

Organometallchemie an Oberflächen – Reaktivität von Carbonylmetall-Verbindungen auf Metalloxiden

Von Henry H. Lamb, Bruce C. Gates* und Helmut Knözinger*

Carbonylmetall-Verbindungen reagieren auf Metalloxid-Oberflächen unter Bildung einer Vielzahl von Strukturen, die denen bekannter Molekülverbindungen analog sind. Die Reaktionen, die zu oberflächengebundenen Metallcarbonylen führen, können im Rahmen der metallorganischen Molekülchemie und der Chemie funktioneller Gruppen an Oberflächen erklärt werden. Folgende Reaktionstypen treten auf: Bildung von Säure-Base-Addukten, wenn der Sauerstoff eines CO-Liganden ein Elektronenpaar an ein Lewis-saures Zentrum abgibt; nucleophiler Angriff an CO-Liganden durch basische Oberflächen-Hydroxygruppen oder O^{2-} -Ionen; Ionenpaarbildung durch Deprotonierung von Carbonylhydrido-Komplexen unter Bildung von Carbonylat-Ionen; Wechselwirkung difunktioneller Komplexe mit Säure/Base-Paar-Plätzen der Oberfläche, z. B. $[Mg^{2+}O^{2-}]$; oxidative Addition von Oberflächen-Hydroxygruppen an Metallcluster. Die Reaktionen oberflächengebundener metallorganischer Spezies umfassen Redoxkondensation und Clusterbildung auf basischen Oberflächen (in Analogie zu den Reaktionen in basischer Lösung), Oxidation einkerniger Metallkomplexe und oxidative Fragmentierung von Metallclustern durch Reaktion mit Oberflächen-Hydroxygruppen. Die meisten trägergebundenen Metallcarbonyle sind bei hohen Temperaturen instabil, aber einige, darunter Carbonylosmium-Clusteranionen auf basischem MgO, werden in Gegenwart von CO stark stabilisiert und sind Vorläufer von Katalysatoren für die CO-Hydrierung bei 550 K.

1. Einleitung

Die Organometallchemie findet in zunehmendem Maße Anwendung in der Oberflächenchemie von Metalloxiden. Dabei wird die Chemie der Carbonylmetall-Verbindungen und verwandter Spezies auf Metalloxiden allmählich ebenso detailliert verstanden wie die Organometallchemie in Lösungen, vorausgesetzt, daß die metallorganischen Spezies auf der Oberfläche IR- und NMR-spektroskopisch oder durch EXAFS(Extended X-Ray Absorption Fine Structure)-Analyse charakterisiert werden. Die Beschäftigung mit dieser Oberflächenchemie führt zu einem neuen Verständnis der Strukturen und des Reaktionsverhaltens von Oxid-Oberflächen und zur Erzeugung strukturell neuer Oberflächenspezies, die als Katalysatoren von Interesse sein können. Dabei wurden die Carbonylmetall-Verbindungen von Metallen der Gruppe 8 des Periodensystems am sorgfältigsten untersucht. Die Oberflächen-Organometallchemie ähnelt oder gleicht der analogen Molekülchemie in Lösung, und ihre Konzepte sind mit der Chemie der funktionellen Gruppen von Metalloxid-Oberflächen, besonders der Säure-Base-Chemie von OH-Gruppen, O^{2-} -Ionen und Lewis-aciden Zentren wie Al^{3+} und Mg^{2+} , in Einklang.

Die Kenntnis der Chemie von Carbonylmetall-Verbindungen auf Metalloxid-Trägern kann zur Präparation

neuer Oberflächenstrukturen und Katalysatoren genutzt werden und zu einem besseren Verständnis herkömmlicher trägergebundener Metallkatalysatoren führen. Dieser Aufsatz befaßt sich mit Synthese und Reaktionsverhalten wohldefinierter oberflächengebundener Carbonylübergangsmetall-Verbindungen auf typischen Trägeroxiden für Metallkatalysatoren (Silicium-, Aluminium- und Magnesiumoxid). Reaktionen, die zu schlecht definierten Strukturen und Mischungen führen, werden nicht betrachtet. Die verwendete Nomenklatur ist in Tabelle 1, die für die Adsorption von Metallcarbonylen auf Metalloxiden charakteristischen Modellreaktionen sind in Tabelle 2 zusammengestellt. Diese und verwandte Reaktionen werden nach einer kurzen Zusammenfassung der Oberflächenchemie der Metalloxide im einzelnen diskutiert. Die wichtigen Hochtemperaturreaktionen oberflächengebundener Metallcarbonyle werden ebenfalls beschrieben, einschließlich der oxidativen Fragmentierung von Metallclustern, die zu kovalent gebundenen Subcarbonyl-Komplexen führt, und der reduktiven Carbonylierung von Metall-Ionen auf basischen Trägern unter Bildung von Metallclustern.

2. Beschaffenheit und Reaktionsverhalten von Metalloxid-Oberflächen

Poröse Metalloxide mit großer Oberfläche werden häufig als Träger für Katalysatoren mit hochdispersen Metallatom-Aggregaten (oder Kristalliten) verwendet. Silicium-, Aluminium- und Magnesiumoxid sind typische Katalysatorträger mit einem weiten Bereich von Säure-Base-Eigenschaften oxidischer Oberflächen. Obwohl Struktur und Bindung innerhalb des Festkörperverbands der einzelnen

[*] Prof. Dr. B. C. Gates, Dr. H. H. Lamb
Center for Catalytic Science and Technology
Department of Chemical Engineering
University of Delaware
Newark, DE 19716 (USA)
Prof. Dr. H. Knözinger
Institut für Physikalische Chemie der Universität
Sophienstraße 11, D-8000 München 2

Tabelle 1. Notation zur Beschreibung oberflächengebundener Organometall-Spezies.

Notation	Bedeutung	Beispiele
[AB]	Formeln in geschweiften Klammern bedeuten Gruppen, die den Festkörper begrenzen (Oberflächengruppen)	$\{\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}\}$, Ionenpaar an MgO-Oberfläche; $\{\text{Al}^{3+}\text{OH}\}$ oder $\{\text{AlOH}\}$, Oberflächen-Hydroxygruppe an Al_2O_3
[Organometall-Komplex]/Metalloxyd, [OMC]/MO	Trägergebundener Organometall-Komplex, für den die exakte lokale Wechselwirkung mit der Oberfläche unbekannt oder unsicher ist	$[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]/\text{Al}_2\text{O}_3$, Hexadecacarbonylhexarhodium adsorbiert an Al_2O_3 ; $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2+}/\text{MgO}$, Osmiumcarbido-Clusteranion an MgO gebunden
OMC...[AB]	Wohldefinierte lokale chemische Wechselwirkung eines Liganden eines Organometall-Komplexes mit einer bekannten Oberflächengruppe	$[\text{CpW}(\text{CO})_2\text{CO}^{\ominus}] \cdots \{\text{Mg}^{2+}(\text{OH})^{\ominus}\}$, oberflächengebundenes $[\text{CpW}(\text{CO})_3]^{\ominus}$ -Ion, das über einen CO-Liganden und ein Oberflächen-Mg ²⁺ -Ion gebunden ist
Übergangsmetall(TM)/MO oder TM-an-MO	Trägergebundene Übergangsmetallaggregate oder -kristallite auf Oxidträger	$\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$, Rh-Kristallite auf Al_2O_3

Tabelle 2. Carbonylmetall-Verbindungen auf Metalloxyd-Oberflächen: typische Synthesen und Oberflächenstrukturen.

Synthesereaktion	Adsorbate	Oberflächenstruktur	SiO ₂	Metalloxyde [a] Al ₂ O ₃ [b]	MgO
Adduktbildung über Brücken-CO-Liganden					
a) Lewis-Säure-Zentren	$[\text{CpFe}(\mu_3\text{-CO})_4]$	$[\text{Cp}_4\text{Fe}_4(\mu_3\text{-CO})_3(\mu_3\text{-CO}) \cdots \{\text{M}^{n+}\}]$	—	HD	—
b) Brønsted-Säure-Zentren (H-Brücken-Donatoren)	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	$[\text{Co}_2(\text{CO})_7(\mu_2\text{-CO}) \cdots \{\text{HO-M}\}]$	PD	—	—
nucleophiler Angriff an CO-Liganden					
a) basische Oberflächen-Hydroxygruppen	$\text{Fe}_2(\text{CO})_{12}$	$[\text{HFe}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-CO})] - \{\text{M}^{n+}\}$	—	H	H
	$\text{Fe}(\text{CO})_5$ [c]	$[\text{HFe}_3(\text{CO})_{10}(\mu_2\text{-CO})] - \{\text{M}^{n+}\}$	—	H	H
b) O ²⁻ -Ionen von Säure/Base-Paaren	$\text{Fe}(\text{CO})_5$	$[\text{Fe}(\text{CO})_4(\text{CO}_2)^{\ominus} \cdots \{\text{M}^{n+}\}]$	—	—	HD
Deprotonierung von Hydridocarbonyl-Komplexen					
a) basische Oberflächen-Hydroxygruppen	$[\text{H}_4\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]$	$[\text{H}_{4-x}\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]^{x+} \cdots \{\text{M}^{n+}\} \quad x = 1 \text{ oder } 2$	—	PD	PD
b) O ²⁻ -Ionen von Säure/Base-Paaren	$[\text{HWCp}(\text{CO})_3]$	$[\text{CpW}(\text{CO})_2\text{CO}^{\ominus} \cdots \{\text{M}^{n+}(\text{OH}^{\ominus})\}]$	—	—	HD
difunktionelle Wechselwirkung mit Oberflächen-Säure/Base-Paaren					
a) CO-Insertion	$[\text{CH}_3\text{Mn}(\text{CO})_5]$	$\left[\begin{array}{c} (\text{CO})_4\text{Mn}-\text{C}-\text{CH}_3 \\ \uparrow \\ \text{O} \\ \vdots \\ \text{O}^{2-}\text{M}^{n+} \end{array} \right]$	—	PD, HD	—
b) Hydridocarbonyl-Komplexe als H-Brücken-Donatoren	$[\text{H}_2\text{Os}(\text{CO})_4]$	$\left[\begin{array}{c} \text{H}(\text{CO})_3\text{Os}-\text{CO} \\ \vdots \\ \text{H} \\ \vdots \\ \text{O}^{2-}\text{M}^{n+} \end{array} \right]$	—	PD	PD, HD
oxidative Addition von Hydroxygruppen mit Bildung kovalent gebundener Metall-cluster	$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$	$[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-OM})]$	H, PD	H, PD	H [d]

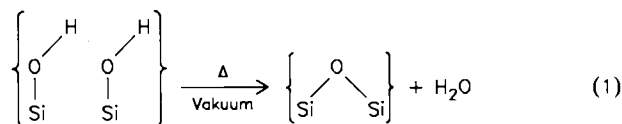
[a] Die Symbole H, PD und HD bedeuten vollständig hydroxylierte, partiell dehydroxylierte und stark dehydroxylierte Oxidoberfläche. [b] η- und γ-Phase. [c] $[\text{HFe}(\text{CO})_4]^{\ominus}$ wird als primär gebildete Spezies angenommen. [d] Stark mit adsorbiertem CO₂ kontaminierte MgO-Oberfläche (Oberflächencarbonate).

Oxide sehr unterschiedlich sind, gibt es Ähnlichkeiten in ihrer Oberflächenchemie, da alle Oberflächen Hydroxygruppen enthalten. Der Säure-Base-Charakter dieser Gruppen hängt vom Metalloxyd und seiner Vorbehandlung ab und reicht typischerweise von mittelstarker Brønsted-Acidität bei Siliciumoxid bis zu starker Brønsted-Basizität bei Magnesiumoxid. Auf Oberflächen, die bei höheren Temperaturen (> 473 K) im Vakuum vorbehandelt wurden, sind auch aprotische funktionelle Gruppen (z. B. Al³⁺ und O²⁻) vorhanden. Die Einstellung einer bestimmten Konzentration an Oberflächen-Hydroxygruppen durch Variation der Vorbehandlungstemperatur ist die einfachste Methode, die Oberflächeneigenschaften eines Metalloxyds zu steuern.

2.1. Siliciumoxid^[1-3]

Amorphes SiO₂ wird im Vergleich zu anderen gebräuchlichen Metalloxyd-Trägern oft als chemisch inert betrachtet. Man geht davon aus, daß die schwach acide Hydroxygruppe die reaktivste Oberflächengruppe ist. Die Baueinheiten des Siliciumoxids sind über O-Atome eckenverknüpfte SiO₄-Tetraeder, wobei jedes O-Atom zwei Si-Atome verbrückt. Bei der voll hydratisierten Oberfläche wird die Struktur des Festkörperversandes von Hydroxygruppen („Silanol“-Gruppen) {Si—OH} begrenzt. In der Regel unterscheidet man zwei Arten dieser Gruppen: 1. Isolierte Gruppen, die eine scharfe IR-Absorption bei 3750 cm⁻¹ verursachen, und 2. über Wasserstoffbrücken

gebundene benachbarte (vicinale) Gruppen, die durch eine breite Bande um 3550 cm^{-1} identifiziert werden. Voll hydratisierte, unterhalb 473 K calcinierte Proben können auch geminale OH-Gruppen $\{\text{Si}(\text{OH})_2\}$ enthalten. Erhitzen im Vakuum beseitigt die vicinalen Gruppen durch Dehydroxylierung (Kondensation), wobei H_2O und $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -Verknüpfungen an der Oberfläche entstehen:



Vollständige Entfernung der Oberflächen-Hydroxygruppen erfordert Erhitzen auf über 973 K im Vakuum und führt zu beträchtlichen Veränderungen der Oberflächenmorphologie.

Die Oberflächen-Hydroxygruppen von SiO_2 sind schwache Brønsted-Säuren. Die Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen, die isolierte Hydroxygruppen mit einbeziehen, führt zu einer Intensitätsabnahme der Absorption bei 3750 cm^{-1} (ν_{OH}) und zu einer breiten Bande bei tieferer Frequenz. Die Verschiebung gegenüber der Bande bei 3750 cm^{-1} , $\Delta\nu_{\text{OH}}$, ist ein Maß für die Stärke der Wechselwirkung und liegt typischerweise bei $100\text{--}700\text{ cm}^{-1}$ je nach Basizität des Acceptor-Moleküls. Starke Basen wie Ammoniak und Amine werden durch Oberflächen-Silanolgruppen protoniert. Man vermutet, daß es sich bei den aprotischen, nach Dehydroxylierung bei $873\text{--}1025\text{ K}$ vorhandenen Zentren um Plätze mit stark verzerrten $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ -Brücken handelt. Solche Gruppen werden IR-spektroskopisch identifiziert^[4] und können als schwach Lewis-saure Zentren wirken^[5].

2.2. Übergangsphasen von Aluminiumoxid

Die Übergangsphasen von Aluminiumoxid, die am häufigsten verwendeten Träger für Metallkatalysatoren, sind defekte, metastabile Materialien, die bei Erhitzen von Aluminiumhydroxid entstehen. Bei Temperaturen über ca. 1400 K tritt die Umwandlung der Übergangsphasen in das thermodynamisch stabile, kristalline $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ein. Zwei einander nahe verwandte Übergangsphasen, $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, die Al^{3+} -Ionen sowohl in tetraedrischer als auch in oktaedrischer Koordination enthalten, weisen ein breites Spektrum von Säure-Base-Eigenschaften ihrer Oberfläche auf, je nach Ausmaß der thermischen Aktivierung^[6]. Saure und basische Plätze sowie Säure/Base-Paar-Plätze auf den Aluminiumoxiden wurden durch spektroskopische Charakterisierung adsorbierter Sondenmoleküle identifiziert.

Sowohl η - als auch $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ haben eine defekte Spinellstruktur mit kubisch dichtest gepacktem Sauerstoffteilgitter. Das Al -Teilgitter ist in beiden Phasen stark gestört, wobei die irreguläre Besetzung der Tetraederlücken eine tetragonale Verzerrung der Spinellstruktur bewirkt. Bei $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ liegt ein erhöhter Besetzungsgrad der Tetraederplätze und bei $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ eine erhöhte Dichte an Stapelfehlern im Sauerstoffteilgitter vor. Die Kristallite werden von Anionenschichten begrenzt, und man zog auf der Grund-

lage elektrostatischer Argumente den Schluß, daß diese Oberflächenschichten von Hydroxygruppen gebildet werden. Bei der Formulierung eines Modells für die Aluminiumoxid-Oberfläche betrachteten *Knözinger* und *Ratnasamy*^[6] die (100)-, (111)- und (110)-Flächen des Spinellgitters und schlugen fünf koordinativ unterschiedliche Positionen für die Hydroxygruppe vor. Diese Klassifizierung chemisch verschiedenartiger Hydroxygruppen ist mit Befunden IR-spektroskopischer Oberflächenstudien^[7] in Einklang.

Das Erhitzen von voll hydroxyliertem η - oder $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ im Vakuum auf über 473 K führt zur Entwicklung von Wasser und zur Eliminierung von Oberflächen-Hydroxygruppen. Bei dieser Dehydroxylierung (Abb. 1) werden ein koordinativ ungesättigtes O^{2-} -Ion und eine benachbarte Anionenleerstelle auf der Oberfläche gebildet. Unter der Annahme einer dichtest gepackten (111)-Fläche erwartet man, daß durch die Anionenleerstelle entweder zwei fünf-fach koordinierte Al^{3+} -Ionen oder ein dreifach koordiniertes Al^{3+} -Ion an der Oberfläche exponiert sind^[6]. So werden während der Dehydroxylierung sowohl Lewis-saure als auch Lewis-basische Stellen erzeugt.

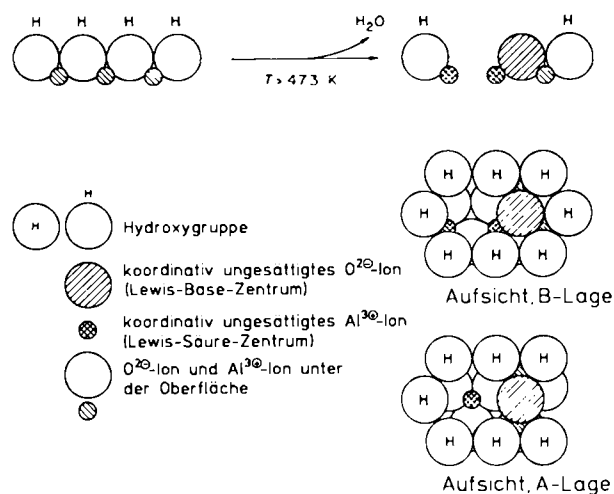
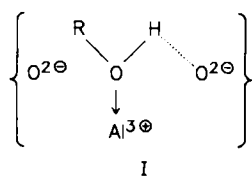


Abb. 1. Schematische Darstellung der Dehydroxylierung an (111)-Flächen von η - und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, die zwei mögliche Konfigurationen von dabei entstehenden Lewis-Säure-Base-Plätzen zeigt.

