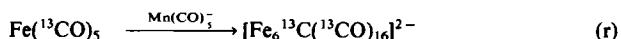
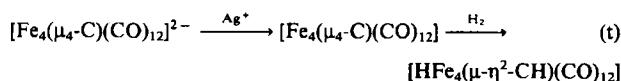


Fig. 3. Struktur des Fe_4 -Skeletts des Cluster-Ions $[\text{HFe}_4(\mu\text{-}\eta^2\text{-CO})(\text{CO})_{12}]^-$ [72]. Die Eisenatome bilden eine Schmetterlingsstruktur, deren Basisante von einem Hydrido-Liganden überbrückt wird. Jedes Eisenatom hat drei terminale CO-Liganden, die nur durch Linien angedeutet sind. Charakteristisch ist der Brücken-CO-Ligand, der sowohl über Sauerstoff als auch über Kohlenstoff an das Fe-Gerüst gebunden ist. Die C-O-Bindungsordnung in diesem Brücken-Ligand ist stark reduziert, wie der vergleichsweise lange C-O-Abstand von 1.26 Å belegt (typische C-O-Abstände für nur über Kohlenstoff gebundene CO-Liganden in Carbonylmetall-Clustern: 1.10–1.14 Å).

Gesamtprozeß der dissoziativen Chemisorption von CO an Metallocberflächen. Bradley et al.^[73, 16m] haben durch Markierungsexperimente und NMR-Studien an einem Eisen- und einem Rutheniumsystem gezeigt, daß das Carbido-C-Atom aus einem CO-Molekül stammt [Gl. (r) und (s)].



Nach Tachikawa et al.^[74, 75] reagieren Carbidometall-Cluster, in denen das Carbido-C-Atom die Koordinationszahl vier hat, mit Wasserstoff unter Bildung von C–H-Bindungen [Gl. (t)].



Die Existenz eines Cluster-Modells für den Übergangszustand der dissoziativen CO-Chemisorption und die stöchiometrischen Cluster-Reaktionen, die die CO-Dissoziation und die Hydrierung des Carbido-C-Atoms simulieren, lassen vermuten, daß die Cluster-katalysierte Hydrierung von CO möglich sein sollte. Diese Überlegungen könnten im Prinzip auf N_2 , CN^- , RCN und RNC ausgedehnt werden. In der Tat gibt es Cluster, in denen Cyanide oder Isocyanide sowohl über das Kohlenstoff- als auch das Stickstoffatom an die Metallatome gebunden sind, und es sind auch stöchiometrische Cluster-Reaktionen bekannt^[160, 76], bei denen diese Dreifachbindungen hydriert werden. Metall-Cluster, bei denen N_2 oder CN^- über beide Atome an Metallatome gebunden ist, sind unbekannt.

Obwohl Cluster-Praekatalysatoren für die katalytische Umsetzung von CO zu Kohlenwasserstoffen bekannt sind, weiß man nicht, ob die katalytisch aktiven Zwischenstufen wirklich Cluster sind. Das größte Problem für mechanistische Studien an solchen Systemen ist, daß auch hier drastische Reaktionsbedingungen notwendig und alle oder die

meisten Zwischenprodukte kurzlebig sind. Die meisten Carbonylmetall-Cluster befinden sich bei hohen Temperaturen und CO-Drücken im Gleichgewicht^[77, 78] mit anderen Carbonylmetallkomplexen, deren Nuclearität zwischen 1 und 12 bis 15 schwankt. Es ist außerordentlich schwierig, in solchen Systemen den Katalysecyclus zu bestimmen.

Eine der bemerkenswertesten Carbonylmetallkomplex-katalysierten CO-H₂-Reaktionen ist die Hydrierung von CO zu Ethylenglycol mit löslichen, anionischen Carbonylrhodiumkomplexen^[36, 77, 79]. Bei etwa 1000 atm CO und 200 bis 290 °C erhält man selektiv Ethylenglycol; Methanol und andere Polyalkohole sind die wichtigsten Nebenprodukte. Eine FTIR-Untersuchung^[77] dieser Reaktionssysteme in Abhängigkeit von Temperatur (50–220 °C) und CO-Druck (500–1000 atm) zeigte, daß unterhalb 180 °C in Lösung im wesentlichen $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^-$ und $[\text{Rh}_5(\text{CO})_{15}]^-$ vorliegen. Oberhalb 180 °C werden Cluster hoher Nuclearität wie $[\text{H}_n\text{Rh}_{13}(\text{CO})_{24}]^{(5-n)}^-$ und möglicherweise $[\text{Rh}_{14}(\text{CO})_{25}]^{4-}$, $[\text{Rh}_{15}(\text{CO})_{28}]^{3-}$ und $[\text{Rh}_{12}(\text{CO})_{30}]^{2-}$ bevorzugt. Diese Ergebnisse sind in Einklang mit der Tatsache, daß Rh-Rh-Bindungen im allgemeinen schwächer sind als Rh-CO-Bindungen. Dennoch ist das Carbonylrhodium-System zu kompliziert, um den tatsächlichen Katalysecyclus zu beschreiben; es könnten ebensogut einkernige Metallkomplexe wie Cluster-Zwischenstufen oder beide beteiligt sein.

Lösungen von Carbonylmetall-Clustern wie $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ oder $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ reagieren mit H_2 und CO unter sehr milden Bedingungen (150–180 °C, 1–2 atm CO) zu Methan und anderen Kohlenwasserstoffen; die Reaktionsgeschwindigkeit ist jedoch so gering, daß es nicht klar ist, ob die Reaktion wirklich katalytisch verläuft^[80, 81]. Einem weiteren Problem der Cluster-initiierten CO-Hydrierung begegnet man bei dem wenig robusten Cluster $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$. Ursprünglich nahm man an, dieser Cluster katalysiere die Umwandlung von CO und H_2 in Kohlenwasserstoffe bei 250–300 °C und 1–200 atm^[82]. Nach neueren Befunden ist jedoch Rutheniummetall, entstanden durch thermischen Abbau von $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, der wirkliche Katalysator^[35, 83]. $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ und andere Cluster des Rutheniums sowie einkernige Carbonylrutheniumkomplexe katalysieren die Umwandlung von CO und H_2 in Methanol bei ca. 250 °C und 1300 atm^[35, 83]. Kinetische und spektroskopische Untersuchungen bei 25 °C ergaben, daß $\text{Ru}(\text{CO})_5$ und nicht ein Cluster die katalytisch aktive Spezies ist^[35, 83]. Die Ergebnisse reichen aber nicht aus, einen Reaktionsmechanismus abzuleiten.

