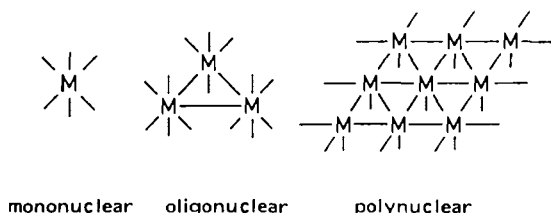


Molekulare Systeme mit perfekter Metallstruktur

Von Georg Süss-Fink*

Auf dem Weg von molekularen Clustern zu metallischen Strukturen ist der Forschergruppe von *Lord Lewis* an der Universität Cambridge ein spektakulärer Schritt gelungen: Sie synthetisierten den dianionischen Übergangsmetallcluster $[\text{Os}_{20}(\text{CO})_{40}]^{2-}$, dessen Metallgerüst einen perfekt tetraedrischen Ausschnitt aus einer kubisch dichtesten Kugelpackung von Metallatomen verkörpert. Dieses anionische Clustermolekül, das als Tetrabutylphosphoniumsalz kristallisiert wurde, besticht durch die Ästhetik seiner molekularen Architektur.

In den vergangenen zwei Jahrzehnten expandierte die Chemie von Übergangsmetallkomplexen, die mehr als ein Metallatom enthalten, sehr rasch. Solche Komplexe werden nach einem Vorschlag von *F. A. Cotton*^[1] als „Cluster“ bezeichnet. Es sind oligonucleare Systeme, die im allgemeinen aus einem durch intermetallische Bindungen zusammengehaltenen Gerüst von Metallatomen und einer Hülle von terminalen oder verbrückenden Liganden bestehen.



Als oligonucleare Spezies besetzen Metallcluster das Niemandsland zwischen mononuclearen Metallkomplexen einerseits und polynuclearen Metalloberflächen andererseits und damit auch zwischen typischen homogenen und typischen heterogenen Katalysatoren. Ausgehend von der auf *P. Chini* zurückgehenden Auffassung^[2], wonach Cluster molekulare Metallstücke mit chemisorbierten Spezies an der Peripherie sind, brachten *J. Lewis* et al.^[3] und *E. L. Muetterties*^[4] die Übergangsmetallcluster in Beziehung zur Katalyse: Zum einen könnten Übergangsmetallcluster als molekulare Modelle für schwer erfassbare heterogene Katalysatoren dienen, zum anderen könnten sie sich selbst als unkonventionelle homogene Katalysatoren eignen. Weiterhin hat der Vorstoß durch die Arbeiten von *G. Schmid*^[5] zu den Superclustern Hoffnungen geweckt, daß sich aus ihnen Metallpartikel von definierter Größe herstellen lassen, was nicht nur für die Chemie, sondern auch für die Physik und die Werkstoffkunde von großem Interesse wäre. Durch diesen Anwendungsbezug hat die Chemie der Übergangsmetallcluster beträchtliche Impulse erfahren. Grundlegende Erkenntnisse über Entstehung und Eigenschaften von Metallkeimen sind von diesem Forschungsgebiet zu erwarten.

Die in den letzten beiden Jahrzehnten nachgewiesenen großen Übergangsmetallcluster mit bis zu 42 Metallatomen weisen eine enorme strukturelle Vielfalt auf, die sich durch

Röntgenbeugung zunehmend erschließen ließ^[6]. Für die besonders großen Cluster mit 55 und mehr Metallatomen erwies sich die Elektronenmikroskopie als aussagekräftig^[5]. Während sich die Strukturen kleiner Metallcluster überwiegend auf der Basis elektronischer Faktoren erklären lassen (d. h. sie entsprechen den Vorhersagen der Edelgasregel oder der Skelettelektronenpaartheorie), wird das Gerüst der großen Metallcluster vornehmlich von geometrischen Faktoren bestimmt, d. h. sie streben eine möglichst dichte Packung der Metallatome an.