Die Säure-Base-Eigenschaften wurden durch Titration^[8] und Adsorption von organischen Sondenmolekülen sowie IR- und NMR-spektroskopische Charakterisierung der Oberflächenspezies^[11] untersucht. Die Hydroxygruppen von η - und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ wirken als Wasserstoffbrücken-Donatoren gegenüber adsorbiertem Benzol, obwohl die Wechselwirkung im allgemeinen schwächer ist als die für Siliciumoxid beobachtete, was eine sehr schwache Brønsted-Acidität nahelegt.

IR-Spektren adsorbierter Nitrile und adsorbierter Pyridins belegen die Existenz von Lewis-sauren Stellen auf den Oberflächen^[7]. Verschiebungen in der N-H-Streckschwingungsfrequenz von adsorbiertem Pyrrol liefern den Beweis für stark basische Stellen auf der Oberfläche von Aluminiumoxiden^[9], obwohl auf diese Weise nicht zwischen O^{2-} -Ionen und Hydroxygruppen unterschieden werden kann. Difunktionelle Adsorbatmoleküle treten mit Säure/Base-

Paar-Plätzen auf diesen Oberflächen in Wechselwirkung. Es wurde vorgeschlagen, daß die dissoziative Chemisorption von Alkoholen über die Vorstufe I abläuft^[2, 10, 11].



2.3. Magnesiumoxid

Magnesiumoxid hat Kochsalzstruktur mit oktaedrischer Koordination von Magnesium und Sauerstoff. Ab-initio-Molekülorbitalrechnungen ergaben, daß eine stark ionische Struktur vorliegt, wobei die Schreibweise $\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}$ sowohl die Festkörper- als auch die Oberflächenstruktur gut repräsentiert^[12]. Im allgemeinen stellt man sich vor, daß das Kristallgitter von (100)-Flächen begrenzt wird, die fünffach koordinierte (5c) Mg^{2+} - und O^{2-} -Ionen enthalten (Abb. 2). Dieses Modell scheint für MgO-Rauch, der als

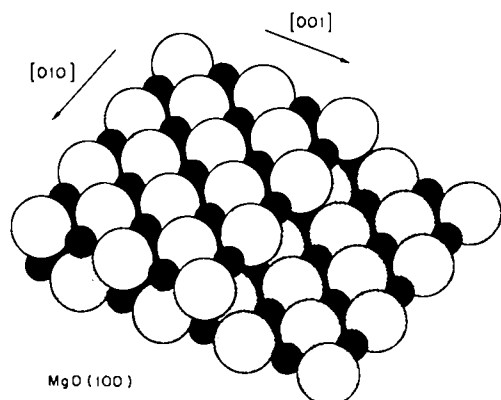


Abb. 2. Modell der MgO(100)-Ebene mit einer monoatomaren Stufe in [001]-Richtung.

Modellsubstanz für kristalline Metalloxid-Träger betrachtet werden kann, physikalisch zutreffend zu sein. Die (100)-Oberfläche von MgO ist neutral, und das Vorliegen von Oberflächen-Hydroxygruppen muß daher nicht vorausgesetzt werden. Anderson et al.^[13] zeigten jedoch, daß auf Oberflächen von polykristallinem, aus $\text{Mg}(\text{OH})_2$ dargestelltem MgO Hydroxygruppen vorhanden sind. Bei Proben, die im Vakuum bei 673–1073 K behandelt worden waren, wurden zwei IR-Banden beobachtet, die Hydroxygruppen zugeordnet wurden. Unter der Annahme, daß die Oberfläche von (100)-Flächen gebildet wird, wurden für die Hydroxygruppen zwei unterschiedliche Umgebungen angenommen (Abb. 3)^[13]. Hydroxygruppen des Typs A besetzen die sechste Koordinationsstelle eines Mg^{2+} -Ions der Oberfläche. Ihnen wird die „freie“ oder isolierte O-H-Schwingung bei $3740\text{--}3750\text{ cm}^{-1}$ zugeschrieben. Hydroxygruppen des Typs B können formal durch Protonierung von O^{2-} -Ionen der Oberfläche entstehen. Das Proton könnte benachbarte O^{2-} -Ionen der Oberfläche verbrücken (und eine Wasserstoffbrücke bilden), eine Vorstellung, die mit der beobachteten Breite der Absorption bei 3610 cm^{-1} verträglich wäre. Die Dehydroxylierung dieser Oberflä-

chenschicht verläuft vermutlich über die Rekombination einer Hydroxygruppe des Typs A mit dem Proton einer Gruppe des Typs B, wobei ein Wassermolekül resultiert, das unter Bildung eines $\{\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}\}$ -5c-Ionenpaares desorbiert (Abb. 3).

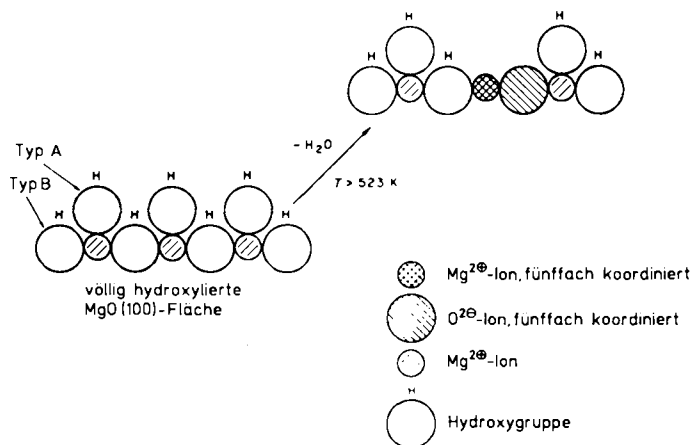
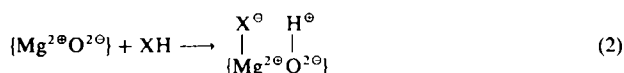


Abb. 3. Einfaches Modell der MgO-Dehydroxylierung nach Anderson et al. [13], die ausschließlich die MgO(100)-Ebene betrachteten.

Die Oberflächenchemie von MgO wird von seiner Basizität bestimmt. Zahlreiche Brønsted-Säuren chemisorbieren unter Bildung von oberflächengebundenen Carbanionen und Oberflächen-Hydroxygruppen^[14, 15]. Man nimmt an, daß diese Adsorbate mit Oberflächen-Ionenpaaren unter Dissoziation reagieren:



Die einzigartigen Eigenschaften von dehydroxyliertem MgO beruhen auf seiner extrem hohen Basizität, die sogar zur Deprotonierung so schwacher Brønsted-Säuren wie NH_3 ($\text{p}K_a=36$), Propen ($\text{p}K_a=35$) und Acetylen ($\text{p}K_a=25$) führen kann. Es wurde auch über die heterolytische dissoziative Adsorption von H_2 an polykristallinem MgO berichtet.

Es scheint, daß für die dissoziative Chemisorption schwacher Brønsted-Säuren auf MgO koordinativ stark ungesättigte Stellen erforderlich sind^[14]. Auf den Oberflächen von polykristallinem MgO, das aus $\text{Mg}(\text{OH})_2$ hergestellt und bei 1073 K aktiviert wurde, fand man drei- und vierfach koordinierte Mg^{2+} - und O^{2-} -Ionen. Diese Plätze wurden durch Diffusreflexions-Spektroskopie im ultravioletten und sichtbaren Bereich^[16] sowie durch Photolumineszenz-Spektroskopie^[17] charakterisiert. Das Verhältnis $\{\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}\}(5c) : \{\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}\}(4c) : \{\text{Mg}^{2+}\text{O}^{2-}\}(3c)$ wurde zu 90 : 10 : 1 abgeschätzt^[14]. Die Position der 4c- und 3c-Ionen ist nicht eindeutig geklärt, aber man vermutet sie an den Kanten und Ecken der (100)-Flächen.

Die Oberflächen von MgO-Pulvern enthalten zusätzlich zu den stark basischen Zentren auch Plätze mit reduzierenden Eigenschaften^[18]. Dabei handelt es sich offenbar um Defektstellen, möglicherweise um Kationenleerstellen. Die paramagnetischen Oberflächenspezies, die sich bei Adsorption von CO an dehydroxyliertem MgO bilden, wurden sorgfältig IR-, UV/VIS- und ESR-spektroskopisch

charakterisiert. Man schließt auf eine nahe Verwandtschaft zwischen der Chemie der reduzierenden und der basischen Zentren von MgO, da die dissoziative Adsorption von Brønsted-Säuren die Reaktivität der reduzierenden Zentren blockiert^[15a, 18c].

3. Chemisorption von Carbonylmetall-Verbindungen an Metalloxid-Oberflächen

Dieser Abschnitt bringt eine Zusammenfassung der Reaktionen von Metallcarbonylen auf Metalloxid-Oberflächen. Für alle Reaktionstypen (Tabelle 2) existieren auch eindeutig nachgewiesene Reaktionen in Lösung.

3.1. Bildung von Säure-Base-Addukten

Eine der einfachsten Chemisorptionsformen eines Metallcarbonyls an einem Metalloxid besteht in der Bildung eines Lewis-Säure-Base-Addukts, wobei der basische Sauerstoff einer Carbonylgruppe mit einem koordinativ ungesättigten Metall-Ion der Oberfläche in Wechselwirkung tritt. Adduktbildung wird für einfache Carbonylmetall-Verbindungen bei Adsorption an dehydroxyliertem η - und γ -Al₂O₃ (wegen der Existenz von stark Lewis-aciden Zentren) erwartet und ist beispielsweise für an Aluminiumoxid adsorbierte M(CO)₆-Komplexe (M = Cr, Mo, W) vorgeschlagen worden^[19].

Diese Chemie wird durch die Ergebnisse von *Tessier-Youngs et al.*^[20] illustriert, die die Adsorption mehrkerniger Carbonylkomplexe des Eisens und Nickels auf dehydroxyliertem Aluminiumoxid mit dem Ziel untersuchten, stabile O-gebundene Oberflächenaddukte zu präparieren. Jedes der gewählten Adsorbate, [CpFe(CO)]₄, [Cp₃Ni₃(CO)₂] und [CpNi(CO)]₂, enthält CO nur als Brückenliganden, die bereitwillig mit Lewis-aciden Zentren der Oberfläche Addukte bilden sollten. Von diesen Molekülen erwartet man auch eine relativ geringe Empfindlichkeit gegen nucleophilen Angriff, was die Gefahr von Nebenreaktionen, wie sie im folgenden Abschnitt diskutiert werden, verringert. Die Carbonylkomplexe werden durch Verdampfen des Lösungsmittels (Benzol oder Methylenchlorid) aus Lösungen auf Aluminiumoxid aufgebracht. Die Bildung von Addukten mit Oberflächen-Al³⁺-Ionen wurde IR-spektroskopisch verfolgt. *Tessier-Youngs et al.* fanden, daß [CpFe(CO)]₄ das stabilste Addukt mit der Aluminiumoxid-Oberfläche bildet; die von ihnen vorgeschlagene Struktur zeigt Abbildung 4. Die Rotverschiebung der IR-Carbonylbande des dreifach verbrückenden Carbonyl-Liganden dieses Komplexes bei der Adduktbildung an der Oberfläche beträgt 185 cm⁻¹ (für die mutmaßlich analogen

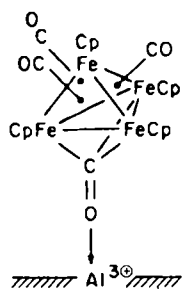
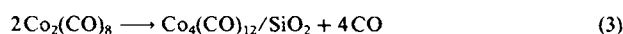


Abb. 4. Struktur von [CpFe(CO)]₄, chemisorbiert an dehydroxyliertem γ -Al₂O₃ (nach [20]).

Al(C₂H₅)₃ und AlBr₃-Addukte werden 102 bzw. 257 cm⁻¹ gefunden). Es ist nicht überraschend, daß der freie Komplex durch Waschen der Oberfläche mit Pyridin zurückgewonnen werden konnte. Eine Komplikation ist bei dieser Untersuchung, daß ein beträchtlicher Teil der Komplexe nicht molekular verteilt wurde, sondern statt dessen bei der Verdampfung des Lösungsmittels auf der Aluminiumoxid-Oberfläche auskristallisierte.

Alternativ können Addukte durch Bildung von Wasserstoffbrückenbindungen mit Oberflächen-Hydroxygruppen entstehen. Wenn z. B. Co₂(CO)₈ unter 6.7 kPa CO auf SiO₂ sublimiert wird, entsteht auf der Oberfläche das molekular adsorbierte Dimer, das offensichtlich durch verbrückende Carbonyl-Liganden über Wasserstoffbrücken an Silanolgruppen gebunden ist. Die Annahme der Bildung einer schwachen Wasserstoffbrücke wird durch die Beobachtung charakteristischer Verschiebungen von IR-Banden sowohl im ν_{OH} - als auch im ν_{CO} -Bereich unterstützt^[21]. Wenn Co₂(CO)₈ in Abwesenheit von CO auf (bei 673 K im Vakuum vorbehandeltes) SiO₂ sublimiert wird, bildet sich als dominante metallorganische Oberflächenspezies Co₄(CO)₁₂, wie die IR-Banden im Carbonylbereich zeigen. Diese Oberflächenreaktion wird durch CO gehemmt, wie Gleichung (3) nahelegt.



3.2. Nucleophiler Angriff an einem CO-Liganden

Die Adsorption von Fe(CO)₅-Dampf an stark dehydroxyliertem (bei 1073 K im Vakuum vorbehandeltem) MgO führt zur Bildung des Oberflächenkomplexes [Fe(CO)₄(CO₂)²⁻...{Mg²⁺}]^[22a] (Abb. 5), was beweist, daß die Oberflächen-Hydratation einen wesentlichen Einfluß auf das Reaktionsverhalten adsorbierter Metallcarbonyle haben kann. Es stellte sich heraus, daß die neue Struktur

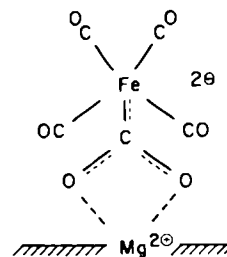
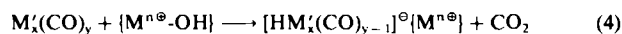


Abb. 5. Struktur von Fe(CO)₅, chemisorbiert an dehydroxyliertem MgO (nach [22a]).

[Fe(CO)₄(CO₂)²⁻...{Mg²⁺}] vereinbar war mit den Ergebnissen einer vollständigen Analyse der CO- und CO₂-Streckschwingungsbanden nach ¹³CO-Anreicherung in der Oberflächenspezies. Ähnliche Strukturen wurden für die Oberflächenspezies vorgeschlagen, die man bei der Adsorption von M(CO)₆ (M = Cr, Mo, W) und Ni(CO)₄ an der stark dehydroxylierten Oberfläche von MgO erhalten hatte^[22b, c]. Der gewinkelte CO₂-Ligand ergibt sich aus der Wechselwirkung eines Carbonyl-Liganden mit einem [Mg²⁺O²⁻]-Paar. Das basische O²⁻-Ion wirkt offensichtlich gegenüber koordiniertem CO als Nucleophil, und die Struktur wird durch die Wechselwirkung mit dem benachbarten Mg²⁺-Ion stabilisiert. Wie die IR-Spektren belegen,

sind mindestens zwei chemisch verschiedene Ionenpaarplätze an der $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Adsorption beteiligt. Ein nahe verwandtes Reaktionsverhalten wird in Abschnitt 3.4 im Zusammenhang mit Wechselwirkungen difunktionaler metallorganischer Ausgangsverbindungen mit Säure/Base-Paar-Plätzen der Oberfläche erörtert. Offensichtlich existieren Überschneidungen zwischen den in Tabelle 2 genannten Reaktionstypen.

Binäre Metallcarbonyle reagieren mit basischen Oberflächen-Hydroxygruppen von Aluminiumoxid und Magnesiumoxid auch unter Bildung oberflächengebundener Anionen, wobei die Reaktion der von Carbonylkomplexen in Lösung ähnlich ist:



Hugues et al.^[23a] untersuchten die Adsorption von Carbonyleisen-Verbindungen an der Oberfläche von hydratisiertem η - und γ -Aluminiumoxid sowie von Magnesiumoxid. Die Adsorption von $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ aus Hexan bei Raumtemperatur führt zu ionisch gebundenem $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^{\ominus}$, wie IR-, ^1H -NMR- und UV/VIS-Spektroskopie zeigten (Abb. 6). Der oberflächengebundene Cluster konnte durch

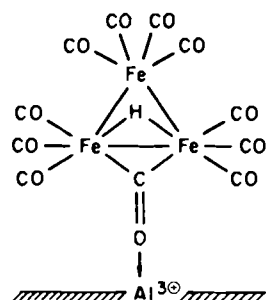
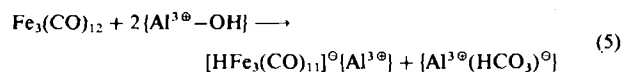


Abb. 6. Von Hugues et al. [23a] für an η - und γ - Al_2O_3 oberflächengebundenes $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^{\ominus}$ vorgeschlagene Struktur.

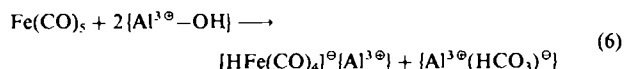
Ionenaustausch von der Oberfläche abgelöst werden, jedoch nicht allein durch Waschen mit Kohlenwasserstoffen, Halogenkohlenwasserstoffen oder Alkoholen. Extraktionen mit Et_4NCl in CH_2Cl_2 führten zu Ausbeuten von 60–70% an $[\text{Et}_4\text{N}][\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]$. Da nur geringe CO_2 -Entwicklung (ca. 0.05 Moleküle/Cluster) beobachtet wurde und die IR-Spektren die Bildung von Bicarbonat-Ionen an der Oberfläche anzeigten, wurde für die Chemisorption an Aluminiumoxid folgende Reaktion vorgeschlagen:



Ein alternativer Weg für die Bildung von $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^{\ominus}$ aus $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ an γ - Al_2O_3 wird durch die Ergebnisse von Hanson et al.^[23b] nahegelegt, die eine Hemmung der Reaktion durch CO, sowie die Bildung von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ während des Adsorptionsprozesses beobachteten. Um diese Befunde zu erklären, wurden Disproportionierungen angenommen, wie sie schon von Hieber^[23c] beschrieben worden sind.