Andere Berichte über die Cluster-initiierte Katalyse der CO-Hydrierung betreffen $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ ^[84, 85] in einer NaCl - AlCl_3 -Schmelze bei 160 °C und 1 atm (Bildung von Methan, Ethan, Propan und höheren, verzweigten Alkanen), $[\text{Os}_2(\text{CO})_6\text{Br}_4]^{86}$ in BBr_3 -Lösung bei 180 °C und 1–2 atm (Bildung von Alkanen und Methyl-, Ethyl-, Propyl- sowie Butylbromid) und $[\text{Os}_2(\text{CO})_6\text{Cl}_4]^{86}$ in BCl_3 -Lösung bei 110 °C und 1–2 atm (ausschließlich Bildung von Kohlenwasserstoffen). Im ersten Fall wurde der Praekatalysator $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ in eine nicht charakterisierte Carbonyliridium-Spezies umgewandelt, in den beiden anderen Fällen konnten die Edukt-Cluster unverändert zurückgewonnen werden. Es wird angenommen, daß Ir-CO-Al- bzw. Os-CO-B-Wechselwirkungen die Hydrierung erleichtern, eine Katalysator-Zwischenstufe wurde jedoch nicht charakterisiert, und die Nuclearität der Zwischenprodukte wurde nicht be-

stimmt. In allen drei Systemen werden die „Lösungsmittel“ (AlCl_3 bzw. BBr_3) verbraucht, weil die Sauerstoffatome der CO -Moleküle, die in Kohlenwasserstoffe bzw. Alkylhalogenide umgewandelt werden, letztlich an Aluminium bzw. Bor gebunden werden.

Es ist unwahrscheinlich, daß der genaue Mechanismus einer von einem Carbonylmetall-Cluster initiierten CO -Hydrierung aufgeklärt wird. Vielleicht findet man einen Metall-Cluster, der keinen CO -Liganden enthält, der CO nicht besonders fest bindet und der die CO -Hydrierung bei so niedrigen Temperaturen katalysiert, daß Zwischenprodukte langlebig genug werden, um sie spektroskopisch zu charakterisieren.

Cluster-initiierte katalytische Hydrierungen von N_2 oder CN^- sind nicht bekannt, scheinen aber möglich zu sein. Die Hydrierung von Acetonitril und Alkylisocyaniden^[34] wird von dem koordinativ ungesättigten Cluster $[\text{Ni}_4\{\mu\text{-}\eta^2\text{-CNC}(\text{CH}_3)_3\}_3\{\text{CNC}(\text{CH}_3)_3\}_4]$ katalysiert. Mit $[\text{Ni}(\text{CNC}(\text{CH}_3)_3)_4]$ als Isocyanid-Quelle erhält man bei ca. 90 °C mit hoher Selektivität $(\text{CH}_3)_3\text{CNHCH}_3$; daneben entsteht in nur geringem Anteil das Spaltprodukt $(\text{CH}_3)_3\text{CNH}_2$. Der vierkernige Nickel-Cluster katalysiert auch – allerdings nur sehr langsam – die Hydrierung von Acetonitril bei 90 °C zu Ethylenamin^[34]. Weder $\text{Ni}(\text{CNR})_3$ noch $\text{Ni}(\text{CNR})_4$ sind Präkatalysatoren für diese Hydrierungen. Der Mechanismus dieser Cluster-initiierten Reaktion ist nicht bekannt, möglicherweise ist aber der $\text{Ni}_4(\text{CNR})_6$ -Cluster selbst oder eine davon abgeleitete $\text{Ni}_4(\text{CNR})_6$ -Spezies eine aktive Zwischenstufe. Sicherlich ist in diesen Zwischenstufen die Bindungsordnung der Isocyanidgruppe durch die $\mu\text{-}\eta^2$ -Verknüpfung (vgl. Fig. 1) verringert.

Yoshida, Okano und Otsuka^[33] haben berichtet, daß $[\text{HRh}(\text{P}(\text{iC}_3\text{H}_7)_3)_3]$ und $[\text{H}_2\text{Rh}_2(\mu\text{-N}_2)\{\text{P}(\text{Cyclohexyl})_3\}_4]$ die Hydrierung von Nitrilen zu primären Aminen (20 °C, 1 atm) katalysieren. Der Mechanismus dieser interessanten katalytischen Reaktion wurde nicht aufgeklärt; da sie aber unter milden Bedingungen abläuft, sollten Tieftemperatur-NMR-Studien möglich sein.

12. Biologische Reaktionssysteme mit molekularen Metall-Clustern

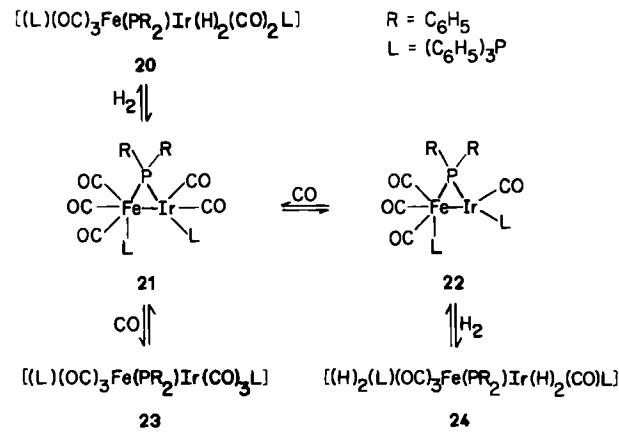
Die Übertragung von Elektronen ist die wichtigste Funktion der Nicht-Häm-Eisenproteine, der Ferredoxine. Diese Fe_4 -Cluster haben Cubanstruktur mit Eisen- und Schwefelatomen (alternierend) an den Ecken und Fe-Fe-Abständen zwischen 2.7 und 2.8 Å. Die Fe_4S_4 -Einheit ist an Proteine über eine Fe-S-Bindung (Fe vom Cluster, S vom Protein-Cystein) gebunden.

Die biologische Stickstoff-Fixierung könnte an Mehrmetallatomzentren (aus Eisen und Molybdän) der Nitrogenase-Enzyme ablaufen, der genaue Mechanismus ist jedoch unbekannt. Die Enzyme reduzieren auch die Dreifachbindungen im Cyanid-Ion, in Alkylcyaniden und -isocyaniden sowie in Acetylenen. Neuere Fortschrittsberichte geben eine kritische Übersicht über die Modellvorstellungen für die aktiven Zentren^[87] und über die biologischen Untersuchungen^[88].