Jetzt wurde von der Arbeitsgruppe von *Lord Lewis* ein neuer Metallcluster vorgestellt, der den Übergang von Molekül- zu kompakten Metallstrukturen in eindrucksvoller Weise illustriert: In einer unübersichtlich verlaufenden Vakuumpyrolyse zersetzt sich der Dreikerncluster $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCCH}_3)_2]$ bei 300 °C und 10^{-3} Torr; aus dem Rückstand läßt sich neben anderen niedermolekularen Clustern das Dianion $[\text{Os}_{20}(\text{CO})_{40}]^{2-}$ extrahieren und als Tetrabutylammoniumsalz kristallisieren^[7].

Die Einkristall-Röntgenstrukturanalyse zeigt für das Dianion ein Metallgerüst aus 20 kubisch dichtest gepackten Osmiumatomen in perfekt tetraedrischer Anordnung. Die Symmetrie der Ligandenhülle aus 40 terminalen Carbonylgruppen entspricht der des Metallgerüsts.

Der neue Cluster $[\text{Os}_{20}(\text{CO})_{40}]^{2-}$ ist im Zusammenhang mit dem 1985 von *G. Longoni* et al. beschriebenen Cluster $[\text{HfNi}_{38}\text{Pt}_6(\text{CO})_{48}]^{5-}$ ^[8] zu sehen (Abb. 1): Während der Me-

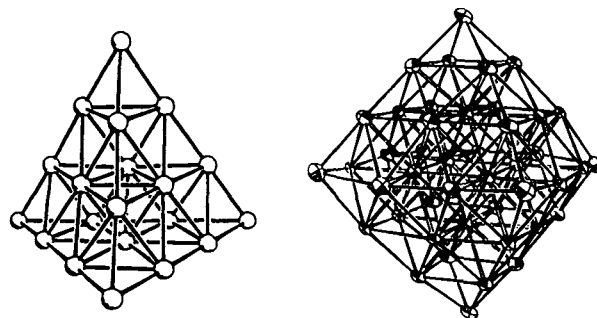


Abb. 1. Tetraedrischer Ausschnitt aus einer kubisch dichtesten Packung (ccp) in $[\text{Os}_{20}(\text{CO})_{40}]^{2-}$ (links) und oktaedrischer Ausschnitt einer ccp in $[\text{HfNi}_{38}\text{Pt}_6(\text{CO})_{48}]^{5-}$ (rechts).

tallverband des letzteren einem oktaedrischen Ausschnitt aus einer kubisch dichtesten Packung von Metallatomen entspricht, ist das Osmiumgerüst des ersteren ein tetraedrischer

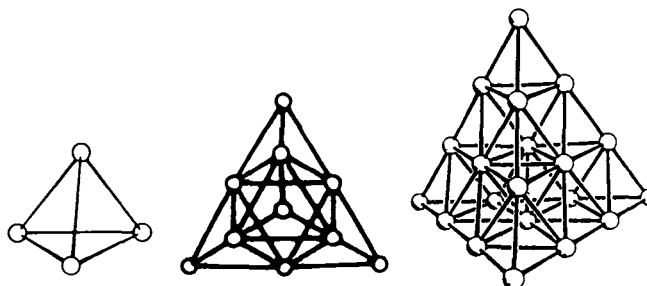


Abb. 2. Graduelles Tetraederwachstum von vier $([\text{H}_2\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]^{2-})$ über zehn $([\text{Os}_{10}(\text{CO})_{24}]^{2-})$ zu zwanzig Metallatomen $([\text{Os}_{20}(\text{CO})_{40}]^{2-})$.

[*] Prof. Dr. G. Süss-Fink

Institut de Chimie, Université de Neuchâtel
Avenue de Bellevaux 51, CH-2000 Neuchâtel (Schweiz)