Hugues et al.^[23a] fanden, daß auch die Adsorption von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ an hydratisiertem η - und γ - Al_2O_3 und an hydratisiertem MgO zur Bildung von oberflächengebundenem $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^{\ominus}$ führt. Dieses Ergebnis ist nicht über-

raschend, da $\text{Fe}(\text{CO})_5$ auch in wäßriger Aminlösung bei 353 K zu $[\text{HFe}_3(\text{CO})_{11}]^{\ominus}$ reagiert. Die primäre Reaktion von $\text{Fe}(\text{CO})_5$ mit den basischen Oberflächenzentren des Aluminiumoxids sollte der für $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ vorgeschlagenen entsprechen:



Auf stark hydroxyliertem MgO finden analoge Reaktionen statt. Es gibt mehrere plausible Stöchiometrien für anschließende Redoxkondensationen, die zum dreikernigen Clusteranion führen (vgl. das Beispiel des Os-Analogons, Abschnitt 3.4); da aber keine Daten über die Gasentwicklung verfügbar sind, muß die Stöchiometrie der oberflächenvermittelten Kondensation noch bestimmt werden.

3.3. Deprotonierung von Carbonyl(hydrido)-Komplexen

Eine der am besten definierten Säure-Base-Reaktionen, die an Metalloxid-Oberflächen stattfinden, ist die Deprotonierung von Carbonyl(hydrido)-Komplexen. Die Reaktion bietet einen der einfachsten Wege, metallorganische Verbindungen auf basischen Oberflächen, wie denen von Aluminiumoxid und Magnesiumoxid, molekular zu verteilen.

Die Adsorption von schwach sauren Carbonyl(hydrido)-Clustern auf partiell dehydroxyliertem γ - Al_2O_3 führt zur Bildung oberflächengebundener Carbonylat-Ionen. Man vermutet, daß die Cluster durch Reaktion mit basischen Oberflächen-Hydroxygruppen, in Analogie zu ihrem Reaktionsverhalten gegenüber Hydroxid-Ionen in Lösung^[24], deprotoniert werden. Sowohl $[\text{H}_4\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]$ ($\text{p}K_a = 12.0$ (CH_3OH)^[24]) als auch $[\text{H}_2\text{RuOs}_3(\text{CO})_{13}]$, $[\text{H}_4\text{RuOs}_3(\text{CO})_{12}]$ und $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ ($\text{p}K_a = 11.9$ (CH_3OH)^[24]) werden deprotoniert, wenn sie in Kohlenwasserstofflösungen mit Aluminiumoxid in Kontakt gebracht werden^[25]. In diesen Experimenten wurde das Lösungsmittel nicht durch Verdampfen entfernt, vielmehr wurden die Festkörper durch Filtration abgetrennt und gründlich gewaschen. Dieses Vorgehen maximiert die Wahrscheinlichkeit direkter Bindung an die Oberfläche und minimiert die Wahrscheinlichkeit einer Bildung von Adsorbatkristalliten. Wenn z. B. $[\text{H}_4\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]$ aus Hexan an γ - Al_2O_3 adsorbiert wird, das bei 673 K vorbehandelt wurde, entsteht ionisch oberflächengebundenes $[\text{H}_3\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]^{\ominus}$ ^[25a]. Das an der Luft aufgenommene IR-Spektrum der Oberflächenspezies stimmt recht genau mit dem von $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{H}_3\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]$ überein (Abb. 7), was nahelegt, daß zumindest in Gegenwart coadsorbierter Feuchtigkeit $[\text{H}_3\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]^{\ominus}$ nicht über eine spezifische chemische Bindung mit $\text{Al}^{3\oplus}$ -Gegenionen der Oberfläche in Wechselwirkung tritt. $[\text{H}_3\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]^{\ominus}$ konnte durch Ionenaustausch mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NCl}$ in CH_2Cl_2 von der Oberfläche abgespalten werden; durch Waschen mit CH_2Cl_2 allein wurden keine Carbonylosmium-Verbindungen entfernt. Analoge Ergebnisse erhielt man bei der Adsorption der beiden Carbonyl(hydrido)-Cluster $[\text{H}_2\text{RuOs}_3(\text{CO})_{13}]$ ^[25b,c] und $[\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]$ ^[25d] an γ - Al_2O_3 .

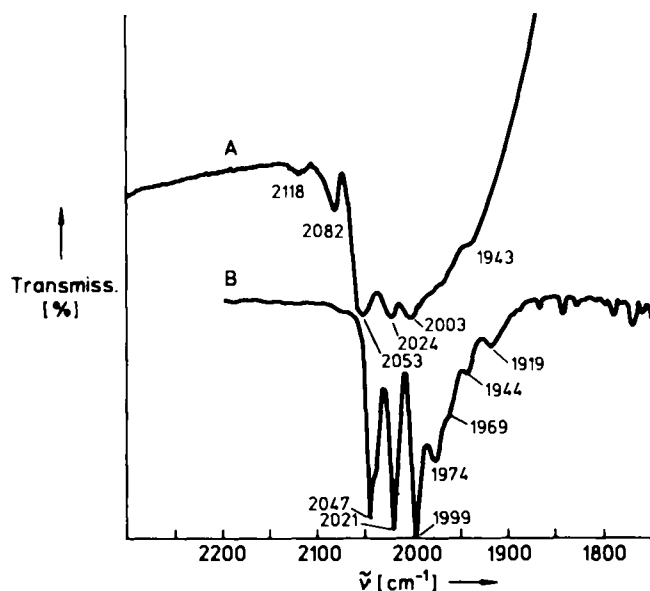
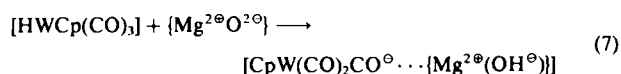


Abb. 7. Vergleich der $\nu_{\text{C-O}}$ -Banden von an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ oberflächengebundenem $[\text{H}_3\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]^\ominus$ (A) und von in CH_2Cl_2 gelöstem $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{H}_3\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]$ (B) [25a].

Da die Reaktivität von MgO von seiner starken Basizität bestimmt wird, findet die Deprotonierung von Carbonyl(hydrido)-Komplexen auf MgO am bereitwilligsten statt. Carbonyl(hydrido)-Komplexe und -Cluster von Os^[26,27], W^[28], Ru^[25a] und Re^[29] chemisorbieren dissoziativ an MgO. Die Chemisorption von $[\text{H}_4\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]$ an stark dehydroxyliertem (im Vakuum bei 1073 K) MgO-Pulver führt nicht nur zur Bildung von adsorbiertem $[\text{H}_3\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]^\ominus$, der vorherrschenden metallorganischen Oberflächenspezies, sondern auch zu adsorbiertem $[\text{H}_2\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]^{2\ominus}$, worauf IR-^[27a] und ¹³C-NMR-Spektren^[27b] hinweisen. Diese Anionen konnten durch Ionenaustausch mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NCl}$ in trockenem CH_2Cl_2 , Aceton oder 2-Propanol von der Oberfläche entfernt werden. Die Deprotonierung zum Dianion spricht für die hohe Basizität von stark dehydroxyliertem MgO; sogar die Behandlung von $[\text{H}_4\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]$ mit KOH im Überschuß in Methanol führt nur zu $[\text{H}_3\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]^\ominus$ ^[30].

Die dissoziative Chemisorption von Carbonyl(hydrido)-Komplexen an stark dehydroxyliertem MgO kann auch wohldefinierte Oberflächen-Ionenpaare ergeben. Die Adsorption von $[\text{HWCp}(\text{CO})_3]$ ($pK_a = 9.0$ (CH_3OH)^[24]) aus trockenem Hexan oder Toluol bei Raumtemperatur hat die Bildung von oberflächengebundenem, mit einem Oberflächen-Mg²⁺-Ion gepaarten $[\text{CpW}(\text{CO})_3]^\ominus$ zur Folge^[28]:



Im Bereich der Carbonylstreckschwingungen werden für den Oberflächenkomplex drei IR-Banden annähernd gleicher Intensität beobachtet, wobei die niederfrequente Bande bei 1711 cm^{-1} eine direkte $\text{W}-\text{CO} \cdots \{\text{Mg}^{2+}\}$ -Wechselwirkung nahelegt. Durch Ionenaustausch mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NCl}$ in CH_2Cl_2 kann $[\text{CpW}(\text{CO})_3]^\ominus$ vom Festkörper abgespalten werden. Die $\text{W}-\text{CO} \cdots \{\text{Mg}^{2+}\}$ -Wechselwirkung ist analog derjenigen, die für die Ionenpaare von $[\text{CpM}(\text{CO})_3]^\ominus$ ($\text{M} = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$) mit Li^\oplus , Na^\oplus , K^\oplus ^[31],

$\text{Mg}^{2+}(\text{Mo})$ ^[32] und $\text{Al}^{3+}(\text{W})$ ^[33] in THF-Lösung beobachtet wurde. Die Frequenzen der Carbonylbanden der Oberflächenspezies sind zusammen mit denen ihrer löslichen Analoga in Tabelle 3 aufgeführt. Abbildung 8 zeigt links

Tabelle 3. IR-spektroskopische Daten für trägergebundenes $[\text{CpW}(\text{CO})_3]^\ominus$ und analoge Kontakt-Ionenpaare in Lösung.

Spezies	$\tilde{\nu}(\text{CO}) [\text{cm}^{-1}]$			Lit.
$[\text{CpW}(\text{CO})_2\text{CO}^\ominus \cdots \{\text{Mg}^{2+}(\text{OH}^\ominus)\}]$ [a]	1884	1766	1711	[28]
$[\text{CpW}(\text{CO})_2\text{CO}^\ominus \cdots \{\text{Li}^\oplus\}]$ [b]	1903	1803	1716	[31]
$[\text{CpW}(\text{CO})_2\text{CO}^\ominus \cdots \{\text{Na}^\oplus\}]$ [b]	1896	1792	1742	[31]
$[\text{CpW}(\text{CO})_2\text{CO}^\ominus \cdots \{\text{K}^\oplus\}]$ [b]	1894	1784	1748	[31]
$[(\text{CpMo}(\text{CO})_2\text{CO}^\ominus)_2 \cdots \text{Mg}^{2+} \cdot 4\text{ THF}]$ [b]	1912	1815	1680	[32b]
$[(\text{CpW}(\text{CO})_2\text{CO}^\ominus)_3 \cdots \text{Al}^{3+} \cdot 3\text{ THF}]$ [b]	1942	1854	1655–1548	[c] [33]

[a] MgO-Preßling. [b] THF-Lösung. [c] Es sind Banden bei 1655, 1591, 1567 und 1548 cm^{-1} angegeben.

ein Modell für die Struktur von $[\text{CpW}(\text{CO})_3]^\ominus$ auf MgO. Die Kristallstruktur von $[(\text{py})_4\text{Mg}][\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ (Abb. 8 rechts) legt nahe, daß zwischen Magnesium und Carbonylsauerstoff ein Abstand von ca. 0.20 nm erwartet werden sollte^[32a]. Die Bildung von Kontakt-Ionenpaaren aus $[\text{CpW}(\text{CO})_3]^\ominus$ und Oberflächen-Mg²⁺ ist das erste gut charakterisierte Beispiel für diesen Wechselwirkungstyp bei einem oberflächengebundenen Carbonylat-Ion. Carbonylat-Ionen scheinen hervorragende Sonden für die Untersuchung der Umgebung von Oberflächen-Kationen zu sein, so wie sie sich schon als nützliche Sonden für das Studium der Koordination von Alkalimetall-Ionen in Lösung erwiesen haben^[34].

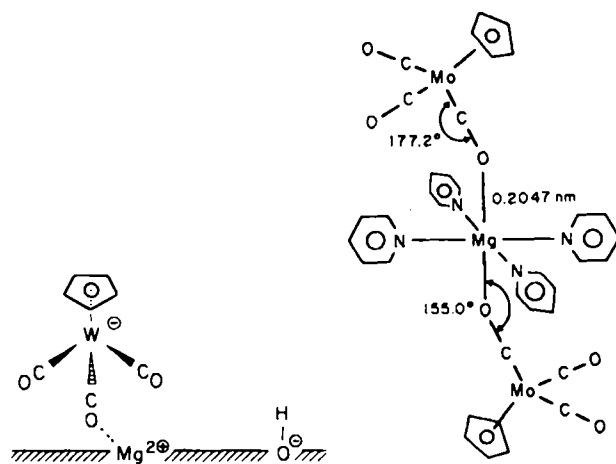


Abb. 8. Links: Strukturvorschlag für die Oberflächenspezies, die bei der dissoziativen Chemisorption von $[\text{HWCp}(\text{CO})_3]$ auf MgO entstehen. Rechts: Struktur von $[(\text{py})_4\text{Mg}][\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$, einem molekularen Analogon von MgO-gebundenem $[\text{CpW}(\text{CO})_3]^\ominus$ [32a].

3.4. Difunktionelle Wechselwirkungen

Die Chemisorption bestimmter organischer Verbindungen (z. B. Alkohole) an dehydroxylierten Metalloxid-Oberflächen wird als difunktionelle Wechselwirkung mit Oberflächen-Säure/Base-Paar-Zentren beschrieben. Metallkomplexe können über Zentralatom und Liganden ebenfalls gleichzeitig mit benachbarten sauren und basischen Zentren der Oberfläche in Wechselwirkung treten. So ver-

wendeten *Shriver* und *Burwell* et al. $[(\text{CH}_3)_2\text{Mn}(\text{CO})_5]$ und $[\text{CpFe}(\text{CH}_3)(\text{CO})_2]$ als Sonden für Säure/Base-Paar-Zentren auf Aluminiumoxid-Oberflächen^[35,36], da „diphile“ Lewis-Säuren wie AlBr_3 bei diesen Komplexen bekanntlich eine Methylwanderung fördern. *Correa* et al.^[35] fanden, daß sich beim Aufbringen von $[(\text{CH}_3)_2\text{Mn}(\text{CO})_5]$ aus Pentan-Lösung auf partiell oder stark dehydroxyliertes Aluminiumoxid die Farbe sofort ändert. Das (nach Verdampfen des Lösungsmittels erhaltene) IR-Spektrum der Oberflächenspezies stimmt gut mit dem des Addukts $[(\text{CH}_3\text{CO})\text{Mn}(\text{CO})_4] \cdot \text{AlBr}_3$ überein. Die Gasentwicklung während der Adsorption war vernachlässigbar gering. Ähnliche Ergebnisse erhielt man für die Adsorption von $[\text{CpFe}(\text{CH}_3)(\text{CO})_2]$. Die in Abbildung 9 dargestellte Struktur wurde für das oberflächengebundene Acylderivat $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{COCH}_3)\{\text{O}-\text{Al}\}]$ vorgeschlagen. Diese Befunde sind ein guter Beweis für die Existenz benachbarter Lewis-saurer und Lewis-basischer Zentren auf der Aluminiumoxid-Oberfläche, und sie belegen klar die Bedeutung metallorganischer Komplexe als Sonden für Oberflächenstruktur und Reaktionsverhalten von Metalloxiden.

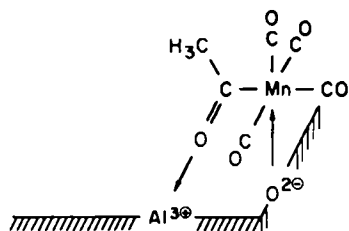


Abb. 9. Schematische Darstellung des Acylkomplexes, der bei der Adsorption von $[(\text{CH}_3)_2\text{Mn}(\text{CO})_5]$ an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ gebildet wird [36].

Die Adsorption von $[\text{H}_2\text{Os}(\text{CO})_4]$ an SiO_2 , Al_2O_3 und MgO wurde mit dem Ziel untersucht, diese Oberflächen hinsichtlich ihrer bei der Adsorption wirksamen Säure-Base-Chemie vergleichen zu können^[26,27]. Bei der Adsorption von $[\text{H}_2\text{Os}(\text{CO})_4]$ an basischen Metalloxiden ist als Deprotonierungsprodukt $[\text{HOs}(\text{CO})_4]^\ominus$ zu erwarten. Es ist bekannt, daß dieses Anion mit Alkalimetall-Ionen in THF Ionenpaare bildet^[26]. Das schwach saure $[\text{H}_2\text{Os}(\text{CO})_4]$ ($\text{p}K_a = 14.7$ (CH_3OH)^[24]) konnte an den Metalloxiden bei Raumtemperatur aus Hexan adsorbiert werden. Die Adsorption an SiO_2 war schwach und reversibel (Physisorption). An MgO und an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, das bei 1073 oder 773 K vorbehandelt worden war, wurde der Komplex hingegen chemisorbiert; das IR-Spektrum des Ausgangskomplexes wurde stark gestört, und niederfrequente Banden, die $\text{Os}-\text{CO} \cdots \{\text{M}^{n\oplus}\}$ -Wechselwirkungen zuzuschreiben sind, erschienen. Die IR-Spektren von $[\text{H}_2\text{Os}(\text{CO})_4]$, adsorbiert an MgO und Al_2O_3 , sind qualitativ ähnlich (Abb. 10); allerdings erscheinen bei MgO die starken hochfrequenten Banden (die endständigen Carbonyl-Liganden zugeordnet werden) bei niedrigeren Wellenzahlen als bei Al_2O_3 . Die schwachen Banden im Bereich niedrigerer Wellenzahlen (die $\text{Os}-\text{CO} \cdots \{\text{M}^{n\oplus}\}$ zugeordnet werden) verhalten sich gerade umgekehrt. In Übereinstimmung mit diesen Ergebnissen zeigte das ^{13}C -NMR-Spektrum des MgO -gebundenen Komplexes zwei verschiedene Carbonylgruppen im Verhältnis 3:1^[27b]. Die Abspaltung dieser Spezies vom MgO mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NCl}$ in CH_2Cl_2 führte zur Isolierung von

$[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{HOs}_3(\text{CO})_{11}]$. Die Bildung des dreikernigen Clusteranions entspricht einer aus der Chemie in Lösung bekannten Redoxkondensation:

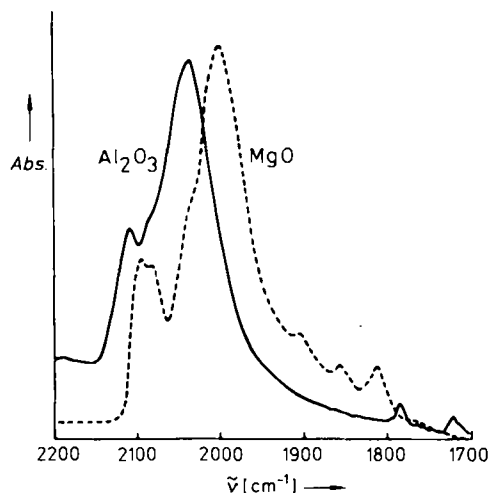
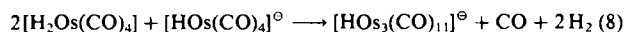


Abb. 10. Vergleich der ν_{CO} -Banden in den IR-Spektren der Oberflächenspezies, die bei der Chemisorption von $[\text{H}_2\text{Os}(\text{CO})_4]$ an MgO und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ gebildet werden.