13. Koordinativ ungesättigte molekulare Metall-Cluster

Ein guter Präkatalysator sollte einen leichten Zugang zu einem Zwischenprodukt des Katalysezyklus eröffnen oder selbst ein Zwischenprodukt sein. Die meisten isolierbaren Metall-Cluster sind koordinativ gesättigt; alle energetisch tiefliegenden MOs sind besetzt, und die Energie-lücke zwischen HOMO und LUMO ist vergleichsweise groß. Viele dieser Cluster können daher nur in einem Katalysezyklus eintreten, wenn zuvor eine Metall-Ligand- oder Metall-Metall-Bindung gespalten wird. Die Energie zur Abspaltung des ersten CO -Moleküls variiert bei Carbonylmetall-Clustern stark. Es bietet sich an, einen oder mehrere CO -Liganden im Cluster durch schwache Liganden wie Acetonitril zu ersetzen; im Idealfall sollte an jedem Metallatom ein Carbonyl-Ligand durch einen solchen schwachen Liganden ersetzt sein. Wir haben nach einem Syntheseweg für solche Cluster gesucht, den Idealfall aber noch nicht realisieren können. Durch Photoanregung ließen sich in $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-PC}_6\text{H}_5)_2(\text{CO})_9]$ zwei CO -Liganden durch Acetonitril ersetzen; im $[\text{Fe}_3(\mu_3\text{-PC}_6\text{H}_5)_2(\text{CO})_7(\text{NCCH}_3)_2]$ befinden sich jedoch beide Acetonitril-Liganden an demselben Eisenatom, und der Cluster eignet sich nicht als Präkatalysator^[89]. In $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ konnte an zwei Os-Atomen je ein CO -Ligand durch Acetonitril ersetzt werden, ein Tris(acetonitril)-Derivat wurde jedoch nicht erhalten^[90]. Bis heute ist kein $[\text{M}_x(\text{CO})_y\text{L}_z]$ -katalysierter Prozeß bekannt (L sei ein schwacher Ligand); trotzdem erscheint diese Strategie zur Erzeugung reaktiver Cluster-Katalysatoren vielversprechend, insbesondere im Falle der $[\text{M}(\text{CO})_x\text{L}_y]$ -Cluster.

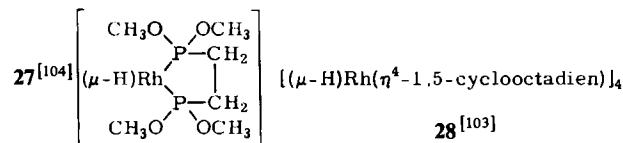
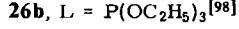
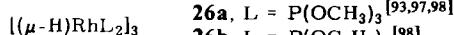
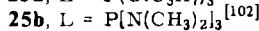
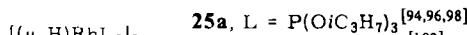
Ein anderer Weg nutzt die relativ schwachen Metall-Metall-Bindungen, besonders in 3d-Metall-Clustern, bei deren Spaltung freie Koordinationsstellen an zwei (oder mehr) benachbarten Metallatomen verfügbar werden. Um die vollständige Dissoziation der Cluster in einkernige Frag-



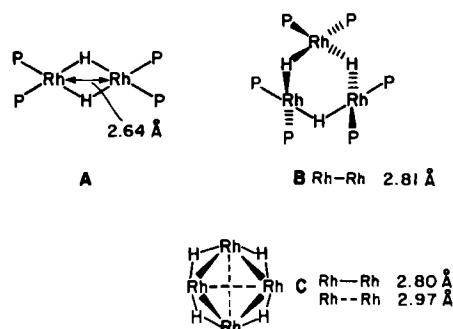
Schema 7. Zur Chemie eines koordinativ ungesättigten Eisen-Iridium-Komplexes: Nach einer Röntgen-Strukturanalyse [91] hat 21 einen FeIr -Winkel von $81.62(7)^\circ$, der damit wesentlich kleiner ist als der ideale Tetraederwinkel für vierfach koordiniertes Fe^{III} , und einen Fe-Ir-Abstand von $2.960(1)$ Å, der damit wesentlich größer ist als die Summe der Atomradien. Es wurde in Anlehnung an einen früheren Vorschlag von *Vahrenkamp* für analoge Komplexe eine bindende Wechselwirkung über eine $\text{Fe} \longrightarrow \text{Ir}$ -Donor-Acceptor-Bindung vorgeschlagen. Addition von CO oder H_2 an das Iridium-Zentrum führt zur Spaltung der Fe-Ir-Bindung unter Bildung von 23 bzw. 20. Der Verlust von CO aus 21 ergibt 22; dieser Komplex addiert H_2 an beide Metallzentren zu 24. Bei dem Tetrahydrido-Komplex 24 ist keine Fe-Ir-Bindung gezeichnet; in der Originalpublikation wurde eine Zweizentren-Zweielektronen-Fe-Ir-Bindung angenommen [91].

mente zu verhindern, wurden O-, S-, RP- und R_2P -verbrückte Cluster verwendet. Diese Strategie wurde von Adams^[76], Geoffroy et al.^[91] und Vahrenkamp et al.^[92] sowie von anderen verfolgt. Geoffroy et al. verwendeten einen zweikernigen Fe^0 -Ir¹-Komplex, in dem beide Metallzentren koordinativ ungesättigt sind und der trotz des großen Fe-Ir-Abstandes durch den Brückenliganden $P(C_6H_5)_2$ zusammengehalten wird. Ligandendissoziation und -assoziation sowie oxidative Additionsreaktionen sind in Schema 7 skizziert. Auf solchen Wegen könnten ungesättigte Cluster, die katalytisch aktiv sind, erhalten werden.

Im Brennpunkt unseres Interesses standen koordinativ ungesättigte Cluster – vgl. Figur 1 –, bei denen jedes Metallatom eine freie Koordinationsstelle hat^[93–103], denn damit könnten katalytische Reaktionen an Mehrmetallatommzentren gelingen. Zur Zeit sind von dieser Gruppe ungesättigter Cluster nur die von Gregson et al.^[105, 106] synthetisierten Platin-Cluster und die Rhodium-Cluster der allgemeinen Formel $[(\mu\text{-H})RhL_2]_x$ ($x=2\text{--}4$) bekannt^[93–104]. In den Rh-Clustern ist Rhodium quadratisch koordiniert (H_2ML_2), zusätzlich hat es eine freie Koordinationsstelle. Die bisher charakterisierten Cluster sind in Schema 8 enthalten; ihre Struktur zeigt Schema 9.



Schema 8.