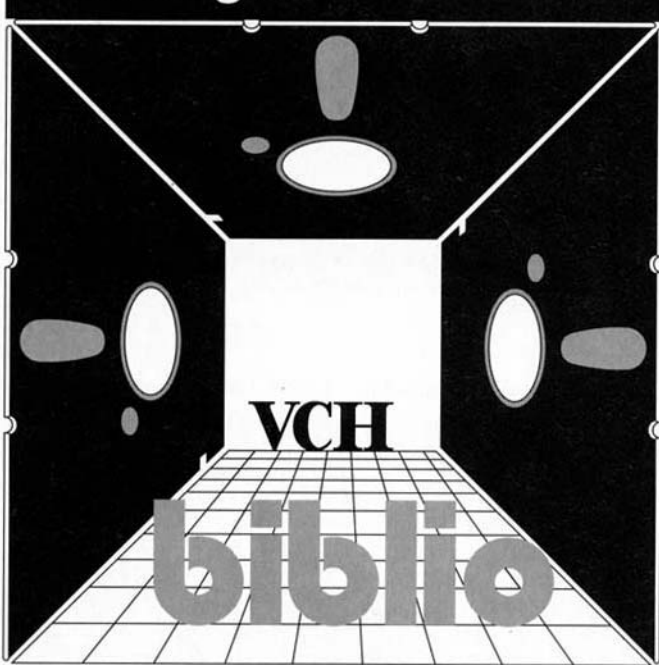
Ausschnitt aus einer solchen Packung. Dabei ist allerdings anzumerken, daß metallisches Osmium in der hexagonal dichtesten Packung kristallisiert, während die Osmiumatome in $[\text{Os}_{20}(\text{CO})_{40}]^{2\ominus}$ kubisch dichtest gepackt sind.

Noch ein anderer Vergleich drängt sich auf: In der Reihe der Metallcluster mit Tetraedersymmetrie waren mit $[\text{H}_2\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]^{2\ominus[9]}$ und $[\text{Os}_4\text{C}(\text{CO})_{24}]^{2\ominus[10]}$ die ersten beiden mit zwei bzw. drei Osmiumatomen auf den Tetraederkanten bekannt. Der neue Cluster $[\text{Os}_{20}(\text{CO})_{40}]^{2\ominus}$ fügt sich mit vier Osmiumatomen auf der Kante des flächenzentrierten Tetraeders zwanglos in diese Serie ein (Abb. 2).

Diese Systematik zeigt, daß ein graduelles Tetraederwachstum auf dem Weg vom molekularen Cluster zur metallischen Struktur möglich ist.

- [1] F. A. Cotton, *Quart. Rev.* 20 (1966) 389.
- [2] P. Chini, *Inorg. Chim. Acta Rev.* 2 (1968) 31.
- [3] B. F. G. Johnson, J. Lewis, *Pure Appl. Chem.* 44 (1975) 43.
- [4] E. L. Muetterties, *Bull. Soc. Chim. Belg.* 84 (1975) 959.
- [5] G. Schmid, *Nachr. Chem. Tech. Lab.* 35 (1987) 249.
- [6] D. M. P. Mingos in D. F. Shriver, H. D. Kaesz, R. D. Adams (Hrsg.): *The Chemistry of Metal Cluster Complexes*, VCH Publishers, New York 1990.
- [7] A. J. Amaroso, L. H. Gade, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, W.-T. Wong, *Angew. Chem.* 103 (1991) 102; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 31 (1991), Nr. 1.
- [8] A. Ceriotti, F. Demartin, G. Longoni, M. Manassero, M. Marchionna, G. Piva, M. Sansoni, *Angew. Chem.* 97 (1985) 708; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 24 (1985) 697.
- [9] B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, G. Süss, *J. Organomet. Chem.* 162 (1978) 179.
- [10] P. F. Jackson, B. F. G. Johnson, J. Lewis, W. J. H. Nelson, M. McPartlin, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* 1982, 2099.

VCH-Register-Bibliothek



Die elektronische Version des Registers können Sie auf allen MS-DOS-fähigen PCs lesen. Sie wird mit dem Recherche-Modul der bewährten Literaturverwaltung VCH-Biblio vertrieben.

Die "Angewandte" elektronisch im Griff

Sie können das Jahresregister der "Angewandten Chemie" jetzt auch auf Disketten im 5 1/4-Zoll- und 3 1/2-Zoll-Format bestellen.

Es sind jährliche up-dates vorgesehen. Ihr Disketten-Register wird immer umfangreicher, ohne daß der Suchaufwand zunimmt.

Preis 1991: DM 34,- plus Versandkosten.
Lieferbar ab Februar 1991.

Richten Sie Ihre Bestellung bitte an:

VCH
Software und Datenbanken
Postfach 101161
D-6940 Weinheim
Telefon 06201/602-271