Im Gegensatz dazu ergab die Abspaltung des $[\text{H}_2\text{Os}(\text{CO})_4]$ -Adsorbats an $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NCl}$ in CH_2Cl_2 vorwiegend $[\text{H}_2\text{Os}(\text{CO})_4]$ und nur eine Spur $[\text{HOs}_3(\text{CO})_{11}]^\ominus$.

Ein Modell für die Oberflächenstrukturen, die sich bei der Adsorption von $[\text{H}_2\text{Os}(\text{CO})_4]$ an den polaren Al_2O_3 - und MgO -Oberflächen bilden, zeigt Abbildung 11. Die

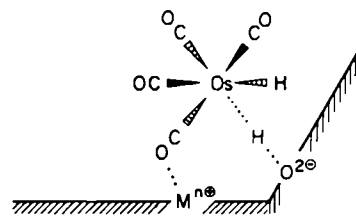
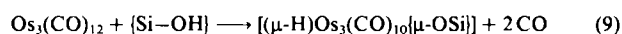


Abb. 11. Vorschlag für die Struktur von Oberflächenspezies, die bei der Chemisorption von $[\text{H}_2\text{Os}(\text{CO})_4]$ an dehydroxyliertem MgO und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ entstehen. $\text{M}^{n\oplus} = \text{Mg}^{2\oplus}$ oder $\text{Al}^{3\oplus}$.

bei Ionenaustausch-Experimenten beobachteten Befunde (die mit dem IR-Spektrum der Oberflächenspezies in Einklang stehen) weisen darauf hin, daß bei MgO die $\text{Os}-\text{H} \cdots \{\text{O}^{2\ominus}\}$ -Wechselwirkung (H-Brückenbindung) vorherrscht, was zur Deprotonierung und zur Bildung von $[\text{HOs}(\text{CO})_4]^\ominus$ führt. Auf Al_2O_3 ist die Wechselwirkung mit basischen Zentren gering, die $\text{Os}-\text{CO} \cdots \{\text{Al}^{3\oplus}\}$ -Wechselwirkung herrscht vor, und beim Ionenaustausch wird $[\text{H}_2\text{Os}(\text{CO})_4]$ von der Oberfläche abgelöst. Auf beiden Metalloxid-Oberflächen wirken jedoch offensichtlich Säure/Base-Paar-Zentren als Adsorptionsplätze für den Carbonyl(hydrido)-Komplex. Carbonylmetall-Verbindungen erweisen sich als ausgezeichnete Sonden für Metalloxid-Oberflächen, weil sie an einer Vielzahl einfacher Säure-Base-Reaktionen teilnehmen können und weil ihre Reaktionen IR-spektroskopisch leicht zu verfolgen sind.

3.5. Oxidative Addition von Oberflächen-Hydroxygruppen

Die oxidative Addition von Oberflächen-Hydroxygruppen ist eine Reaktion, die alle an hydroxylierten Metalloxid-Oberflächen adsorbierte Carbonylmetall-Cluster zeigen. Dieser Reaktionstyp wurde schon relativ früh von *Basset, Psaro, Ugo et al.*^[37] für $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ auf SiO_2 und Al_2O_3 beschrieben. $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ wurde aus CH_2Cl_2 an SiO_2 -Oberflächen physisorbiert, die bei 300 und 773 K vorbehandelt worden waren. Beim Erhitzen auf 423 K unter Argon reagiert der Cluster unter Bildung von kovalent gebundenem $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-OSi})]$. Zwei CO-Moleküle pro Cluster werden dabei freigesetzt; die H_2 -Produktion ist vernachlässigbar. Diese Stöchiometrie ist vereinbar mit einer einfachen oxidativen Addition einer Oberflächen-Hydroxygruppe an den Cluster:



Die Reaktion erfolgt am einfachsten auf hydratisierten SiO_2 -Oberflächen mit hohen Konzentrationen von Hydroxygruppen. $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$, ein Os_3 -Cluster mit zwei schwach gebundenen Nitril-Liganden, chemisorbiert ebenfalls bei Raumtemperatur an SiO_2 , wobei sich die Spezies $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-OSi})]$ bildet; diese Beobachtung legt nahe, daß durch die thermische Behandlung von physisorbiertem $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ die CO-Liganden gelockert werden und dadurch die Chemisorption erleichtert wird. Die für den chemisorbierten Os_3 -Cluster vorgeschlagene Struktur entspricht der Struktur des kristallographisch charakterisierten $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-OSiEt}_3)]$ ^[38] (Abb. 12) und verwandter löslicher Analoga. Die oxidative Addition von HX (X mit einsamen Elektronenpaaren) an $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ führt generell zu Strukturen mit verbrückenden Wasserstoffatomen und verbrückenden X-Gruppen^[39].

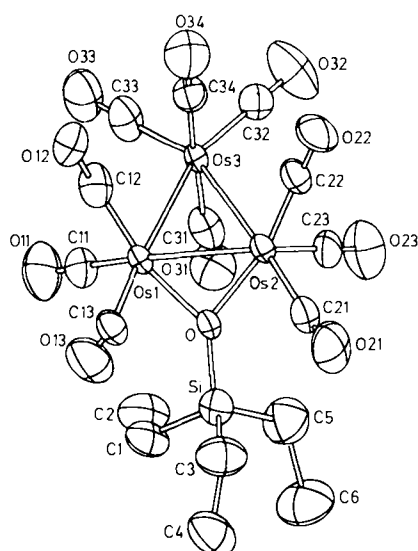


Abb. 12. Struktur von $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-OSiEt}_3)]$, einem löslichen Analogon des trägergebundenen Triosmiumclusters^[38].

$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ reagiert mit SiO_2 -Oberflächen wie $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$; es bildet sich $[(\mu\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-OSi})]$ ^[40]. Dieser oberflächengebundene Cluster ist aber instabil und zersetzt sich schon während der Synthese.

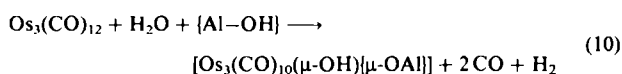
Die Oberflächen-Hydroxygruppen der Übergangsphasen von Aluminiumoxid reagieren ähnlich wie die Hydroxygruppen von SiO_2 ^[37,41]. Physisorbiertes $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ wird bei 353–373 K unter Argon oder im Vakuum in die kovalent gebundene Spezies $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-OAl})]$ umgewandelt; diese Oberflächenspezies bildet sich sowohl auf voll hydroxyliertem als auch auf partiell dehydroxyliertem $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ (bei 673 K vorbehandelt). Während der Bildung von $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-OAl})]$ entwickeln sich pro $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ -Cluster zwei Moleküle CO. Das IR-Spektrum des trägergebundenen Clusters ist dem von $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-OSi})]$ und dem des molekularen Analogons $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-OSiEt}_3)]$ ^[38] recht ähnlich. Der oberflächengebundene Cluster wurde auch direkt durch Kochen von $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ mit $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ unter Rückfluß in *n*-Octan dargestellt^[41]. $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{C}_6\text{H}_8)]$ und $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ chemisorbieren ebenfalls bei Raumtemperatur an hydroxyliertem Al_2O_3 unter Bildung von $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-OAl})]$. Der Al_2O_3 -gebundene Cluster wurde Raman-spektroskopisch^[42] und durch EXAFS-Analyse^[43] charakterisiert und mit hochauflösender Transmissionselektronenmikroskopie untersucht^[44]. Die Ergebnisse der EXAFS-Analyse (Tabelle 4) von *Duivenvoerden et al.*^[43b] sind mit der für den

Tabelle 4. Charakterisierung von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -gebundenen Carbonylosmium-Komplexen durch EXAFS-Analyse^[43b].

Probe	$\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ [a]	$[\text{HOs}_3(\text{CO})_{10}(\text{OAl})]$	$[\text{Os}(\text{CO})_x(\text{OAl})_3]$
Os-Os-Abstand [nm]	0.288 [b]	0.288 [c]	—
Os-Os-Koord.-Zahl	2 [b]	2 [c]	—
C : Os-Atomverhältnis	4	3.33 [c]	2.8 [c]
Os-O _{träger} -Abstand [nm]	—	0.216 [c]	0.217 [c]
Os-O _{träger} -Koord.-Zahl	—	0.65 [c]	3 [c]

[a] Referenzverbindung, charakterisiert im polykristallinen Zustand. [b] Röntgenographisch bestimmter Wert. [c] Durch EXAFS-Analyse bestimmter Wert. Die Unsicherheit in den Koordinationszahlen beträgt $\pm 15\%$, die in den Bindungslängen $\pm 1\%$.

trägergebundenen Cluster vorgeschlagenen Struktur in Einklang. *Cook et al.*^[43a] fanden, daß die Annahme einer Bis-Sauerstoffspezies wie $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-OH})(\mu\text{-OAl})]$ eine geringfügig bessere Übereinstimmung mit ihren EXAFS-Daten ergab als eine Struktur mit nur einem Brückensauerstoff; es wurde argumentiert^[43c], daß die Raman-spektroskopischen Befunde^[42] Hinweise für eine solche Struktur gäben. Die Bildung einer solchen oberflächengebundenen Spezies aus $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ erfordert jedoch die oxidative Addition von zwei HX-Gruppen der Oberfläche:



Da von *Psaro et al.*^[37a] während der Bildung des Al_2O_3 -gebundenen Os_3 -Clusters nur eine vernachlässigbare H_2 -Entwicklung beobachtet wurde, ist wohl die ursprüngliche Formulierung als $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-OAl})]$ vorzuziehen.

Das breite Spektrum von Charakterisierungsmethoden, die auf diese Probe angewendet wurden, ist beispielhaft; am informativsten sind die Daten zur Oberflächenstöchio-

metrie, die IR-Spektren (die als „Fingerprints“ für den Vergleich mit den molekularen Analoga dienen) und die EXAFS-Daten, die genaue Strukturinformationen liefern.

Oxidative Addition von Oberflächen-Hydroxygruppen von MgO an $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ findet wie bei SiO_2 und Al_2O_3 statt, allerdings nur, wenn die MgO-Oberfläche durch adsorbiertes CO_2 (das an den basischen Zentren Oberflächencarbonate bildet) kontaminiert ist; andernfalls bilden sich Anionen^[45].

3.6. Zusammenfassung

Die geschilderten Ergebnisse beschreiben das vielfältige Reaktionsverhalten der Metalloxid-Oberflächen gegenüber adsorbierten Metallcarbonylen. Die SiO_2 -Oberfläche ist gegenüber binären Carbonylmetall-Verbindungen und Carbonyl(hydrido)-Komplexen verhältnismäßig wenig reaktiv, wenn die Adsorption unter milden Bedingungen stattfindet. In vielen Fällen tritt nur einfache Physisorption auf. Da eine starke chemische Wechselwirkung mit dem Träger Voraussetzung ist für die Fixierung isolierter Komplexe zur Verwendung als Katalysatoren oder Katalysatorvorstufen, ist das System Carbonylmetall-Verbindung/ SiO_2 gewöhnlich nicht vorteilhaft. Reaktionen von Metallcarbonylen mit SiO_2 unter drastischeren Bedingungen können jedoch zur oxidativen Addition von Oberflächen-Hydroxygruppen an das adsorbierte Metallcarbonyl führen. Gelegentlich ergeben diese Reaktionen gut charakterisierte oberflächengebundene Komplexe, z. B. $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-OSi})]$, oft jedoch findet man als Produkte schlecht charakterisierte Mischungen von Oberflächenspezies.

Das Reaktionsverhalten von Aluminiumoxid gegenüber Carbonylmetall-Verbindungen ist komplexer und vielfältiger, da auf der Aluminiumoxid-Oberfläche neben Hydroxygruppen auch Lewis-saure und Lewis-basische Zentren vorhanden sind. Die Oberflächen-Hydroxygruppen von hydratisiertem Aluminiumoxid haben überwiegend basischen Charakter und reagieren mit adsorbierten binären Metallcarbonylen über einen nucleophilen Angriff am koordinierten CO, mit Carbonyl(hydrido)-Komplexen über Deprotonierung, wobei oberflächengebundene Carbonylat-Ionen entstehen. Aluminiumoxid-Oberflächen exponieren auch koordinativ ungesättigte Al^{3+} -Ionen, die Addukte mit Elektronenpaar-Donatoren bilden, z. B. mit Komplexen mit verbrückenden Carbonylgruppen. Säure/Base-Paar-Zentren der Oberfläche können kooperativ mit metallorganischen Reagentien in Wechselwirkung treten. Wie an Siliciumoxid findet auch an Aluminiumoxid oxidative Addition von Oberflächen-Hydroxygruppen statt, die zu kovalent gebundenen Metallclustern führt.

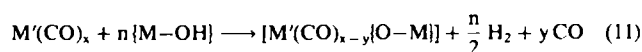
Das Reaktionsverhalten der MgO-Oberfläche wird von ihrer Basizität bestimmt. Sogar schwach saure Carbonyl(hydrido)-Komplexe werden auf MgO deprotoniert, so daß eine Vielfalt von oberflächengebundenen Anionen gebildet werden kann. $\text{M}-\text{CO} \cdots [\text{Mg}^{2+}]$ -Wechselwirkungen sind wichtig für einkernige Carbonylate. Sie können das Reaktionsverhalten der trägergebundenen Carbonylat-Ionen beeinflussen. Säure/Base-Paar-Zentren wurden als Adsorptionsplätze für Carbonyl(hydrido)-Komplexe auf MgO (wie auch auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) identifiziert. Auf MgO-Oberflächen, die mit adsorbiertem CO_2 vorbelegt sind, erfolgt

wie auf SiO_2 und Al_2O_3 als Folge der oxidativen Addition von Hydroxygruppen die Bildung oberflächengebundener Cluster.

4. Oxidations-Reduktions- und Fragmentierungs-Kondensations-Reaktionen trägergebundener Carbonylmetall-Verbindungen

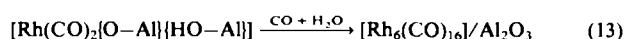
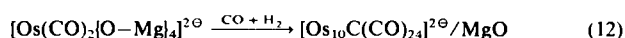
Die im vorhergehenden Kapitel erörterte einfache Chemisorption von Metallcarbonylen an Metalloxid-Oberflächen erfolgt in vielen Fällen über Oberflächenreaktionen, die eine einzige, relativ gut definierte Oberflächenspezies ergeben. In diesem Kapitel betrachten wir komplexe Oberflächenreaktionen, die auftreten, wenn trägergebundene Carbonylmetall-Verbindungen thermisch stark belastet werden. Diese Reaktionen führen oft zu Veränderungen der Nuclearität der metallorganischen Oberflächenverbindung (Aggregation oder Fragmentierung) und werden häufig von einem Wechsel der Oxidationsstufe der Metallatome begleitet.

Typischerweise führt die thermische Aktivierung (oder Decarbonylierung) eines adsorbierten Metallcarbonyls über einen Redoxprozeß unter Beteiligung der oxidativen Addition von Oberflächen-Hydroxygruppen zur Oxidation des Übergangsmetallzentrums:



Sind trägergebundene Metallcluster die Vorstufen, findet generell eine Fragmentierung des Clustergerüsts unter Oxidation der Metallzentren statt. Gelegentlich zog man den Schluß, daß die oxidative Fragmentierung chemisorbierter Metallcluster zu mehr oder weniger einheitlichen Ensembles einkerniger Oberflächenkomplexe niedriger Wertigkeit führen würde. Wegen der Komplexität der Reaktionsfolgen gibt es jedoch viele Möglichkeiten, Mischungen von Oberflächenspezies zu erzeugen. Nur für bestimmte Kombinationen von Metallcarbonyl und Metalloxid (und unter ganz bestimmten Bedingungen) erhält man einheitliche Oberflächenspezies.

Auf basischen Metalloxid-Oberflächen (z. B. Magnesiumoxid, Aluminiumoxid) kann der Prozeß der oxidativen Fragmentierung umgekehrt werden. Als Beispiele können die Reaktionen (12) und (13) dienen:



Diese Reaktionen entsprechen der reduktiven Carbonylierung von Metallsalzen in basischer Lösung – einem wichtigen Syntheseweg für anionische Carbonylmetall-Cluster^[46]. Redoxkondensationen finden unter Bedingungen der reduktiven Carbonylierung ebenfalls statt. Dabei sind auf basischen Metalloxiden adsorbierte einkernige Metallcarbonyle in niedrigen Oxidationsstufen beteiligt. Solche Reaktionen führen, wie auch in Lösungen, zur Bildung molekularer Metallcluster hoher Nuclearität. Als

Folge dieser basenunterstützten Kondensationsprozesse kann die metallorganische Oberflächenchemie basischer Metalloxide bei erhöhten Temperaturen in Gegenwart von $\text{CO} + \text{H}_2$ als Molekülchemie beschrieben werden.