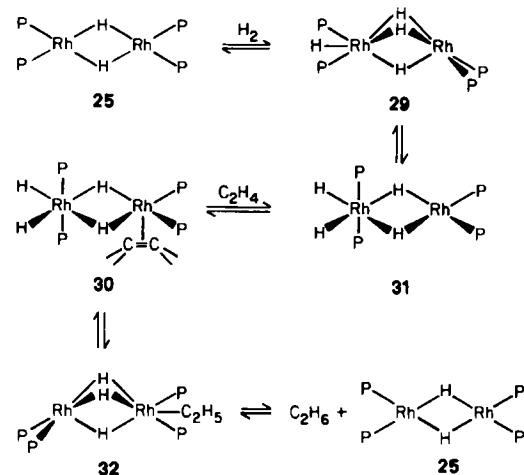


Schema 9. Die zweikernigen $[(\mu\text{-H})RhL_2]_2$ -Komplexe zeigen eine coplanare Anordnung von P-, Rh- und H-Atomen. Jedes Rh-Atom ist quadratisch koordiniert (A). Die Rh_2H_2 -Bindungen werden am besten mit zwei geschlossenen Vierzentren-Zweielektronen-Molekülorbitalen (a_{1g} und b_{2u} -Symmetrie) beschrieben. Die strukturellen Details wurden durch Röntgen- und Neutronen-Strukturanalyse an dem Dimer 25a bestimmt [94–96]. Kristallographische Untersuchungen am Trimer 26a [93, 96] ergaben auch dort quadratische Koordination für jedes Rh-Atom (B). Weil jede Rh-Rh-Wechselwirkung nur eine Rh-H-Rh-Dreizentren-Zweielektronen-Bindung umfasst, ist der Rh-Rh-Abstand länger und der dreikernige Cluster anfälliger für Fragmentierungen als die Dimere. Die Röntgen-Strukturanalyse des Tetramers 28 [103] hat gezeigt, daß eine D_{2d} -„tetraedrische“ Anordnung von Rh-Atomen mit zwei großen Rh-Rh-Abständen vorliegt (C). Man kann das Tetramer auch als einen gewellten Ring von $H_2Rh(\text{Dien})$ -Einheiten mit Dreizentren-Zweielektronen-Rh-H-Rh-Bindungen wie beim Trimer beschreiben.

Bei den Pt-Clustern treten trigonale $[H_2PtP(iC_4H_9)_3]_3$ -, trigonal-bipyramidal $[H_8Pt_3\{PC_6H_5(iC_4H_9)_2\}_5]$ - und tetraedrische $[H_2Pt_4P(iC_4H_9)_3]_4$ - sowie $[H_8Pt_4P_6H_5(iC_3H_7)_2]_4$ -Baueinheiten auf. Die letzte hat zwei vergleichsweise lange Pt-Pt-Bindungen und ist formal verwandt mit 28^[103]. Diese Cluster sollten als Katalysatoren sehr interessant sein.

Alle $[(\mu\text{-H})Rh(PR_3)_2]_x$ -Cluster sind ausgesprochen reaktiv, was ihre Handhabung im Laboratorium zwar erschwert, die Untersuchung ihrer katalytischen Reaktionen jedoch erleichtert^[98]. Die Reaktionen laufen bei Raumtemperatur oder darunter ab, und es treten langlebige Zwischenprodukte auf, die spektroskopisch nachgewiesen oder sogar bei sehr tiefen Temperaturen isoliert werden können.

Die zwei- und dreikernigen Cluster 25a bzw. 26a sind wirkungsvolle Initiatoren der katalytischen Hydrierung von Alkenen und Alkinen. Hier sei nur der Mechanismus des durch das Dimer 25 initiierten Katalysezyklus diskutiert, weil dieser relativ einfach ist (Schema 10)^[98]. Die Reaktionsgeschwindigkeit hängt bei terminalen Olefinen von der Diffusionsgeschwindigkeit des Wasserstoffs bei 25 °C ab. Die Reaktion wird durch Wasserstoff- und nicht durch Alken-Addition eingeleitet. Die Addition von Wasserstoff verläuft schnell, das braunschwarze Dimer 25a wird dabei in das rote Addukt $[H_4Ru_2(P(OiC_3H_7)_3)_4]$ 29 umgewandelt; dieses setzt sich sogleich mit Alken zum Alkan und dem Edukt 25a um. Bei sehr tiefen Temperaturen (ca. –120 °C) bildet das Wasserstoff-Addukt einen Olefinkomplex 30, der dann bei ca. –85 °C zu den Produkten weiterreagiert.



Schema 10. Mechanismus der Hydrierung von Alkenen mit 25a [98]. Der erste Schritt, die Wasserstoff-Addition, verläuft schnell und reversibel und ist gut charakterisiert. Die Struktur des primären Wasserstoff-Adduktes 29 wurde nur in Lösung spektroskopisch bestimmt. 29 wandelt sich in den aktivierte Komplex 31 um, für dessen Struktur $^1\text{H-NMR}$ -Befunde sprechen; eine Röntgen-Strukturanalyse [102] des Tetrahydrido-Komplexes von $[(\mu\text{-H})Rh(P[N(CH_3)_2]_3)_2]_2$ stützt diesen Strukturvorschlag. Tieftemperatur-NMR-Untersuchungen geben Hinweise auf den nächsten Schritt, die Olefin-Addition an das aktivierte Wasserstoff-Addukt 31, in dem ein quadratisch koordiniertes Rh^+ vorliegt. Der entstehende Olefin-Komplex 30 wandelt sich wahrscheinlich in zwei Schritten über das Zwischenprodukt 32 (nicht nachgewiesen) in Alkan und Eduktkomplex 25 um.

Das Dimer 25a katalysiert auch die Hydrierung von Alkinen, wenn auch mit einer um eine Größenordnung kleineren Reaktionsgeschwindigkeit^[98, 101]; das Alkin wird zunächst zum Alken hydriert, wenn man Wasserstoff mit einem Gemisch aus nicht-terminalen Alkenen und Alkinen

reagieren läßt. Das entstehende Alken ist ausschließlich *trans*-konfiguriert – ein außergewöhnlicher Befund, da bei allen anderen molekularen oder durch Festkörper katalysierten Systemen zunächst immer ein *cis*-Alken gebildet wird.

Nicht-terminale Alkine reagieren mit dem Dimer **25a** zunächst zu einem Zwischenprodukt mit einer verbrückenden Alkingruppe, **33**, das NMR-spektroskopisch bei ca. -80°C nachgewiesen werden kann. Oberhalb -80°C findet eine Insertionsreaktion statt, wobei ein Derivat mit einer verbrückenden Vinylgruppe, **34**, gebildet wird. Von dieser Zwischenstufe, die in Abwesenheit von H_2 und überschüssigem Alkin stabil ist, konnte die Molekülstruktur für die sich von 2-Butin und Di-*p*-tolylacetylen (Fig. 4) ableitenden Komplexe bestimmt werden. Ein wichtiges Merkmal ist die *trans*-Stereochemie im Vinyl-Liganden, in der sich schon die Alkenkonfiguration andeutet. Der nächste, geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist die Anlagerung von Wasserstoff an das Vinyl-Derivat, und am Ende werden, vermutlich unter Wanderung eines Wasserstoffatoms zur Vinylgruppe, Alken und **25a** gebildet. In Schema 11 ist der Katalysecyclus dargestellt^[101].

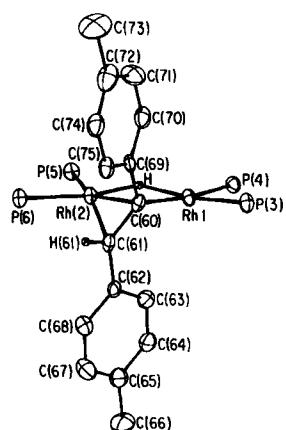
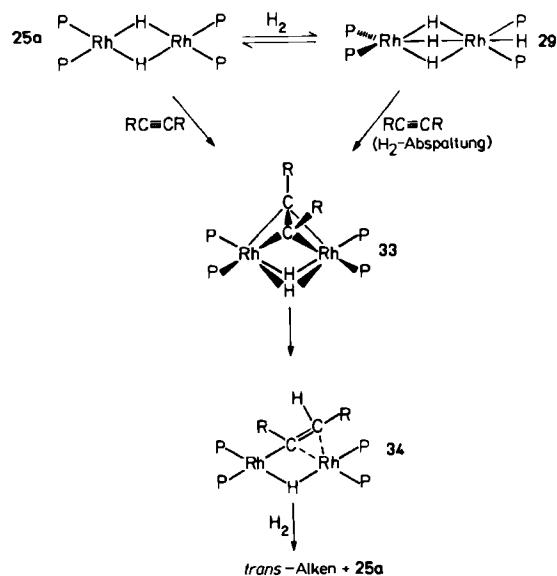


Fig. 4. Die Struktur des Vinyl-Komplexes **34** (Schema 11), gewonnen aus Di-*p*-tolylacetylen und **25a** [101]. Nicht gezeigt sind die Wasserstoffatome der *p*-Tolyl-Gruppen und die an die P-Atome gebundenen Isopropoxy-Gruppen. Bemerkenswert ist die nahezu coplanare Anordnung der vier P-, der zwei Rh- und der zwei verbrückenden H-Atome und die *trans*-Anordnung der *p*-Tolyl-Substituenten an der verbrückenden Vinylgruppe.

Der Dimer-katalysierte Prozeß ist kurzlebig, weil die Alkin-Addition als Konkurrenzreaktion zur Wasserstoff-Addition an das Vinyl-Derivat auftritt. Dabei entsteht das monomere $[\text{RHC}=\text{CRCR}=\text{CR}-\text{Rh}(\text{P}(\text{O}i\text{C}_3\text{H}_7)_3)_2]$, das ebenfalls die Hydrierung von Alkinen katalysiert, wobei aber *cis*-Alkene entstehen^[101].

Koordinativ ungesättigte molekulare Metall-Cluster haben mehrere Vorteile: Zum einen sind sie außerordentlich reaktiv, und die Zwischenstufen der Katalysecyclen können charakterisiert werden. Zum anderen findet Fragmentierung nicht statt, nicht weil das Metallgerüst so stabil wäre, sondern weil Moleküle angelagert und Wasserstoff oxidativ addiert werden kann, ohne daß eine Metall-Ligand- oder Metall-Metall-Bindung gespalten werden müßte. Trotzdem reagieren starke Liganden wie CO oder Phosphite bereits bei tiefen Temperaturen schnell unter Bildung relativ inerter einkerniger Metall-Komplexe^[98, 99]. Deswegen sind diese Cluster als Katalysatoren für die CO-Hy-



Schema 11. Mechanismus der durch **25a** katalysierten Hydrierung nicht-terminaler Alkine. Jedes Zwischenprodukt konnte durch Tief temperatur-NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden; vom Vinyl-Derivat liegt eine Röntgen-Strukturanalyse vor (Fig. 4) [101].

drierung ungeeignet. Schließlich zeigt die Alkin-Hydrierung, daß Cluster durchaus katalytische Reaktionen initiieren können, bei denen mehr als ein Metallatomzentrum an der Katalyse teilnimmt.

14. Ausblick

Seitdem molekulare Metall-Cluster als Katalysatoren diskutiert werden, werden auch die folgenden Fragen gestellt: „Ist das wirklich ein durch einen Cluster katalysierter Cyclus?“, „Woher weiß man, daß nicht Monomere die katalytisch aktiven Zwischenstufen sind?“, „Ist nicht durch Zersetzung des Clusters entstandenes, fein verteiltes Metall der eigentliche Katalysator?“. Alle diese Fragen sind für jeden scheinbar in Lösung ablaufenden Katalysecyclus von Bedeutung, egal ob der Praekatalysator ein- oder mehrkernig ist. Keine dieser Fragen trifft jedoch den Kern der Probleme der Cluster-Katalyse. Die Cluster-Katalyse wird nur dann Bedeutung erlangen, wenn sie Reaktionen katalysiert, die mit einkernigen Metall-Komplexen nicht durchführbar sind; interessant wäre es auch, eine andere Stereo- und Chemoselektivität als bei Reaktionen, die durch einkernige Metall-Komplexe initiiert werden, zu erreichen. Bis heute wurde unseres Wissens nur eine Reaktion entdeckt, die ausschließlich durch einen Cluster katalysiert wird: die selektive Hydrierung nicht-terminaler Alkine zu *trans*-Alkenen mit dem zweikernigen Komplex **25a** (Abschnitt 13). Vermutlich werden weitere derartige Reaktionen bei der Untersuchung reaktiver Cluster, in denen alle oder die meisten Metallatome entweder eine freie Koordinationsstelle oder leicht austauschbare Liganden haben, gefunden werden. Es ist jetzt notwendig, gezielt solche Cluster zu synthetisieren.

Von ebenso großer Bedeutung ist die Erarbeitung eines detaillierteren Verständnisses der grundlegenden Reaktionsweisen von Clustern wie Ligandenaustausch, oxidative Addition, reduktive Eliminierung, Insertion und Redoxre-

aktionen. Dies ermöglicht dann das „Maßschneidern“ von Clustern, die besondere katalytische Reaktionen initiieren können.

Untersuchungen der Reaktionsmechanismen von Katalysezyklen mit sehr reaktiven Metall-Clustern sollten weitere nützliche Einblicke in die Cluster-Chemie geben. Schließlich möchten wir noch darauf hinweisen, daß man bei der systematischen Bearbeitung eines Themas noch immer auf unerwartetes Neuland gestoßen ist; es empfiehlt sich also, Metall-Cluster *aller* Art auf ihre katalytische Aktivität hin zu untersuchen.

Die in diesem Beitrag beschriebenen eigenen Arbeiten wurden von der National Science Foundation unterstützt. Wir sind O. R. Krause für die Suche nach Patentliteratur, Dr. R. M. Laine für die Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse und E. J. Wucherer, R. M. Wexler, M. Kulzick sowie R. T. Price für kritische Anmerkungen zu Dank verpflichtet.