4.1. Oxidation trägergebundener einkerniger Carbonylmetall-Verbindungen durch Oberflächen-Hydroxygruppen

Burwell, Brenner et al.^[36, 47] verwendeten Messungen der Gasentwicklung, um die Stöchiometrie der thermischen Zersetzung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu untersuchen. Oberflächen-Hydroxygruppen spielen eine Schlüsselrolle in der Oberflächenchemie, da sie das adsorbierte Metallcarbonyl oxidieren. Die mittlere Oxidationsstufe von Mo in den decarbonylierten Produkten hängt direkt vom Hydroxyierungsgrad des Aluminiumoxids ab. $\text{Mo}(\text{CO})_6$ wurde aus reinem Pentan auf den Träger aufgebracht, wobei der Komplex primär physisorbiert. Die thermische Aktivierung von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ auf partiell dehydroxyliertem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ unter Helium bei Temperaturen bis 373 K bewirkt CO-Entwicklung, führt aber nicht zur Oxidation der Mo-Zentren. Oberhalb 423 K wird weiteres CO abgespalten und gleichzeitig Mo oxidiert. Bei diesem Prozeß, der durch die oxidative Addition von Oberflächen-Hydroxygruppen an nullwertige Mo-Spezies eingeleitet wird, entstehen H_2 und CH_4 . Die Stöchiometrie dieser Reaktionen spricht für eine mittlere Oxidationsstufe +2 von Mo nach Aktivierung bei 573 K. Die Materialien sind uneinheitlich, da sich nach Aktivierung oberhalb 473 K Mo^{V} -Ionen ESR-spektroskopisch nachweisen lassen. Weiteres Erhitzen erhöht die mittlere Oxidationsstufe von Mo auf +3 und dann auf annähernd +6. Zusätzliche Details dieser komplizierten Oberflächenchemie wurden IR-spektroskopisch aufgeklärt^[19b]. Es bilden sich Mischungen von Oberflächenkomplexen, und die Spektren lassen eine einfache Interpretation nicht zu.

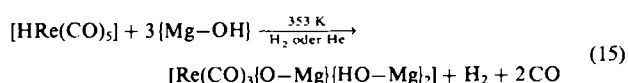
Wenn man die Oxidation des nullwertigen, in Form von $\text{Mo}(\text{CO})_6$ vorliegenden Mo vermeidet, könnte man metallisches Mo auf Aluminiumoxid herstellen. Eine Probe, die unter Verwendung von stark dehydroxyliertem $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (bei 1223 K vorbehandelt) präpariert worden war, ergab bei Aktivierung ein Material, das vermutlich überwiegend nullwertiges Mo enthält. Behandlung dieses Materials mit H_2 bei 923 K soll nach Burwell^[36] trägergebundene Kristallite metallischen Molybdäns ergeben, eine Interpretation, die jedoch umstritten ist.

Brenner stellte fest^[48], daß Redoxreaktionen zwischen Oberflächen-Hydroxygruppen und adsorbierten Metallcarbonylen von allgemeiner Bedeutung sind. Viele Metallcarbonyle werden auf typischen Metalloxid-Trägern oxidiert. Über die Identifizierung und sorgfältige Charakterisierung stabiler Subcarbonyl-Zwischenstufen wurde jedoch nur selten berichtet. Während der Zersetzung trägergebundener Metallcarbonyle ist typischerweise eine Mischung von Spezies vorhanden. Dennoch wird gelegentlich eine einfache Oberflächenchemie beobachtet, wie das Beispiel der Zersetzung von chemisorbiertem $[\text{HRe}(\text{CO})_5]$ auf MgO belegt, die über die Bildung eines einzigen kovalent gebundenen Tricarbonyl-Komplexes $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{O}-\text{Mg}\}\{\text{HO}-\text{Mg}\}_2]$ verläuft.

Kirlin et al.^[49] untersuchten die thermische Decarbonylierung von $[\text{HRe}(\text{CO})_5]/\text{MgO}$ in strömendem He und in strömendem H_2 . $[\text{HRe}(\text{CO})_5]$ wird an MgO schwach chemisorbiert; die Wechselwirkung mit basischen Oberflächengruppen [siehe (14)]



leitet offenbar die eigentliche Deprotonierung des Komplexes ein. Die Umwandlung dieser Spezies in $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{O}-\text{Mg}\}\{\text{HO}-\text{Mg}\}_2]$ bei 353 K wurde IR-spektroskopisch nachgewiesen. Es wurde vorgeschlagen, daß dieser kovalent gebundene Komplex mit der wohl charakterisierten Tricarbonyl-Spezies, die bei der Zersetzung von $[\text{H}_2\text{Re}_3(\text{CO})_{12}]^{\ominus}/\text{MgO}$ entsteht, identisch ist^[29]. Obwohl keine Nettoänderung der formalen Oxidationsstufe auftritt, wurde die Bildung einer Re-O-Bindung zur Oberfläche als Folge der oxidativen Addition einer Oberflächen-Hydroxygruppe angenommen:



$[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{O}-\text{Mg}\}\{\text{HO}-\text{Mg}\}_2]$ zersetzt sich oberhalb 523 K in H_2 oder He zu Oberflächenpezies, die keine IR-Banden im ν_{CO} -Bereich zeigen.

4.2. Kondensation oberflächengebundener einkerniger Komplexe unter Bildung oberflächengebundener Metallcluster

Aus der vorangegangenen Diskussion geht klar hervor, daß Versuche, freie Koordinationsstellen am Metall durch thermische Decarbonylierung von oxidgebundenen Metallcarbonylen zu schaffen, wegen der Oxidation der metallischen Zentren durch Oberflächen-Hydroxygruppen in der Regel mißlingen müssen. Diese Komplikation der Aktivierung von Carbonylmetall-Verbindungen auf Metalloxiden hat Bemühungen, sie als Katalysatoren einzusetzen, in Grenzen gehalten. Im Falle der CO-Hydrierung und verwandter Reaktionen können jedoch hohe CO-Partialdrücke angewendet werden, um die Decarbonylierung (und Oxidation) zu verhindern und um die trägergebundenen Cluster zu stabilisieren. Leider sind in den meisten Fällen die neutralen Metallcarbonyle flüchtig, so daß der Katalysator nach und nach an Metall verarmt.

Der Schlüssel zur Stabilisierung oberflächengebundener Metallcarbonyle bei hohen Temperaturen liegt darin, sie in Gegenwart von CO zu benutzen und basische Metalloxid-Träger wie Magnesiumoxid zu verwenden, die die Möglichkeit bieten, eine breite Vielfalt ionisch gebundener Carbonylate darzustellen. Darüber hinaus sind anionische Carbonylmetallate wirksame Homogenkatalysatoren oder Katalysatorvorstufen für die Hydroformylierung von Alkenen, die Homologisierung von Alkoholen, die Wassergas-Reaktion und für andere Reaktionen, an denen CO als Reaktant beteiligt ist^[50]. Bis vor kurzem war wenig über das Reaktionsverhalten und die katalytische Aktivität von Metallcarbonylen auf basischen Trägern in CO- oder CO/H_2 -Atmosphäre bei höheren Temperaturen bekannt. Man

sollte jedoch Parallelen zur Chemie von Metallcarbonylen in basischer Lösung erwarten. Nachfolgend wird dieses Thema anhand der metallorganischen Oberflächenchemie von Spezies, die von $[\text{H}_2\text{Os}(\text{CO})_4]$, chemisorbiert an MgO, abgeleitet sind, behandelt. In Analogie zum Reaktionsverhalten von Metallcarbonylen in basischer Lösung zeigt sich dabei eine reichhaltige Chemie des Wachstums molekularer Cluster auf basischen Trägern.

$[\text{H}_2\text{Os}(\text{CO})_4]$ chemisorbiert an MgO unter Bildung von oberflächengebundenem $[\text{HOs}(\text{CO})_4]^\ominus$. Die dominante Wechselwirkung zwischen Adsorbat und Oberfläche besteht zwischen einem Hydrido-Liganden und einer basischen Oberflächengruppe (O^{2-} -Ion oder Hydroxygruppe) und führt zur eigentlichen Deprotonierung des Komplexes (siehe Abschnitt 3.4). Die Abspaltung der Oberflächenspezies mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NCl}$ in CH_2Cl_2 liefert $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}][\text{HOs}_3(\text{CO})_{11}]$. Dies zeigt, daß die trägergebundenen Komplexe zu einer Redoxkondensation neigen, an der $[\text{H}_2\text{Os}(\text{CO})_4]$ und seine konjugierte Base beteiligt sind. Man sollte daher die Kondensation von trägergebundenen einkernigen Metallcarbonylen zu anionisch an die MgO-Oberfläche gebundenen Clustern erwarten.

In der Tat konnten in Proben, die durch Adsorption von $[\text{H}_2\text{Os}(\text{CO})_4]$ auf (bei 673 K vorbehandeltem) Magnesiumoxid hergestellt worden waren, nach mindestens zweitägigem Erhitzen auf 548 K unter 1 MPa CO/H_2 im (molaren) Verhältnis 1:3 (Bedingungen, unter welchen die katalytische Hydrierung von CO stattfindet) die Cluster-Anionen $[\text{H}_3\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]^\ominus$ und $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2\ominus}$ als dominante Oberflächenspezies nachgewiesen werden^[26]. Die spektroskopische Charakterisierung der Proben nach der Reaktion bewies, daß molekulare oberflächengebundene Cluster, aber keine Metallteilchen vorhanden waren. $[\text{H}_3\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]^\ominus$ konnte durch Kationenaustausch mit $(\text{CH}_3)_4\text{NCl}$ in 2-Propanol vom Träger abgespalten werden. Der rötlich-braune Carbidocluster $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2\ominus}$ verblieb dabei auf der MgO-Oberfläche, wie IR- und UV/VIS-Spektren bewiesen. Die Elementaranalyse der Proben vor und nach der Reaktion zeigte, daß 30% des ursprünglich vorhandenen Osmiums verlorengegangen waren, vermutlich in Form von flüchtigem $[\text{H}_2\text{Os}(\text{CO})_4]$ oder anderer neutraler Carbonylkomplexe.

Die Kondensation der trägergebundenen einkernigen Metallkomplexe wurde durch Hochdruck-IR-Spektroskopie verfolgt^[51]. Dabei wurde die Probe wiederum bei 1 MPa in strömender CO/H_2 -Mischung im Verhältnis 1:1 von 300 auf 548 K erhitzt. Das bei 548 K (Abb. 13A) aufgenommene IR-Spektrum stimmt hervorragend mit Spektren von oberflächengebundenen Clustern des Typs $[\text{H}_{4-n}\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]^{n\ominus}$ ($n = 1, 2$) auf MgO (Abb. 13B) überein. Weiter gibt es spektroskopische Hinweise für die Bildung von $[\text{HOs}_3(\text{CO})_{11}]^\ominus$ als Zwischenstufe der Kondensation bei tiefen Temperaturen. Die Bildung von oberflächengebundenem $[\text{H}_{4-n}\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]^{n\ominus}$ ($n = 1, 2$) scheint somit analog der Reaktion von $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^\ominus$ in Lösung zu verlaufen, die in Gegenwart von H_2 zu $[\text{H}_2\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}]^{2\ominus}$ führt^[52]. Wurde das Molverhältnis von CO und H_2 auf 1:3 abgeändert, so nahm die Intensität der für $[\text{H}_{4-n}\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]^{n\ominus}$ ($n = 1, 2$) charakteristischen Banden mit der Zeit ab, und es zeigte sich eine Bande, die versuchsweise $[\text{Os}_6(\text{CO})_{18}]^{2\ominus}$ zugeordnet wurde, einer denkbaren Zwischenstufe bei der Bildung des Endproduktes $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2\ominus}$ ^[53]. Ähnliche

Ergebnisse wurden bei einem Experiment mit einer Probe erhalten, die zu Beginn $[\text{H}_{4-n}\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]^{n\ominus}$ ($n = 1, 2$) aus der Adsorption von $[\text{H}_4\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]$ (Abschnitt 3.3) enthielt.

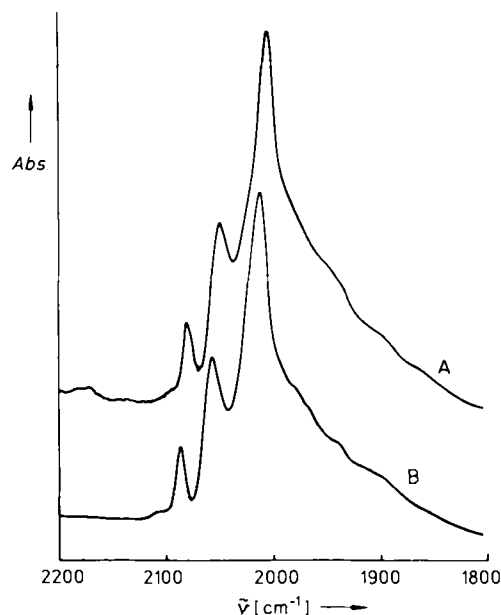


Abb. 13. Vergleich der ν_{CO} -Banden von $[\text{H}_{4-n}\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]^{n\ominus}$ ($n = 1, 2$) an MgO, das durch Erhitzen von adsorbiertem $[\text{H}_2\text{Os}(\text{CO})_4]$ auf 548 K bei 1 MPa in einer äquimolaren Mischung von CO und H_2 gebildet wurde (Spektrum zu Beginn unter diesen Bedingungen aufgenommen) (A), sowie der bei der dissoziativen Chemisorption von $[\text{H}_2\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]$ nach Erhitzen auf 473 K bei 100 kPa in einer äquimolaren Mischung von CO und H_2 entstandenen Produkte (B). Die Spektren wurden im Vakuum bei 300 K aufgenommen.

Die Tatsache, daß man nach langen Reaktionszeiten $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2\ominus}$ und die vierkernigen Carbonyl(hydrido)osmium-Anionen als dominante Oberflächenspezies beobachtet, spiegelt die thermodynamische Stabilität dieser Cluster unter den gewählten Bedingungen wider. Die zu $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2\ominus}$ führende Synthese auf der basischen MgO-Oberfläche bei hohen Temperaturen entspricht der $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2\ominus}$ -Synthese in Lösung über die Kondensation von Carbonylosmium-Verbindungen geringerer Nucleolarität unter reduzierenden Bedingungen^[53]. Die relativ hohe Stabilität der Cluster $[\text{H}_{4-n}\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]^{n\ominus}$ ($n = 1, 2$) wird den hohen H_2 -Partialdrücken und deren Einfluß auf das Gleichgewicht zugeschrieben. Der neutrale Cluster $[\text{H}_4\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]$ ist unter ähnlichen Bedingungen in Lösung der stabilste Carbonyl(hydrido)-Cluster des Osmiums^[54]. Die vierkernigen Clusteranionen bilden sich auch aus $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$ auf MgO^[27c].

Aus dem Reaktionsverhalten stabiler Carbonylosmium-Verbindungen auf basischem Magnesiumoxid kann geschlossen werden, daß die reichhaltige Clusterchemie in basischer Lösung auch auf basischen Oberflächen stattfindet.

4.3. Oxidative Fragmentierung trägergebundener Metallcluster und Aggregate

Dieser Abschnitt beginnt mit einer Beschreibung der Synthese stabiler einkerniger Oberflächenkomplexe durch oxidative Fragmentierung der trägergebundenen Metall-

cluster $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-OM})]$ mit $\text{M} = \text{Si}, \text{Al}, \text{Mg}$, $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}]/\text{Al}_2\text{O}_3$ und $[\text{H}_2\text{Re}_3(\text{CO})_{12}]^{\ominus}/\text{MgO}$. Es werden Befunde präsentiert, die für Ensembles aus drei einkernigen Komplexen sprechen, die aus den dreikernigen Os- und Re-Clustern entstehen. Danach wird die Oberflächen-Organometallchemie von $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ -Systemen beschrieben, bei der Parallelen zwischen der oxidativen Fragmentierung trägergebundener Metallcluster und der Spaltung kleiner Metallatomaggregate durch CO gesehen werden.

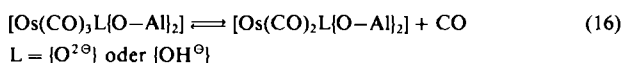
4.3.1. Oxidative Fragmentierung trägergebundener Carbonylmittel-Cluster

Nachdem die Möglichkeiten zur Bildung stabiler Subcarbonyl-Spezies in niedrigen Oxidationsstufen durch Decarbonylierung trägergebundener einkerniger Metallcarbonyle erörtert wurden (Abschnitt 4.1), wenden wir uns nun dem komplizierten Prozeß der oxidativen Fragmentierung oberflächengebundener Metallcluster zu. Da die Metallatome in trägergebundenen Clustern miteinander verknüpft sind, bietet die thermische Zersetzung dieser Spezies die Möglichkeit, kovalent an eine Metalloxid-Oberfläche gebundene Ensembles von Subcarbonyl-Komplexen darzustellen. Vorbedingung für die Synthese einheitlicher, isolierter Ensembles ist, daß zunächst die Chemisorption einer Metallcluster-Vorstufe mit dem Ziel erfolgt, Ensemble mit einer Anzahl von Kernen zu erzeugen, die der Nuclearität des Clusters entspricht. Bei bestimmten Metallen (z. B. Rh , Os , Re) liefern die einkernigen Komplexe mit einem Zentralatom niedriger Wertigkeitsstufe, die bei der thermischen Zersetzung trägergebundener Metallcluster gebildet werden, ausgezeichnete Modelle für Oberflächenstrukturen, wie sie sich bei der entsprechenden CO-induzierten oxidativen Fragmentierung hochdisperser trägergebundener Metallteilchen (Abschnitt 4.3.2) bilden. Nach einem Vorschlag von *Robbins*^[55] verbleiben Dicarboxylrhodium(I)-Spezies, die bei Spaltung kleiner Al_2O_3 -gebundener Rh -Aggregate gebildet werden, in Form von Inseln auf dem Träger. Der Prozeß gleicht also der Bildung von Ensembles durch Zersetzung von Metallclustern.

Wie in Abschnitt 3.5 beschrieben wurde, reagiert $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ mit SiO_2 , Al_2O_3 und MgO bei 333–423 K (die Temperatur hängt von Träger und Darstellungsweise ab) unter Bildung des oberflächengebundenen Clusters $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-OM})]$ ($\text{M} = \text{Si}, \text{Al}$ und Mg). Die Behandlung des trägergebundenen dreikernigen Clusters im Vakuum oder unter Inertgas bei höheren Temperaturen führt unter Fragmentierung und Oxidation zu einkernigen Os^{II} -Komplexen^[37, 40, 41, 45]. Die zur Fragmentierung erforderliche Temperatur hängt vom Metalloxid-Träger und von dessen Vorbehandlung ab.