Eingegangen am 8. November 1982 [A 442]
Übersetzt von Dr. Gerd Meyer, Gießen

- [1] a) Der bei einer Reaktion verwendete „Katalysator“ ist genauer als Präkatalysator zu bezeichnen; der wirkliche Katalysator entsteht häufig erst während der Reaktion. – b) Katalysatoren werden üblicherweise in homogene und heterogene eingeteilt. Diese allgemein angewandte Klassifizierung ist jedoch irreführend, da nach ihr sogar katalytische Reaktionen an Grenzflächen homogen sein können, weil sie im wesentlichen in nur einer Phase ablaufen, auch wenn diese überwiegend zweidimensionale Charakteristika aufweist. – c) Diese Klassifikation vermeidet unpräzise und umständliche Beschreibungen wie „Heterogenen eines homogenen Katalysators“. Wird z. B. ein molekularer Katalysator auf einem Träger verankert oder immobilisiert, so ändert dies nichts an der Art der Katalyse. Es kann jedoch zu einer Hemmung von Reaktionen führen, die normalerweise mit der gleichen Spezies in Lösung ablaufen würden, obwohl die Metallatome an der Oberfläche bis zu einem gewissen Grade beweglich sind. Die Beweglichkeit hängt auch von der Art des gasförmigen Reaktionspartners ab: CO hat eine bemerkenswerte Tendenz, Metallatome zu „mobilisieren“.
- [2] B. C. Gates, J. R. Kratzer, G. C. A. Schuitt: *Chemistry of Catalytic Processes*, McGraw-Hill, New York 1979.
- [3] G. W. Parshall: *Homogeneous Catalysis*, Wiley, New York 1980.
- [4] R. Psaro, R. Ugo, G. M. Zanderighi, B. Besson, A. K. Smith, J. M. Bassett, *J. Organomet. Chem.* 213 (1981) 215, zit. Lit.
- [5] a) R. L. Burwell, *Chem. Eng. News* 44 (1966) Nr. 34, S. 56; b) R. Ugo, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 11 (1975) 225.
- [6] E. L. Muetterties, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 84 (1975) 959; *ibid.* 85 (1976) 451.
- [7] E. L. Muetterties, T. N. Rhodin, E. Band, C. F. Brucker, W. R. Pretzer, *Chem. Rev.* 79 (1979) 91.
- [8] E. L. Muetterties, R. M. Wexler, *Surv. Prog. Chem.*, im Druck.
- [9] Bei der Charakterisierung chemisorbierten Acetylen und Wasserstoffs an Pt(111) wurden die Ergebnisse von IR-Studien so gedeutet [10], daß erstens an der Oberfläche Ethyldin CH_3C vorliegt und daß zweitens das α -Kohlenstoffatom symmetrisch an drei Platinatome gebunden ist (die CC-Verbindungsleitung ist senkrecht zur Pt_3 -Ebene angeordnet). Das Musterbeispiel für diese Spezies ist in der Cluster-Chemie $[\mu\text{-CH}_3\text{C}(\text{CO}_3(\text{CO}))_9]$ [11]. Ein Vergleich der IR-Daten dieses Clusters mit denen des an Pt chemisorbierten Acetylen/Wasserstoff-Gemisches bestätigt die Ethyldin-Hypothese [12].
- [10] L. L. Kesmodel, L. H. DuBois, G. A. Somorjai, *J. Chem. Phys.* 70 (1979) 2180.
- [11] D. Seyerth, *Adv. Organomet. Chem.* 14 (1976) 98.
- [12] M. H. Howard, S. F. A. Kettle, I. A. Oxton, D. B. Powell, N. Sheppard, P. Skinner, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. II* 77 (1981) 397.
- [13] E. L. Muetterties, B. A. Sosinsky, K. I. Zamaraev, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 5299.
- [14] a) C. P. Casey, C. R. Cyr, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 2248; b) J. L. Graff, R. D. Sanner, M. S. Wrighton, *ibid.* 101 (1979) 273.
- [15] E. L. Muetterties, *Chem. Eng. News* 60 (1982) Nr. 35, S. 28.
- [16] a) P. Chini, *J. Organomet. Chem.* 200 (1980) 37; b) R. Whyman in B. F. G. Johnson: *Transition Metal Clusters*, Wiley, New York 1980, S. 545; c) B. F. G. Johnson in [16b], S. 471; d) K. Wade in [16b], S. 193; e) B. F. G. Johnson, J. Lewis, D. Pippard, *J. Organomet. Chem.* 160 (1978) 263; f) A. P. Humphries, H. D. Kaesz, *Prog. Inorg. Chem.* 25 (1979) 145; g)