Die oxidative Fragmentierung von $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-OAl})]$ wurde mehrfach untersucht. Die thermische Behandlung von $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-OAl})]$ ($> 373 \text{ K}$) im Vakuum oder unter Inertgas führt zum irreversiblen Zerfall des Triosmiumclusters und zur Bildung einkerniger, an die Al_2O_3 -Oberfläche gebundener Os^{II} -Subcarbonyl-Komplexe^[37, 41]. *Psaro et al.*^[37] stellten fest, daß beim Erhitzen von $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-OAl})]$ unter Argon von 373 auf 423 K drei Moleküle H_2 und 1.6 Moleküle CO pro Cluster entwickelt wurden. Die oxidative Addition von Oberflächen-

Hydroxygruppen, die durch H_2 -Entwicklung angezeigt wird, findet gleichzeitig mit der Fragmentierung des trägergebundenen Clusters statt. Die H_2 -Entwicklung und die Ergebnisse Röntgen-photoelektronenspektroskopischer Messungen^[44a] sind mit der Bildung einer Os^{II} -Oberflächenspezies vereinbar. Durch Vergleich des IR-Spektrums der Oberflächenspezies (typischerweise werden drei ν_{CO} -Banden bei 2120–2130, 2030–2050 und 1940–1970 cm^{-1} beobachtet) mit den Spektren molekularer Analoga wie $[\text{Os}(\text{CO})_3\text{X}_2]_2$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$, und $[\text{Os}(\text{CO})_2\text{I}_2]$ schloß man, daß auf der Oberfläche eine Mischung von Di- und Tricarbonyl-Komplexen vorliegen müsse, die durch $\text{Os}-\text{O}-\text{Al}$ -Bindungen kovalent an die Aluminiumoxid-Oberfläche gebunden sind. Auf der Grundlage von Änderungen der relativen Intensitäten der IR-Banden schlugen *Knözinger* und *Zhao*^[41b] vor, daß das Verhältnis von Di- und Tricarbonyl-Spezies von der thermischen Behandlung abhängt und daß die wechselseitige Umwandlung der beiden Subcarbonyl-Komplexe ineinander reversibel ist:



Die Struktur der einkernigen Spezies, die bei fünfständiger Behandlung von $[(\mu\text{-H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-OAl})]$ bei 423 K im Vakuum entsteht, wurde kürzlich durch EXAFS-Analyse^[43b] (Tabelle 4) aufgeklärt. Als mittlere Koordinationszahl für $\text{M}-\text{CO}$ fand man 2.8, was für eine Mischung aus Di- und Tricarbonylosmium-Spezies spricht. Im Mittel werden jedem Osmiumkomplex drei rückstreuende Sauerstoffatome im Abstand von 0.217 nm zugeordnet, was mit der Annahme einer hypothetischen Oberflächenspezies $[\text{Os}(\text{CO})_n(\text{O}-\text{Al})_2(\text{HO}-\text{Al})]$ ($n=2$ oder 3) vereinbar ist. Rückstreuung, die für direkte $\text{Os}-\text{Os}$ -Bindungen spricht, trat nicht auf. Das Strukturmodell einer Tricarbonyl-Spezies, in der das Os-Atom an einen Platz dreizähliger Symmetrie auf einer dichtest gepackten Al_2O_3 -Fläche, bestehend aus O^{2-} -Ionen und Hydroxygruppen, gebunden ist, zeigt Abbildung 14. Die Analyse der relativen Intensitäten

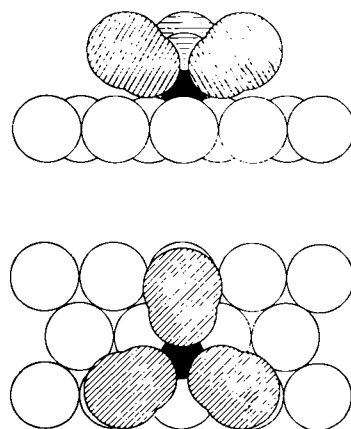


Abb. 14. Modellvorschlag für einen Tricarbonyl- Os^{II} -Komplex auf einer dichtest gepackten Oberflächenschicht von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Oben: Seitenansicht; unten: Aufsicht.

der IR-Banden ermöglicht eine Abschätzung der Bindungswinkel der Carbonyl-Liganden relativ zur Oberflächennormalen^[41b].

Ähnliche Oberflächenkomplexe werden bei der Zersetzung des oberflächengebundenen Triosmiumclusters auf Siliciumdioxid und Magnesiumoxid gebildet. Die metallorganische Oberflächenchemie weist jedoch Unterschiede auf. Bei SiO_2 existieren Anhaltspunkte für eine Zwischenstufe $[\text{Hos}(\text{CO})_3\{\text{O}-\text{Si}\}\{\text{HO}-\text{Si}\}]$, die unter H_2 -Entwicklung in $[\text{Os}(\text{CO})_3\{\text{O}-\text{Si}\}_2]$ oder $[\text{Os}(\text{CO})_3\{\text{O}-\text{Si}\}_2\{\text{HO}-\text{Si}\}]$ umgewandelt werden könnte^[40]. Im Gegensatz zu den Beobachtungen an Al_2O_3 -gebundenen Proben liegen auch Hinweise dafür vor, daß die Behandlung im Vakuum oberhalb 523 K Aggregate von trägergebundenem Os-Metall liefert^[40, 43a]. Die offensichtliche Rückbildung des ursprünglichen oberflächengebundenen Tricarbonyl-Clusters durch Behandlung der Subcarbonyl-Komplexe mit $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ bei höheren Temperaturen wurde ebenfalls nur auf SiO_2 beobachtet^[40, 43a]. *Psaro et al.*^[45b] fanden, daß auf Magnesiumoxid keine wechselseitige Umwandlung der Di- und Tricarbonyl-Komplexe stattfand. Die Bildung einheitlicher Os^{II} -Dicarbonyl-Komplexe wurde vorgeschlagen (Abb. 15)^[45]. Dieser sehr stabile Komplex bildet sich bei der Oxidation von MgO -gebundenen Triosmium-Clustern in Gegenwart von O_2 . Seine Beschreibung als $[\text{Os}(\text{CO})_2\{\text{O}-\text{Mg}\}_4]^{2+}$ basiert auf der Übereinstimmung des IR-Spektrums der Oberflächenspezies mit dem des molekularen Analogons $[\text{Os}(\text{CO})_2\text{X}_4]^{2+}$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$.

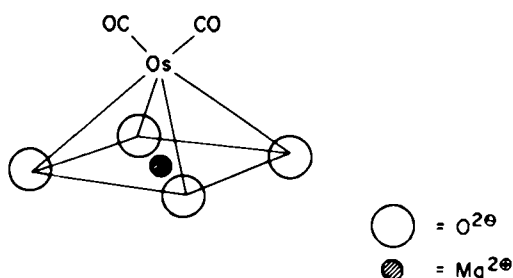
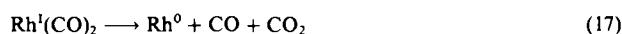


Abb. 15. Strukturvorschlag für $[\text{Os}(\text{CO})_2\{\text{O}-\text{Mg}\}_4]^{2+}$ [45a].

Gut charakterisierte geminale Dicarbonylrhodium(I)-Komplexe bilden sich bei der oxidativen Fragmentierung von $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ auf η - und γ - Al_2O_3 ^[56]. $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ geht mit bei 773 K vorbehandelten Aluminiumoxiden nur schwache Wechselwirkungen ein. Wenn man jedoch adsorbiertes $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ bei 298 K etwas Feuchtigkeit aussetzt (um die Oberfläche vollständig zu hydroxylieren), so wird der Cluster oxidativ gespalten, und es bilden sich an der Aluminiumoxid-Oberfläche verankerte, geminale Rh^{I} -Dicarbonyl-Spezies. Gleichzeitig entwickelt sich H_2 (0.5 Moleküle $\text{H}_2/\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$). Es wurde vorgeschlagen, den Dicarbonyl-Komplex als 16-Elektronensystem mit quadratisch-planar konfiguriertem Zentralatom und einer kovalenten $\text{Rh}-\text{O}$ -Bindung sowie einem Hydroxy-Donorliganden zu betrachten. Die Intensität der ν_{CO} -Banden, die der Dicarbonyl-Spezies zugeordnet wurden, verstärkte sich bei anschließender Behandlung der Probe mit 40 kPa CO ; dies bedeutet, daß sich als Folge der Fragmentierung von $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ auch völlig decarbonylierte Rh-Spezies (z. B. Rh^{III} -Ionen) gebildet hatten. Um die geringe H_2 -Entwicklung (geringer als für die ausschließliche Bildung von $\text{Rh}^{\text{I}}(\text{CO})_2$ -Komplexen zu erwarten) und die CO -Aufnahme zu erklären,

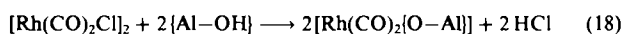
schlugen *Basset et al.*^[56b] vor, daß sich unter diesen Bedingungen aus $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}/\text{Al}_2\text{O}_3$ eine Mischung aus $[\text{Rh}(\text{CO})_2\{\text{O}-\text{Al}\}\{\text{HO}-\text{Al}\}]$ - und $[\text{Rh}(\text{H})_2\{\text{O}-\text{Al}\}\{\text{HO}-\text{Al}\}]$ -Komplexen bildete. Die leicht eintretende Fragmentierung von $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}/\text{Al}_2\text{O}_3$ wird offenbar durch einen elektrophilen Angriff von Oberflächenprotonen an den nullwertigen Metallzentren eingeleitet.

Der Dicarbonylrhodium-Komplex zersetzt sich bei 413 K im Vakuum. Welche Rh-Spezies nach vollständiger Decarbonylierung genau vorliegt, wurde nicht festgestellt; jedoch wurde berichtet, daß das Material H_2 chemisorbiert (1.2 H/Rh), was nach *Basset et al.*^[56b] die Bildung sehr kleiner Rhodiumaggregate oder die Bildung von Rhodium-Hydrido-Komplexen nahelegt. Die Reduktion des Rh^{I} -Subcarbonyl-Komplexes könnte von der Oxidation eines CO -Liganden begleitet worden sein.



Wurde die decarbonylierte Probe bei Raumtemperatur mit CO behandelt, so tauchten die dem $\text{Rh}^{\text{I}}(\text{CO})_2$ -Fragment zugeschriebenen IR-Banden wieder auf. Die Rückbildung von $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}/\text{Al}_2\text{O}_3$ aus $[\text{Rh}(\text{CO})_2\{\text{O}-\text{Al}\}\{\text{HO}-\text{Al}\}]$ durch Behandlung mit $\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ bei 298 K wird in Abschnitt 4.4 diskutiert.

Als molekulares Analogon des $\text{Rh}^{\text{I}}(\text{CO})_2$ -Fragments wurde $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ vorgeschlagen. Mehrere Autoren haben das auf Aluminiumoxid chemisorbierte Dimer als Modellspezies für geminale Dicarbonylrhodium(I)-Komplexe, wie sie bei der oxidativen Fragmentierung trägergebundener Rh-Cluster und bei der CO -induzierten Spaltung Al_2O_3 -gebundener Rh-Kristallite (die weiter unten genau beschrieben werden) entstehen, untersucht^[5, 56a, 57]. $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2$ chemisorbiert auf hydroxyliertem γ - Al_2O_3 auf folgende Weise:



Das IR-Spektrum der dabei entstehenden Oberflächenspezies weist das charakteristische Zwei-Banden-Muster auf, das $[\text{Rh}(\text{CO})_2\{\text{O}-\text{Al}\}\{\text{HO}-\text{Al}\}]$ zugeschrieben wird. *Robbins*^[55] verwendete IR-, Festkörper- ^{13}C -NMR- und EPR-Spektroskopie zur Charakterisierung der Oberflächenspezies. In Übereinstimmung mit früheren Beobachtungen wurde ein starkes Dublett (2098 und 2026 cm^{-1}) im ν_{CO} -Bereich des IR-Spektrums gefunden. Das MAS- ^{13}C -NMR-Spektrum zeigte ein Dublett bei $\delta = 180.9$, was darauf hinweist, daß nur terminale CO -Liganden vorliegen. Die Aufspaltung kann der $^{103}\text{Rh}-^{13}\text{C}$ -Kopplung zugeschrieben werden. Tieftemperatur-EPR-Spektroskopie ergab in Übereinstimmung mit der Annahme einer d^8 - Rh^{I} -Spezies keinen Hinweis auf paramagnetische Rh-Zentren.

Die oxidative Fragmentierung von γ - Al_2O_3 - und MgO -gebundenen Re_3 -Clustern wurde ebenfalls nachgewiesen. Die bei der Zersetzung von $[\text{H}_2\text{Re}_3(\text{CO})_{12}]^0$ auf Magnesiumoxid auftretenden Produkte wurden IR- und UV/VIS-spektroskopisch sowie durch EXAFS-Analyse charakterisiert^[29, 49]. Die Struktur des einkernigen Komplexes $[\text{Re}(\text{CO})_3\{\text{O}-\text{Mg}\}\{\text{HO}-\text{Mg}\}_2]$, der bei der thermischen Zersetzung von $[\text{H}_2\text{Re}_3(\text{CO})_{12}]^0/\text{MgO}$ unter H_2 oder He bei

498 K gebildet wird, ist in Abbildung 16 dargestellt. Der Subcarbonyl-Komplex ist bei 523 K unter H_2 oder He stabil.

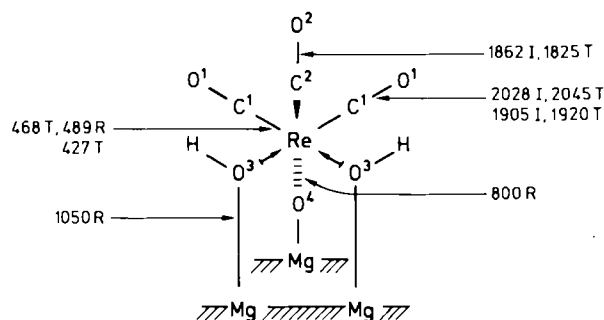


Abb. 16. Struktur eines Tricarbonylrhenium-Komplexes auf MgO. Der Strukturvorschlag basiert auf der Analyse von Schwingungsspektren: ν_{CO} -Infrarot (I), ν_{ReO} -Raman (R) und inelastische Elektron-Tunnel-Daten (T) [29].

Den Beweis für die Bildung von Ensembles einkerniger Os- und Re-Komplexe durch oxidative Fragmentierung der oberflächengebundenen Cluster $[(\mu-H)Os_3(CO)_{10}(\mu-OAl)]$ und $[H_2Re_3(CO)_{12}]^{\ominus}/MgO$ erbrachten vor allem die Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) im ersten Fall^[44] und die Ergebnisse einer strukturspezifischen katalytischen Testreaktion (Cyclopropan-Hydrogenolyse)^[58] im zweiten.

Das Vorliegen von Ensembles aus drei Os^{II} -Komplexen als Folge der Zersetzung von $[(\mu-H)Os_3(CO)_{10}(\mu-OAl)]$ wurde zuerst aufgrund elektronenmikroskopischer Aufnahmen der trägergebundenen Osmiumkomplexe vorgeschlagen, die einheitliche Streuzentren von weniger als 1.0 nm Größe^[44a] zeigten. Eine genauere hochauflösende TEM-Studie der Ensembles wurde von Schwank et al.^[44b] veröffentlicht, die für eine Probe von bei 473 K unter Argon zersetztem $[(\mu-H)Os_3(CO)_{10}(\mu-OAl)]$ einheitliche Streuzentren von etwa 0.6 nm Größe beobachteten. Aus der Größe und Einheitlichkeit der Streuzentren sowie ihrem Widerstand gegen Sinterprozesse im Elektronenstrahl schloß man, daß es sich bei der Oberflächenspezies um Gruppen von drei zweiwertigen Os-Komplexen handeln könnte. Einen weiteren Beweis für das Vorliegen kleiner Gruppen von Os-Komplexen, die aus der oxidativen Fragmentierung von Triosmium-Clustern auf Aluminiumoxid und Siliciumoxid stammen, lieferten Versuche, die IR-Spektren der Di- und Tricarbonylosmium(II)-Komplexe zu modellieren. Cook et al.^[43a] stellten fest, daß die nach Isotopenmarkierung ($^{12}CO/^{13}CO$ -Mischung) aufgenommenen Schwingungsspektren dieser Oberflächenspezies nicht durch isolierte (schwingungsentkoppelte) $Os(CO)_3$ - und $Os(CO)_2$ -Einheiten erklärt werden können. Diese und andere Autoren^[59] schlugen vor, daß die direkte Os–Os-Bindung innerhalb der trägergebundenen Ensembles erhalten bleibt. Collier et al.^[59] erhielten z. B. aus $Os_3(CO)_{12}$ auf Aluminiumoxid Präparate, in denen Osmium eher in schlecht definierter aggregierter Form als in Form molekular dispergierter Cluster vorlag^[37b]. In diesem Fall wurde vorgeschlagen, daß die Zersetzung der trägergebundenen metallorganischen Vorstufe bei 423 K unter He zu Gruppen von etwa 12 Os-Atomen führt. Das IR-Spektrum des Präparats

ähnelte im ν_{CO} -Bereich den Spektren von Mischungen aus Os^{II} -Di- und Tricarbonyl-Clustern auf Aluminiumoxid^[37, 41]. Das Vorliegen dieser Spezies auf der Oberfläche (als Teil einer komplexen Mischung) wird danach für wahrscheinlich gehalten.

Aus katalytischen Eigenschaften schloß man auf das Vorliegen von Gruppen aus drei Komplexen $[Re(CO)_3\{O-Mg\}\{HO-Mg\}_2]$ in Folge der oxidativen Fragmentierung von $[H_2Re_3(CO)_{12}]^{\ominus}/MgO$ unter H_2 oder He^[58]. Isolierte $[Re(CO)_3\{O-Mg\}\{HO-Mg\}_2]$ -Komplexe, die an MgO aus chemisorbiertem $[HRe(CO)_5]$ gebildet werden (siehe Abschnitt 4.1), sind Vorstufen von Katalysatoren für die Propen-Hydrierung, jedoch nicht für die Cyclopropan-Hydrogenolyse. Im Gegensatz dazu waren Materialien, die durch Zersetzung von $[H_2Re_3(CO)_{12}]^{\ominus}/MgO$ (vermutlich unter Bildung dreikerniger Ensembles) gebildet wurden, wirkungsvolle Katalysatoren sowohl für die Hydrierung als auch für die Hydrogenolyse. Hydrogenolyse wird allgemein als strukturrempfindliche katalytische Reaktion betrachtet, die das Zusammenwirken von zwei oder mehr benachbarten Metallzentren erfordert^[60].

4.3.2. CO-induzierte Fragmentierung und Oxidation trägergebundener Metallatom-Aggregate

Die im vorigen Abschnitt erörterte oxidative Fragmentierung trägergebundener Metallcluster veranschaulicht die Neigung von Oberflächen-Hydroxygruppen zu oxidativer Addition an nullwertige Metallzentren. Eine ähnliche oxidative Fragmentierung wurde vorgeschlagen, um die Bildung von $Rh^I(CO)_2$ -Spezies zu erklären, wenn hochdisperses Rh auf Al_2O_3 bei 298 K in Kontakt mit CO gebracht wird^[61]. Die Spaltung kleiner Metallatom-Aggregate durch CO ist in Anbetracht der bekannten Fähigkeit von CO, Metallcluster hoher Nuclearität in Lösung zu spalten^[46], nicht überraschend. CO-induzierte Fragmentierung und Oxidation trägergebundener Re^[49] und Os-Aggregate^[62], die zur Bildung einkerniger Subcarbonyl-Spezies niedriger Wertigkeit führen, wurden ebenfalls vorgeschlagen. Die Annahme von Metallcarbonyl-Zwischenstufen ist unter solchen Umständen einleuchtend und die oben beschriebene metallorganische Oberflächenchemie zeigt, daß diese Zwischenstufen bereitwillig mit Oberflächen-Hydroxygruppen unter Bildung der typischerweise beobachteten sauerstoffgebundenen Metallcarbonyl-Komplexe reagieren können.

Trägergebundenen Rh-Katalysatoren wird in letzter Zeit sehr viel Aufmerksamkeit zuteil; einige sind selektive Katalysatoren für die Bildung sauerstoffhaltiger Produkte bei der $CO + H_2$ -Reaktion^[63]. Die Problematik der Beschaffenheit und Entstehung von Dicarbonyl-Komplexen bei CO-Chemisorption an hochdisperses Rhodium auf Aluminiumoxid hat eine lange Geschichte^[55].

van't Blik et al.^[61] untersuchten eine Reihe von Rh/ Al_2O_3 -Katalysatoren, die durch Imprägnieren von $\gamma-Al_2O_3$ in wäßriger Lösung hergestellt worden waren. Mit Hilfe temperaturprogrammierter Reduktion, EPR- und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie wiesen sie nach, daß bei einer Probe, die 0.57 Gew.-% Rh enthält, durch einstündige

Behandlung mit H_2 bei 593 K mehr als 95% des Rhodiums zu Rh^0 reduziert worden waren. Die trägergebundenen Rh-Aggregate chemisorbierten H_2 bei 298 K bis zu einem Sättigungswert von 1.7 H/Rh; demnach lag das Rhodium hochdispers vor.

Die Rh-Aggregate wurden durch EXAFS-Analyse charakterisiert. Die mittlere Rh-Rh-Koordinationszahl betrug 3.7, was kleine Rh-Einheiten andeutete (bei $Rh_6(CO)_{16}$ z. B. ist die Rh-Rh-Koordinationszahl 4); der mittlere Rh-Rh-Abstand ähnelte dem im festen Metall. Durch Sauerstoff verursachte Rückstreuung wurde beobachtet, wobei die Streuzentren einen mittleren Abstand zu Rh-Atomen von 0.274 nm und eine mittlere Rh-O-Koordinationszahl von 1.9 hatten. Da der Rh-O-Abstand größer als in Rhodiumoxid war und andere experimentelle Hinweise für eine vollständige Reduktion des Rhodiums sprachen, schlugen die Autoren vor, daß sich die Sauerstoff-Streuzentren in der Trägeroberfläche befinden.

Die Wechselwirkung von CO mit diesen höchstdispersen Rhodiumatom-Aggregaten zeigt die Fähigkeit von CO, kleine „nackte“ Cluster von Metallatomen auf Trägern zu fragmentieren. CO-Chemisorptionsmessungen bei 298 K ergaben einen Wert von 1.9 CO/Rh, was an die Bildung einer Dicarboxyl-Spezies denken läßt. Diese Folgerung wird durch einen Vergleich des während der CO-Adsorption beobachteten IR-Spektrums mit dem von Basset et al. für $[Rh(CO)_2\{O-Al\}\{HO-Al\}]$ ^[56] berichteten Spektrum erhärtet. Das Spektrum ähnelte auch den von mehreren Gruppen beschriebenen Spektren von Dicarboxyl-Komplexen, die sich auf Rh/Al_2O_3 bilden und starke, scharfe Banden bei ca. 2095 und 2025 cm^{-1} ergeben^[64].

van't Blik et al.^[61] untersuchten die Dicarboxyl-Oberflächenspezies durch EXAFS-Analyse und Röntgen-Photoelektronenspektroskopie. Die Rh-3d_{5/2}-Bindungsenergie einer Rh/Al_2O_3 -Probe nach Reduktion und in-situ-CO-Behandlung in einer integrierten Reaktionskammer glich der für $[Rh(CO)_2Cl]_2$ gemessenen genau. In dieser Referenzverbindung hat Rhodium die Oxidationsstufe +1. Die Analyse von in-situ-EXAFS-Messungen ergab im Mittel 1.8 CO-Liganden pro Rhodiumatom. Bemerkenswerterweise wurden keine nächsten Rh-Nachbarn beobachtet (zumindest nicht im Bereich „bindender“ Rh-Rh-Abstände). Statt dessen findet man rückstreuende Sauerstoffatome im Abstand von 0.212 nm, was auf eine Oxidation des Rhodiums hinweist. Diese Ergebnisse bestätigen die oxidative Fragmentierung der Metallatom-Aggregate bei CO-Adsorption.

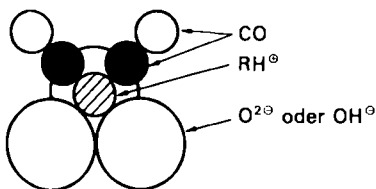


Abb. 17. Struktur eines geminalen Dicarboxyl- Rh^I -Komplexes auf $\gamma-Al_2O_3$, wie sie von van't Blik et al. [61] vorgeschlagen wurde.

Die Struktur, die van't Blik et al. für die Dicarboxyl-Spezies auf Aluminiumoxid vorschlugen, zeigt Abbildung

17. Im Gegensatz zu der von Robbins^[55] und Basset et al.^[56] angenommenen quadratisch-planaren Konfiguration mit 16 Elektronen sollen die Rh^I -Ionen als fünffach koordiniertes 18-Elektronensystem vorliegen und an Sauerstoffzentren dreizähliger Symmetrie auf einer dichtest gepackten Oberflächenschicht aus Oxid-Ionen und Hydroxygruppen gebunden sein. Diese Strukturbeschreibung basiert auf der Beobachtung einer mittleren Rh-O-Koordinationszahl von 3.1 (EXAFS).

Die Wechselwirkung von CO mit kleinen Rh-Aggregaten auf Al_2O_3 wurde über einen breiten Temperaturbereich mit Hilfe der in-situ-IR-Spektroskopie^[65] verfolgt. Bei 77 K zeigen die Spektren nur an Rh-Kristalliten adsorbierte CO-Moleküle an. Oberhalb etwa 100 K wird jedoch die Dicarboxylrhodium(I)-Spezies gebildet. Diese Ergebnisse legen wie erwartet nahe, daß die oxidative Fragmentierung der trägergebundenen Rh-Aggregate eine Aktivierungsbarriere hat.

Robbins^[55] schlug vor, daß die $Rh^I(CO)_2$ -Komplexe nach Fragmentierung der Aggregate in Form von Inseln auf der $\gamma-Al_2O_3$ vorliegen, vergleichbar mit der Bildung von Ensembles bei der oxidativen Fragmentierung trägergebundener Metallcluster. Diese Ansicht wird teilweise durch elektronenmikroskopische Aufnahmen bestätigt, die nach der Behandlung hochdisperser Rh/Al_2O_3 -Katalysatoren mit CO Streuzentren von 0.5–3.0 nm Größe zeigten^[64b, 65a]. Im Gegensatz zu den im vorigen Abschnitt beschriebenen Os-Ensembles sind die $Rh^I(CO)_2$ -Spezies jedoch schwingungsentkoppelt^[66].

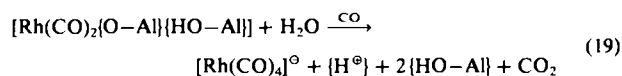
Die Bildung von $Rh^I(CO)_2$ -Spezies bei Behandlung von höchstdispersen Rh-Aggregaten auf Al_2O_3 mit CO läßt sich erklären, wenn man die wohlbekannte Tendenz von CO zur Fragmentierung vielkerniger Rh-Cluster in Lösung und die Möglichkeit der oxidativen Addition von Hydroxygruppen an nullwertige Metallzentren bedenkt. Obwohl der genaue Mechanismus der induzierten Fragmentierung und Oxidation von Rh-Aggregaten auf Al_2O_3 unsicher bleibt, ist die Analogie zur oxidativen Fragmentierung von $Rh_6(CO)_{16}/Al_2O_3$ groß. Die einander ergänzenden Wege, die Basset et al. (die molekulare Metallcarbonyl-Cluster untersuchten) und van't Blik et al. (die sich einem Problem konventioneller Heterogenkatalyse zuwandten) beschritten, beweisen die ausgezeichnete Übereinstimmung zwischen der Oberflächenchemie von konventionell hergestellten Metall-Trägerkatalysatoren und der metallorganischen Oberflächenchemie trägergebundener Metallcarbonyle. Unserer Meinung nach bestätigen diese Arbeiten, daß die bisher scheinbar unvereinbaren Gebiete der metallorganischen Oberflächenchemie und der klassischen Heterogenkatalyse viele Gemeinsamkeiten aufweisen.

4.4. Reduktive Carbonylierung trägergebundener Metall-Ionen

Die oxidative Fragmentierung trägergebundener Metallcluster charakterisiert die metallorganische Oberflächenchemie in Abwesenheit einer stabilisierenden CO-Atmosphäre. Die durch Clusterabbau gebildeten einkernigen Metallkomplexe niedriger Oxidationsstufe können jedoch, besonders auf basischen Metalloxid-Oberflächen, unter

Rückbildung trägergebundener molekularer Cluster reduktiv carbonyliert werden, und manchmal finden dabei einfache, wirkungsvolle Clustersynthesen statt^[45c,67,70]. Die entstehenden molekularen Cluster spiegeln normalerweise nicht die Nuclearität der ursprünglichen Clustervorstufe wider, was eine hohe Beweglichkeit der bei der Oberflächenreaktion auftretenden Zwischenstufen nahelegt. Im allgemeinen scheint der thermodynamisch bevorzugte Cluster gebildet zu werden; die Natur und der Aggregationsgrad der Vorstufenkomplexe scheinen von geringer Bedeutung zu sein. In Übereinstimmung mit dieser Ansicht konnte beobachtet werden, daß durch reduktive Carbonylierung von Oberflächenstrukturen, die bei der Imprägnierung von Magnesiumoxid mit H_2OsCl_6 oder RuCl_3 aus wäßriger Lösung entstanden, oberflächengebundene molekulare Cluster von Os und Ru in hoher Ausbeute gebildet werden^[67]. Zwischen der reduktiven Carbonylierung in basischer Lösung und auf basischen Metalloxid-Oberflächen bestehen deutliche Parallelen. In beiden Fällen geht man davon aus, daß Redoxkondensationen eine zentrale Rolle spielen. Dies sei im folgenden erläutert, wobei der Schwerpunkt auf der Synthese trägergebundener Cluster aus kovalent gebundenen Metallcarbonylen und trägergebundenen Metallhalogeniden liegt.

$\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}/\text{Al}_2\text{O}_3$ kann aus $[\text{Rh}(\text{CO})_2\{\text{O}-\text{Al}\}\{\text{HOAl}\}]$ durch Behandlung mit $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ bei 298 K und Atmosphärendruck zurückgewonnen werden^[56]. Unter optimalen Bedingungen ist die Ausbeute an $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ hoch; der Cluster kann mit Chloroform von der Oberfläche abgespalten werden. Wenn jedoch der CO-Partialdruck kleiner als ca. 20 kPa ist, bilden sich, wie elektronenmikroskopisch beobachtet wurde, große Rh-Kristallite. Daraus schloß man^[56b], daß $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^\ominus$ das in gängigen Lösungsmitteln als starkes Nucleophil wirkt, wahrscheinlich eine Schlüsselrolle als Zwischenstufe bei der reduktiven Carbonylierung spielt. Der komplexe Prozeß, bei dem sich bewegliche, einkernige Carbonylrhodat-Ionen bilden, kann möglicherweise durch nucleophilen Angriff von adsorbiertem H_2O auf $[\text{Rh}(\text{CO})_2\{\text{O}-\text{Al}\}\{\text{HO}-\text{Al}\}]$ eingeleitet werden:



Eine Redoxkondensation unter Bildung von adsorbiertem $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ im Anschluß an einen nucleophilen Angriff von $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^\ominus$ an einem $[\text{Rh}(\text{CO})_2\{\text{O}-\text{Al}\}\{\text{HO}-\text{Al}\}]$ -Komplex scheint plausibel. Diese hypothetischen Schritte sind mit der Knüpfung von Metall-Metall-Bindungen, die durch die Erzeugung von Carbonylkomplexen in verschiedenen Oxidationsstufen eingeleitet werden, verträglich.

Auch über reduktive Carbonylierung von Rh-Ionen in den Hohlräumen großporiger Zeolithe wurde berichtet^[68]. Bei der Behandlung von Rh^{III} -Ionen in hydratisiertem Zeolith Y mit CO/H_2 bei 298 K werden polynucleare Carbonylkomplexe gebildet; bei 523 K und 2 MPa ($\text{CO}:\text{H}_2 = 1:2$) sind molekulare Carbonylrhodium-Cluster in Zeolith Y offenbar stabil.

Unter schärferen Bedingungen wurde von Deeba et al.^[45a] eine ähnliche Chemie an Materialien beobachtet,

die sich von $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$, adsorbiert an MgO (vorbehandelt bei 473 K), ableiten. Die Basizität von in dieser Weise vorbehandeltem MgO ist durch stark adsorbiertes CO_2 (Oberflächencarbonate) stark vermindert. Es wurde angenommen, daß $[(\mu-\text{H})\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\mu-\text{OMg})]$ anfänglich als dominante Oberflächenspezies vorliegt. Wenn der trägergebundene Os_3 -Cluster an Luft gebracht wurde, bildete sich eine einkernige, als $[\text{Os}(\text{CO})_2\{\text{O}-\text{Mg}\}_4]^{2\ominus}$ (Abb. 15) beschriebene Oberflächenspezies (siehe Abschnitt 4.3.1). Bei Verwendung einer Probe, die diese Oberflächenspezies enthielt, als Katalysator für die CO-Hydrierung (573 K, 0.7 MPa, $\text{CO}:\text{H}_2 = 1:4$) bildeten sich, wie das IR-Spektrum des gebrauchten Katalysators beweist, molekulare Carbonylosmium-Cluster, die als $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2\ominus}$ formuliert wurden^[26]. Der Os_{10} -Cluster entstand wahrscheinlich durch reduktive Carbonylierung des ursprünglich vorliegenden Os^{II} -Komplexes. Bei diesem Prozeß dürfte die Basizität der Oberfläche stark zunehmen. Diese Hypothese wird durch die Bildung von $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2\ominus}$ aus $[\text{H}_2\text{Os}(\text{CO})_4]/\text{MgO}$ (Abschnitt 4.2) bestätigt. An MgO, das mit H_2OsCl_6 aus wäßriger Lösung imprägniert und bei 548 K mit CO oder CO/H_2 (100 kPa) behandelt wurde, konnte $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2\ominus}/\text{MgO}$ ebenfalls effizient dargestellt werden^[67]. Diese Reaktionen wurden durch in-situ-IR-Spektroskopie verfolgt. Os^{II} -Subcarbonyle wurden auf MgO als Zwischenstufen beobachtet. Durch Ionenaustausch mit $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NCl}$ in Aceton wurde aus Proben, die 5 h bei 548 K mit CO/H_2 (100 kPa) behandelt wurden, $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]$ isoliert; 60–70% des Osmiums konnten auf diese Weise von der Oberfläche abgelöst werden. Eine Bestätigung für die Oberflächenstruktur erbrachten UV-Spektroskopie und EXAFS-Analyse. Elektronenmikroskopie an mittels Oberflächen synthese hergestellten Proben ergab keinen Hinweis auf Streuzentren von mehr als 1.0 nm Größe^[69]. Die oberflächenvermittelte Synthese von $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2\ominus}$ und die entsprechende Darstellung von $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2\ominus}$ aus RuCl_3 auf MgO ^[67] waren die ersten Synthesen polynuclearer Ru- und Os-Cluster durch reduktive Carbonylierung von Metallsalzen.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß basische Metalloxid-Träger, die stark nucleophile Oberflächen-Hydroxygruppen haben, die Bildung molekularer Metallcarbonyl-Cluster durch reduktive Carbonylierung erleichtern. $[\text{Os}_{10}\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2\ominus}/\text{MgO}$ und $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{16}]^{2\ominus}/\text{MgO}$ werden sogar unter den Bedingungen der katalytischen CO-Hydrierung aus den trägergebundenen Metallen (in niedrigen Ausbeuten) gebildet^[67]; dies läßt vermuten, daß diese Cluster unter solchen extremen Bedingungen die thermodynamisch stabilsten Oberflächenspezies sein könnten. Selbst wenn die oberflächengebundenen molekularen Cluster nicht die stabilsten Oberflächenspezies sind, läßt ihre mutmaßliche Anwesenheit in kleinen Konzentrationen (besonders auf stark basischen Trägern wie Magnesiumoxid) eine unerwartete Rolle derartiger Metallcluster bei der Katalyse von Carbonylierungsreaktionen vermuten. Basset et al.^[56b] schlugen für die Wassergas-Reaktion unter milden Bedingungen einen katalytischen Kreisprozeß (Abb. 18) unter Beteiligung molekularer Carbonylrhodium-Spezies vor. Schlüsselreaktionen des Prozesses, einschließlich der oxidativen Fragmentierung von $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}/\text{Al}_2\text{O}_3$ und seiner Rückbildung durch die reduktive Carbonylierung von $[\text{Rh}(\text{CO})_2\{\text{O}-\text{Al}\}\{\text{HO}-\text{Al}\}]$ wurden nachgewiesen.