- B. F. G. Johnson, J. Lewis, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* 24 (1981) 225; h) A. J. Deeming in [16b], S. 391; i) W. Hübel in I. Wender, P. Pino: *Organic Synthesis via Metal Carbonyls*, Vol. 1, Wiley, New York 1968, Kap. 2; j) W. C. Gladfelter, G. L. Geoffroy, *Adv. Organomet. Chem.* 18 (1980) 207; k) F. Richter, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 115 (1982) 3224, 3243; l) A. J. Poë, M. V. Twigg, *Inorg. Chem.* 13 (1974) 2982; m) J. S. Bradley, *Phil. Trans. R. Soc. London*, im Druck; n) E. M. Holt, K. H. Whitmore, D. F. Shriver, *J. Organomet. Chem.* 213 (1981) 125; o) M. A. Andrews, H. D. Kaesz, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7238; M. A. Andrews, G. van Buskirk, C. B. Knobler, H. D. Kaesz, *ibid.* 101 (1979) 7245; M. A. Andrews, H. D. Kaesz, *ibid.* 101 (1979) 7255; M. A. Andrews, C. B. Knobler, H. D. Kaesz, *ibid.* 101 (1979) 7260.
- [17] J. A. Connor, *Top. Curr. Chem.* 71 (1977) 71.
- [18] η^1 und μ_x geben an, wieviel Atome der Liganden an das Metallatom bzw. wieviel Metallatome an einen Liganden gebunden sind. μ ohne Index bedeutet, daß der Ligand zwei Metallatome verbrückt.
- [19] A. J. Deeming, S. Hasso, M. Underhill, A. J. Carty, B. F. G. Johnson, W. G. Jackson, J. Lewis, T. W. Matheson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1974, 807.
- [20] F. Richter, H. Beurich, H. Vahrenkamp, *J. Organomet. Chem.* 166 (1979) C5.
- [21] a) H. Beurich, R. Blumhofer, H. Vahrenkamp, *Chem. Ber.* 115 (1982) 2409; b) H. Beurich, H. Vahrenkamp, *ibid.* 115 (1982) 2385.
- [22] B. F. G. Johnson, R. D. Johnson, J. Lewis, F. G. Williams, P. A. Kitty, *Chem. Commun.* 1968, 861.
- [23] Mechanistische Fragen von Metall-Cluster-Reaktionen werden in einem kürzlich erschienenen Fortschrittsbericht behandelt: E. L. Muetterties, R. R. Burch, A. M. Stolzenberg, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 33 (1982) 89.
- [24] A. M. Stolzenberg, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [25] N. J. Coville, A. M. Stolzenberg, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.*, im Druck.
- [26] J. B. Keister, J. R. Shapley, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1056.
- [27] a) C. U. Pittman, Jr., R. Ryan, W. D. Wilson, G. Wileman, M. Absi-Habibi, Division of Petroleum Chemistry, Am. Chem. Soc. Meet., San Francisco, 24. August 1980, S. 714; b) C. U. Pittman, Jr., R. C. Ryan, J. McGee, J. P. O'Connor, *J. Organomet. Chem.* 178 (1979) C43.
- [28] G. D. Mercer, J. S. Shu, T. B. Rauchfuß, D. M. Roundhill, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 1967.
- [29] R. M. Laine, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 645; *Ann. N. Y. Acad. Sci.* 333 (1980) 124.
- [30] F. L'Epplattenier, P. Matthys, F. Calderazzo, *Inorg. Chem.* 9 (1970) 342.
- [31] M. Biachi, U. Matteoli, G. Menchi, P. Frediani, S. Pratesi, F. Pacenti, *J. Organomet. Chem.* 198 (1980) 73.
- [32] M. G. Thomas, B. F. Beier, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* 98 (1976) 1296.
- [33] T. Yoshida, T. Okano, S. Otsuka, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 870.
- [34] E. Band, W. R. Pretzer, M. G. Thomas, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 7380.
- [35] J. S. Bradley, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 7419.
- [36] W. Walker, J. B. Cropley, US-Pat. 3940432 (1976), Union Carbide Corporation; E. S. Brown, US-Pat. 3974259 (1976), Union Carbide Corporation; J. L. Vidal, Z. C. Mester, W. Walker, US-Pat. 4115428 (1978), Union Carbide Corporation.
- [37] R. M. Laine, B. R. Cho, R. B. Wilson, Jr., *J. C. Molecules* 1 (1983), im Druck.
- [38] K. Cann, T. Cole, W. Slegeir, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 3969.
- [39] R. M. Laine, R. G. Rinker, P. C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 252.
- [40] V. W. Day, R. O. Day, J. S. Kristoff, F. J. Hirsekorn, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* 97 (1975) 2571.
- [41] R. M. Laine, *J. Org. Chem.* 45 (1980) 3370.
- [42] a) R. M. Laine, *J. Mol. Catal.* 14 (1982) 137; b) A. K. Smith, J. M. Bassett, *ibid.* 2 (1977) 229.
- [43] S. A. Fouada, G. L. Rempel, *Inorg. Chem.* 18 (1979) 1.
- [44] a) P. Frediani, U. Matteoli, M. Bianchi, F. Piacenti, G. Menchi, *J. Organomet. Chem.* 150 (1978) 273; b) M. Bianchi, G. Menchi, F. Francalanci, P. Piacenti, U. Matteoli, P. Frediani, C. Botteghi, *ibid.* 188 (1980) 109.
- [45] B. Heil, L. Marko, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* 55 (1968) 107.
- [46] a) G. A. Vaglio, M. Valle, *Inorg. Chim. Acta* 30 (1978) 161; b) M. Valle, D. Ossella, G. A. Vaglio, *ibid.* 20 (1976) 213.
- [47] H. Kang, C. H. Mauldin, T. Cole, W. Slegeir, K. Cann, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* 99 (1977) 8323.
- [48] P. Chini, S. Martinengo, G. Garaschelli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1972, 709.
- [49] Übersicht: R. L. Pruett, *Adv. Organomet. Chem.* 17 (1979) 1.
- [50] T. Cole, R. Ramage, K. Cann, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* 102 (1980) 6184.
- [51] R. M. Laine, D. W. Thomas, L. W. Cary, S. E. Buttrill, *J. Am. Chem. Soc.* 100 (1978) 6527.
- [52] Y. Shvo, R. M. Laine, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1980, 753.