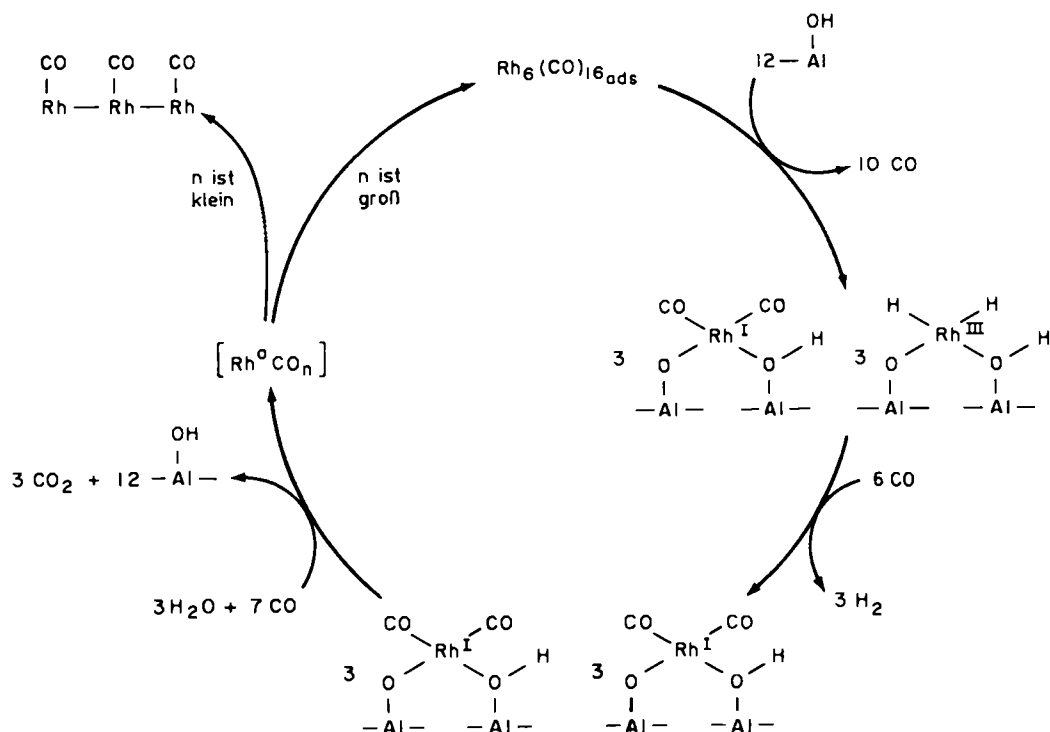


Abb. 18. Katalysezyklus der Wassergas-Reaktion ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + \text{H}_2$), an dem nur molekulare Rhodiumkomplexe auf Al_2O_3 beteiligt sein sollen, sofern ein CO -Partialdruck von 20 kPa aufrecht erhalten wird und sofern das Verhältnis $\text{CO}/\text{H}_2\text{O}$ groß ist [56b].

5. Zusammenfassung und Ausblick

Das Gebiet der „Molekülchemie“ von Übergangsmetallcarbonylen auf Metalloxid-Oberflächen entwickelte sich in den letzten Jahren stürmisch. Sie ähnelt der Chemie von Metallcarbonylen in Lösung und wird durch die Art des Trägers, besonders durch seine Säure-Base-Eigenschaften, stark beeinflusst. Einige Synthesen metallorganischer Verbindungen auf Trägern sind einfacher und effizienter als konventionelle Synthesen in Lösung. Wir erwarten rasch vielfältige Anwendungen der oberflächenvermittelten metallorganischen Synthese^[45c, 67, 70]. Einige metallorganische Spezies auf Oberflächen sind sogar bis ca. 600 K stabil, und für einige wurde katalytische Aktivität nachgewiesen. Das Verständnis dieser Chemie entwickelt sich rasch, nicht zuletzt dank moderner IR- und NMR-Spektroskopie sowie EXAFS-Analyse. Es bietet sich an, die Metallorganische Chemie für die Entwicklung von Materialien mit ungewöhnlichen Oberflächenstrukturen und neuen katalytischen Eigenschaften nutzbar zu machen^[71]. Von diesen Katalysatoren kann man erwarten, daß sie 1. stabile oberflächengebundene Metallkomplexe und Cluster oder 2. einheitlich trägergebundene Metallatom-Aggregate mit der Nuclearität der Clustervorstufen enthalten. Es ist 3. auch möglich, Ensembles von Metall-Ionen auf Oberflächen zu bringen, deren Nuclearität für die Anforderungen besonderer strukturempfindlicher Reaktionen maßgeschneidert ist.

Unsere Arbeiten wurden durch die U. S. National Science Foundation (H. H. L. und B. C. G., Grants CBT-8605699 und INR-8304494) sowie durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft (H. K.) gefördert.

Eingegangen am 12. März,
veränderte Fassung am 10. Dezember 1987 [A 688]

- [1] H. P. Boehm, H. Knözinger in J. R. Anderson, M. Boudart (Hrsg.): *Catalysis - Science and Technology*, Vol. 4, Springer, Berlin 1983, S. 39.
- [2] H. Knözinger in P. Schuster, G. Zundel, C. Sandorfy (Hrsg.): *The Hydrogen Bond*, North Holland, Amsterdam 1976, S. 1263.
- [3] H. Winde, P. Fink, A. Kohler, *Z. Chem.* 17 (1977) 41.
- [4] a) B. A. Morrow, A. Cody, *J. Phys. Chem.* 79 (1975) 761; b) F. Boccuzzi, S. Coluccia, G. Ghiotti, C. Morterra, A. Zecchina, *ibid.* 82 (1978) 1298.
- [5] H. Knözinger, W. Stählin, *Prog. Colloid Polym. Sci.* 67 (1980) 33.
- [6] H. Knözinger, P. Ratnasamy, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 17 (1978) 31.
- [7] H. Knözinger, *Adv. Catal.* 25 (1976) 184.
- [8] K. Tanabe: *Solid Acids and Bases*, Academic Press, London 1969.
- [9] P. O. Scokart, P. G. Rouxhet, *J. Colloid Interface Sci.* 86 (1982) 96.
- [10] H. Jeziorowski, H. Knözinger, W. Meye, H. D. Muller, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 69 (1973) 2744.
- [11] H. Knözinger, B. Stübner, *J. Phys. Chem.* 82 (1978) 1526.
- [12] E. A. Colbourn, W. C. Mackrodt, *Surf. Sci.* 143 (1984) 391.
- [13] P. J. Anderson, R. F. Horlock, J. F. Oliver, *Trans. Faraday Soc.* 61 (1965) 2754.
- [14] E. Garrone, F. S. Stone, *Proc. Int. Congr. Catal.* 8th 3 (1984) 441.
- [15] a) R. Martinez, M. A. Barteau, *Langmuir* 1 (1985) 684; b) R. N. Spitz, J. E. Barton, M. A. Barteau, R. H. Staley, A. W. Sleight, *J. Phys. Chem.* 90 (1986) 4067.
- [16] A. Zecchina, M. G. Lofthouse, F. S. Stone, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 71 (1975) 1476.
- [17] S. Coluccia, A. M. Deane, A. J. Tench, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 74 (1978) 2913.
- [18] a) J. H. Lunsford, J. P. Payne, *J. Chem. Phys.* 44 (1966) 1492; b) A. Zecchina, F. S. Stone, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 74 (1978) 2278; c) R. M. Morris, K. J. Klabunde, *J. Am. Chem. Soc.* 105 (1983) 2633.
- [19] a) J. L. Bilhou, A. Theolier, A. K. Smith, J. M. Basset, *J. Mol. Catal.* 3 (1977/78) 245; b) A. Kazuska, R. F. Howe, *ibid.* 9 (1980) 183; c) 9 (1980) 199.
- [20] C. Tessier-Youngs, F. Correa, D. Ploch, R. L. Burwell, Jr., D. F. Shriver, *Organometallics* 2 (1983) 898.
- [21] R. L. Schneider, R. F. Howe, K. L. Watters, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 4593.
- [22] a) E. Guglielminotti, A. Zecchina, *J. Mol. Catal.* 24 (1984) 331; b) E. Guglielminotti, A. Zecchina, F. Boccuzzi, E. Borello in J. Bourdon (Hrsg.): *Growth and Properties of Metal Clusters*, Elsevier, Amsterdam 1980, S. 165; c) E. Guglielminotti, A. Zecchina, *J. Chim. Phys. Phys. Chim. Biol.* 78 (1981) 891.
- [23] a) F. Hugues, J. M. Basset, Y. Ben Taarit, A. Choplin, M. Primet, D. Rojas, A. K. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* 104 (1982) 7020; b) B. E. Hanson, J. J. Bergmeister III, J. T. Petty, M. C. Connaway, *Inorg. Chem.* 25 (1986) 3089; c) W. Hieber, *Adv. Organomet. Chem.* 8 (1970) 1.
- [24] R. G. Pearson, *Chem. Rev.* 85 (1985) 41.

- [25] a) T. R. Krause, M. E. Davies, J. Lieto, B. C. Gates, *J. Catal.* **94** (1985) 195; b) J. R. Budge, J. P. Scott, B. C. Gates, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 342; c) J. P. Scott, J. R. Budge, A. L. Rheingold, B. C. Gates, *J. Am. Chem. Soc.* **109** (1987) 7736; d) R. Pierantozzi, E. G. Valagene, A. F. Nordquist, P. N. Dyer, *J. Mol. Catal.* **21** (1983) 189.
- [26] H. H. Lamb, B. C. Gates, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 81.
- [27] a) H. H. Lamb, B. C. Gates, unveröffentlicht; b) L. C. Hasselbring, J. Puga, C. Dybowski, B. C. Gates, unveröffentlicht; c) H. H. Lamb, T. R. Krause, B. C. Gates, *Proc. Int. Congr. Catal. 9th*, Calgary 1988, The Chemical Institute of Canada, Ottawa 1988, Vol. 3, S. 1378.
- [28] H. H. Lamb, M. D. Nagle, B. C. Gates, unveröffentlicht.
- [29] P. S. Kirilin, F. A. DeThomas, J. W. Bailey, H. S. Gold, C. Dybowski, B. C. Gates, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 4882.
- [30] B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, G. M. Sheldrick, K. Wong, M. McPartlin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1978**, 673.
- [31] M. Y. Darensbourg, P. Jimenez, J. R. Sackett, J. M. Hanckel, R. L. Kump, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1521.
- [32] a) S. W. Ulmer, P. M. Skarstad, J. M. Burlitch, R. E. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* **95** (1973) 4469; b) G. B. McVicker, *Inorg. Chem.* **14** (1975) 2087.
- [33] R. B. Peterson, J. J. Stezowski, Che'ng Wan, J. M. Burlitch, R. E. Hughes, *J. Am. Chem. Soc.* **93** (1971) 3532.
- [34] W. F. Edgell in M. Szwarc (Hrsg.): *Ions and Ion Pairs in Organic Reactions Vol. 1*, Wiley, New York 1972, S. 153.
- [35] F. Correa, R. Nakamura, R. E. Stimson, R. L. Burwell, Jr., D. F. Shriver, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 5112.
- [36] R. L. Burwell, Jr., *J. Catal.* **86** (1984) 301.
- [37] a) R. Psaro, R. Ugo, G. M. Zanderighi, B. Besson, A. K. Smith, J. M. Basset, *J. Organomet. Chem.* **213** (1981) 215; b) R. Psaro, R. Ugo in B. C. Gates, L. Gucci, H. Knözinger (Hrsg.): *Metal Clusters in Catalysis*, Elsevier, Amsterdam 1986, S. 427.
- [38] L. D'Ornelas, A. Choplin, J. M. Basset, L.-Y. Hsu, S. Shore, *Nouv. J. Chim.* **9** (1985) 155.
- [39] H. Vahrenkamp, *Adv. Organomet. Chem.* **22** (1983) 169.
- [40] J. M. Basset, B. Besson, A. Choplin, F. Hugues, M. Leconte, D. Rojas, A. K. Smith, A. Theolier, Y. Chauvin, D. Commereuc, R. Psaro, R. Ugo, G. M. Zanderighi, *Fundam. Res. Homogeneous Catal.* **4** (1984) 19.
- [41] a) M. Deeba, B. C. Gates, *J. Catal.* **67** (1981) 303; b) H. Knözinger, Y. Zhao, *ibid.* **71** (1981) 337.
- [42] M. Deeba, B. J. Streusand, G. L. Schrader, B. C. Gates, *J. Catal.* **69** (1981) 218.
- [43] a) S. L. Cook, J. Evans, G. S. McNulty, G. N. Greaves, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 7; b) F. B. M. Duivenvoerden, D. C. Koningsberger, Y. S. Uh, B. C. Gates, *J. Am. Chem. Soc.* **108** (1986) 6254; c) V. D. Alexiev, N. Binsted, J. Evans, G. N. Greaves, R. J. Price, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1987**, 395.
- [44] a) H. Knözinger, Y. Zhao, B. Tesche, R. Barth, R. Epstein, B. C. Gates, J. P. Scott, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **72** (1981) 53; b) J. Schwank, L. F. Allard, M. Deeba, B. C. Gates, *J. Catal.* **84** (1983) 27; c) B. Tesche, E. Zeitler, E. A. Delgado, H. Knözinger, *Proc. 40th Meet. Electron Microsc. Soc. Am.*, Washington 1982, S. 658.
- [45] a) M. Deeba, J. P. Scott, R. Barth, B. C. Gates, *J. Catal.* **71** (1981) 373; b) R. Psaro, C. Dossi, R. Ugo, *J. Mol. Catal.* **21** (1983) 331; c) A. S. Fung, P. A. Tooley, M. J. Kelley, B. C. Gates, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1988**, 371.
- [46] P. Chini, G. Longoni, V. G. Albano, *Adv. Organomet. Chem.* **14** (1976) 285.
- [47] a) A. Brenner, R. L. Burwell, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **97** (1975) 2565; b) R. L. Burwell, Jr., A. Brenner in B. Delmon, G. Jannes (Hrsg.): *Catalysis: Heterogeneous and Homogeneous*, 1974, Elsevier, Amsterdam 1975, S. 157; c) A. Brenner, R. L. Burwell, Jr., *J. Catal.* **52** (1978) 353; d) R. G. Bowman, R. L. Burwell, Jr., *ibid.* **63** (1980) 463; e) D. A. Hucul, A. Brenner, *J. Phys. Chem.* **85** (1981) 496.
- [48] A. Brenner in M. Moskovits (Hrsg.): *Metal Clusters*, Wiley, New York 1986, S. 249; zit. Lit.
- [49] P. S. Kirilin, D. C. Koningsberger, B. C. Gates, unveröffentlicht.
- [50] L. Markó, A. Vizi-Orosz in B. C. Gates, L. Gucci, H. Knözinger (Hrsg.): *Metal Clusters in Catalysis*, Elsevier, Amsterdam 1986, S. 89.
- [51] H. H. Lamb, B. C. Gates, unveröffentlicht.
- [52] J. C. Bricker, C. C. Nagel, S. G. Shore, *J. Am. Chem. Soc.* **104** (1982) 1444.
- [53] T. C. Hayward, J. R. Shapley, *Inorg. Chem.* **21** (1982) 3816.
- [54] J. N. Nicholls, D. H. Farrar, P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1982**, 1395.
- [55] J. L. Robbins, *J. Phys. Chem.* **90** (1986) 3381.
- [56] a) A. K. Smith, F. Hugues, A. Theolier, J. M. Basset, R. Ugo, G. M. Zanderighi, J. L. Bilhou, V. Bilhou-Bognol, W. F. Graydon, *Inorg. Chem.* **18** (1979) 3104; b) J. M. Basset, A. Theolier, D. Commereuc, Y. Chauvin, *J. Organomet. Chem.* **279** (1985) 147.
- [57] W. M. Bowser, W. H. Weinberg, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 1453.
- [58] P. S. Kirilin, B. C. Gates, *Nature (London)* **325** (1987) 38.
- [59] G. Collier, D. J. Hunt, S. D. Jackson, R. B. Moyes, I. A. Pickering, P. B. Wells, *J. Catal.* **80** (1983) 154.
- [60] a) M. Boudart, *Adv. Catal.* **20** (1969) 153; b) G. A. Somorjai, J. Carrazza, *Ind. Eng. Chem. Fundam.* **25** (1986) 63.
- [61] H. F. J. van't Blik, J. B. A. D. van Zon, T. Huizinga, J. C. Vis, D. C. Koningsberger, R. Prins, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 3139.
- [62] E. A. Delgado, B. Tesche, H. Knözinger, unveröffentlicht.
- [63] a) M. Ichikawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **51** (1978) 2273; b) J. R. Katzer, A. W. Sleight, P. Gajardo, J. B. Michel, E. F. Gleason, S. McMillan, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **72** (1981) 121; c) F. Solymosi, I. Tombacz, M. Kocsis, *J. Catal.* **75** (1982) 78.
- [64] a) D. J. C. Yates, L. L. Murrell, E. B. Prestidge, *J. Catal.* **57** (1979) 41; b) D. J. C. Yates, L. L. Murrell, E. B. Prestidge in J. Bourdon (Hrsg.): *Growth and Properties of Metal Clusters*, Elsevier, Amsterdam 1980, S. 137; c) R. R. Cavanagh, J. T. Yates, *J. Chem. Phys.* **74** (1981) 4150; d) C. A. Rice, S. D. Worley, C. W. Curtis, J. A. Guin, A. R. Tarrer, *ibid.* **74** (1981) 6487.
- [65] a) M. Primet, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* **74** (1978) 2570; b) M. Zaki, G. Kunzmann, B. C. Gates, H. Knözinger, *J. Phys. Chem.* **91** (1987) 1486.
- [66] J. T. Yates, K. Kolasinski, *J. Chem. Phys.* **79** (1983) 1026.
- [67] H. H. Lamb, T. R. Krause, B. C. Gates, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 821.
- [68] P. Galliezot in M. Moskovits (Hrsg.): *Metal Clusters*, Wiley, New York 1986, S. 219.
- [69] H. H. Lamb, D. C. Koningsberger, B. C. Gates, unveröffentlicht.
- [70] H. H. Lamb, P. A. Tooley, S. A. Fung, J. Puga, T. R. Krause, M. J. Kelley, B. C. Gates, unveröffentlicht.
- [71] Y. Iwasawa, B. C. Gates, unveröffentlicht.