- [53] Y. Shvo, D. W. Thomas, R. M. Laine, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2461.
- [54] C. C. Yin, A. J. Deeming, *J. Organomet. Chem.* **133** (1977) 123.
- [55] R. H. Fish, A. D. Thormodsen, G. A. Cremer, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 5234.
- [56] C.-H. Cheng, D. E. Henriksen, R. Eisenberg, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 2791.
- [57] C. Ungermann, V. Landis, S. A. Moya, H. Cohen, H. Walker, R. G. Pearson, R. G. Rinker, P. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 5922; P. Ford, *Acc. Chem. Res.* **14** (1981) 31.
- [58] J. C. Bricker, C. C. Nagel, S. G. Shore, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1444.
- [59] H. Kang, C. H. Mauldin, T. Cole, W. Slegeir, K. Cann, R. Pettit, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 8323.
- [60] E. L. Muetterties, *Inorg. Chim. Acta* **50** (1981) 1.
- [61] E. L. Muetterties, W. R. Pretzer, M. G. Thomas, B. F. Beier, D. L. Thorn, V. W. Day, A. B. Anderson, *J. Am. Chem. Soc.* **100** (1978) 2090.
- [62] S. Slater, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 1604.
- [63] V. W. Day, S. S. Abdel-Meguid, S. Dabestini, M. G. Thomas, W. R. Pretzer, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 8289.
- [64] V. W. Day, D. L. Thorn, E. L. Muetterties, unveröffentlicht.
- [65] S. Slater, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 3337.
- [66] V. W. Day, R. O. Day, J. S. Kristoff, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 2571.
- [67] M. G. Thomas, E. L. Muetterties, R. O. Day, V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 4645.
- [68] M. G. Thomas, W. R. Pretzer, B. F. Beier, F. J. Hirsekorn, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 743.
- [69] E. L. Muetterties, E. Band, A. Kokorin, W. R. Pretzer, M. G. Thomas, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 1552.
- [70] A. T. Bell, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **23** (1981) 203.
- [71] M. Boudart, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **23** (1981) 1.
- [72] M. Manassero, M. Sansoni, G. Longoni, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1976**, 919.
- [73] J. S. Bradley, G. B. Ansell, E. W. Hill, *J. Organomet. Chem.* **184** (1980) C33.
- [74] M. Tachikawa, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 4541.
- [75] a) M. Beno, J. M. Williams, M. Tachikawa, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 4542; b) *ibid.* **103** (1981) 1485.
- [76] a) R. D. Adams, N. M. Golembeski, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 2579; b) R. D. Adams, *Acc. Chem. Res.*, im Druck.
- [77] J. L. Vidal, W. E. Walker, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 896.
- [78] J. N. Nicholls, D. H. Farrar, P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1395.
- [79] R. L. Pruitt, W. W. Walker, US-Pat. 3 833 634 (1974), 3 957 857 (1976), Union Carbide Corporation.
- [80] M. G. Thomas, B. F. Beier, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 1296.
- [81] R. A. Schunn, G. C. Demirras, H. W. Choi, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 4023.
- [82] C. Masters, J. A. Van Doorn, DOS 2644 185 (1975), Shell Ltd.
- [83] J. S. Bradley in M. Tsutsui: *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*, Vol. 3, Plenum, New York 1979, S. 165.
- [84] G. C. Demirras, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 2796.
- [85] H.-K. Wang, H. W. Choi, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 2661.
- [86] H. W. Choi, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 2664.
- [87] R. H. Holm, *Chem. Soc. Rev.* **10** (1981) 455.
- [88] W. E. Newton, W. H. Orme-Johnson: *Nitrogen Fixation*, Vol. I, II, University Park Press, Baltimore, MD 1980.
- [89] J. Koubá, E. L. Muetterties, V. W. Day, unveröffentlicht.
- [90] B. F. G. Johnson, J. Lewis, W. J. H. Nelson, J. Pruga, P. R. Raithby, M. Schröder, K. H. Whitmire, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 610.
- [91] M. J. Buen, M. R. Duttern, G. L. Geoffroy, G. C. Novak, D. A. Roberts, P. M. Schulman, G. R. Steinmetz, *Organometallics* **1** (1982) 84.
- [92] H. Vahrenkamp, D. Wolter, *Organometallics* **1** (1982) 874.
- [93] V. W. Day, M. F. Fredrich, G. S. Reddy, A. J. Sivak, W. R. Pretzer, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **99** (1977) 8091.
- [94] R. K. Brown, J. M. Williams, M. F. Fredrich, V. W. Day, A. J. Sivak, E. L. Muetterties, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **76** (1979) 2099.
- [95] E. L. Muetterties, A. J. Sivak, R. K. Brown, J. W. Williams, M. F. Fredrich, V. W. Day in M. Tsutsui: *Fundamental Research in Homogeneous Catalysis*, Vol. 3, Plenum, New York 1979, S. 487.
- [96] R. G. Teller, J. M. Williams, T. F. Koetzle, R. R. Burch, R. M. Gavin, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **20** (1981) 1806.
- [97] R. K. Brown, J. M. Williams, A. J. Sivak, E. L. Muetterties, *Inorg. Chem.* **19** (1980) 370.
- [98] A. J. Sivak, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **101** (1979) 4878.
- [99] R. R. Burch, E. L. Muetterties, A. J. Schultz, E. G. Gebert, J. M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 5517.
- [100] R. R. Burch, E. L. Muetterties, V. W. Day, *Organometallics* **1** (1981) 188.
- [101] a) R. R. Burch, E. L. Muetterties, R. G. Teller, J. M. Williams, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 4257; b) R. R. Burch, A. J. Shusterman, E. L. Muetterties, R. G. Teller, J. M. Williams, *ibid.*, im Druck.
- [102] E. B. Meier, R. R. Burch, E. L. Muetterties, V. W. Day, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 2661.
- [103] M. Kulzick, R. T. Price, E. L. Muetterties, V. W. Day, *Organometallics* **1** (1982) 1256.
- [104] M. D. Fryzuk, *Organometallics* **1** (1982) 408.
- [105] P. W. Frost, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, D. G. Turner, D. Gregson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 1104.
- [106] D. Gregson, J. A. K. Howard, M. Murray, J. L. Spencer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 716.

ZUSCHRIFTEN

Autoren, die einen Beitrag in der Rubrik „Zuschriften“ veröffentlichen wollen, werden gebeten, sich bei der Abfassung ihres Manuskriptes an die Richtlinien zu halten, die am Anfang eines jeden Heftes nach dem Inhaltsverzeichnis wiedergegeben sind.

Reversible Öffnung eines Thioketen-Eisen-Clusters mit einer μ_2 -C, μ_2 -S-Thiocarbonylgruppe^[1]

Von Henning Umland, Frank Edelmann, Detlev Wormsbächer und Ulrich Behrens*

Die Thiocarbonylgruppe von Thioketonen, Thioketenen und Carbonylsulfid fungiert in den bisher bekannten Me-

[*] Priv.-Doz. Dr. U. Behrens, H. Umland, F. Edelmann, D. Wormsbächer
Institut für Anorganische und Angewandte Chemie der Universität
Martin-Luther-King-Platz 6, D-2000 Hamburg 13

tallkomplexen meist als Zweielektronendonator. Im Thioketen-Eisen-Cluster **2** wurde nun röntgenographisch erstmals eine C=S-Gruppe nachgewiesen, die für die Metall-Ligand-Bindung sechs Elektronen liefert. Darüber hinaus weist **2** eine weitere strukturelle Besonderheit auf: Es liegt ein dipolares Molekül vor mit einer positiven Ladung an C2 (metallstabilisiertes Carbenium-Ion) und einer negativen Ladung, die im tetraedrischen Fe_2CS -Clustergerüst delokalisiert ist (vgl. Formel **2a** und Fig. 1). Eine Rotation um die C1–C2-Achse wird bis 100 °C nicht beobachtet (Stabilisierung des Carbenium-Ions durch Hyperkonjugation). **2a**: ¹H-NMR (270 MHz, $[\text{D}_6]$ -Toluol, 95 °C): $\delta = 0.91$ (s, 2 CH_3), 1.04 (s, 2 CH_3), 1.17 (m, CH_2), 1.30 (m, 2 CH_2); ¹³C-NMR (22.63 MHz, CDCl_3 , 30 °C): $\delta = 118.7$ (C1), 219.3 (C2), 44.6, 45.8 (C3, C7), 38.5, 39.1 (C4, C6), 16.8 (C5), 32.4, 34.4 (C8, C11), 211.1 (CO).

Markanteste Eigenschaft der Hexacarbonylverbindung **2a** ist ihre bei Raumtemperatur glatt verlaufende Umsetzung mit Triphenylphosphan zum halbgeöffneten Cluster **8a**; mit Trialkylphosphanan sowie Phosphitan reagiert der zweikernige Eisenkomplex analog. Die Struktur von **8a** wurde röntgenographisch bestimmt^[4].

Photochemisch induzierte CO-Abspaltung von **8a** führt zum geschlossenen Cluster **2b**. Durch weitere Phosphan-