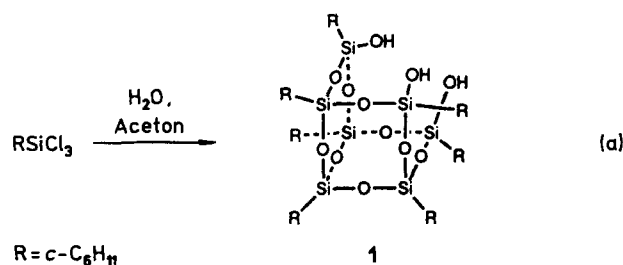


Modellverbindungen für Metalloxide auf SiO₂-Oberflächen

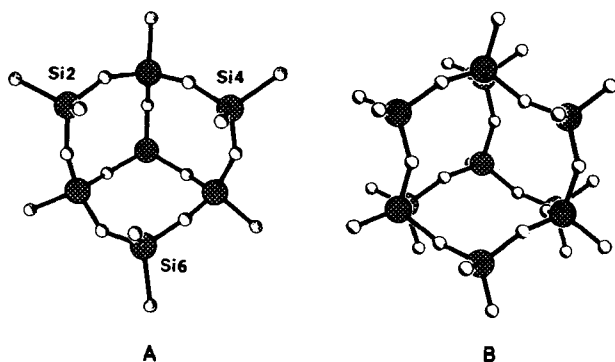
Von Frank T. Edelmann*

Zahlreiche wichtige Prozesse in der petrochemischen Industrie werden durch Metalloxide katalysiert, die auf SiO₂-Trägern fixiert sind^[1]. Hochselektive Katalysatoren dieser Art spielen eine bedeutende Rolle bei der Oxidation von Kohlenwasserstoffen^[2], der oxidativen Kupplung von Methan^[3] sowie der Metathese^[4] und Polymerisation^[5] von Olefinen und Alkinen. Trotz verfeinerter Analysemethoden sind mechanistische Studien und Strukturuntersuchungen an geträgerten Verbindungen immer noch außerordentlich schwierig. Die genaue Beschaffenheit der SiO₂-Oberflächen selbst wird häufig kontrovers diskutiert^[6]. Zahlreiche aktuelle Arbeiten beschäftigen sich daher mit der Synthese und Charakterisierung von Modellverbindungen, mit denen sich spezifische Oberflächenmorphologien von SiO₂-Trägern und deren Wechselwirkungen mit Metalloxiden auf molekularer Ebene modellieren lassen.

Eine Verbindung, die sich weit besser als einfache Silanole wie Me₃SiOH oder Ph₃SiOH zur Modellierung der SiO₂-Oberfläche eignet, ist das Trisilanol **1**, das von Feher et al. hergestellt wurde^[7]. **1** entsteht bei der kinetisch kontrollierten Hydrolyse von Cyclohexyltrichlorsilan [Gl. (a)]. Unter



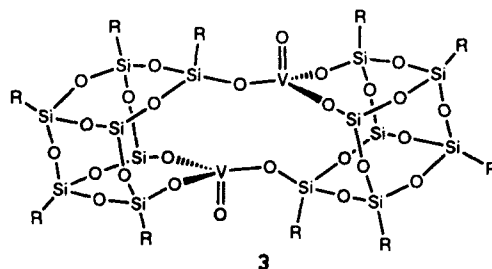
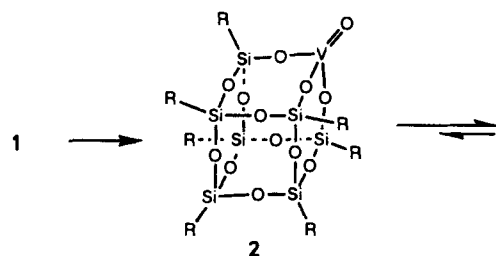
den angegebenen Reaktionsbedingungen benötigt die vollständige Hydrolyse von (*c*-C₆H₁₁)Si(OH)₃ ca. drei Jahre! Präparativ brauchbare Mengen von **1** lassen sich jedoch schon nach wenigen Wochen „ernten“^[7]. Vergleicht man die Molekülstruktur von **1** (Strukturbild A) mit der (111)-Oktaederfläche der Cristobalit-Modifikation von SiO₂ (Strukturbild B)^[8], so tritt eine erstaunliche geometrische Verwandtschaft zutage. Beiden Struktureinheiten gemeinsam ist ein



[*] Dr. F. T. Edelmann
Institut für Anorganische Chemie der Universität
Tammannstraße 4, W-3400 Göttingen

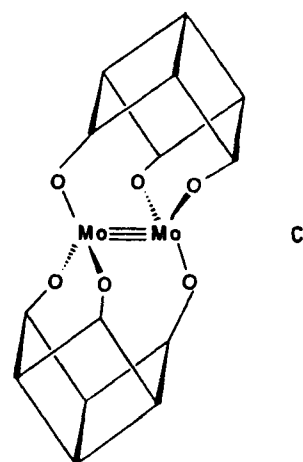
konkaver Silicium-Sauerstoff-Hohlraum, dessen äußerer Rand aus sechs Silicium- und sechs Sauerstoffatomen gebildet wird. Große Ähnlichkeit besteht auch in der Anordnung potentieller O-Donorzentren.

Polyedrische Oligometallasesquisiloxane (POMSS) sind durch Reaktion von **1** mit geeigneten Metallverbindungen zugänglich. **2**, ein typisches POMSS, entsteht z.B. bei der Umsetzung von **1** mit [(*n*PrO)₃VO], [(Me₃SiCH₂)₃VO] oder VOCl₃^[9]. In Lösung liegt ein Monomer/Dimer-Gleichgewicht zwischen **2** und **3** vor [Gl. (b)].

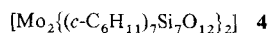


Daß **2** tatsächlich als Modellverbindung für einen Vanadiumhaltigen Heterogenkatalysator anzusehen ist, zeigt seine Fähigkeit, Ethylen und 1,3-Butadien zu polymerisieren. Im Gegensatz dazu ist das vergleichbare Vanadiumsilanolat [(Ph₃SiO)₃VO] unter identischen Reaktionsbedingungen inaktiv!

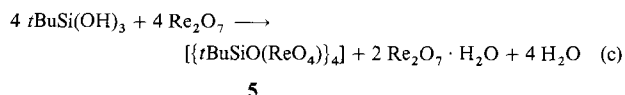
Aus der Fülle weiterer Ergebnisse seien hier nur einige wenige herausgegriffen. Ausschnitte aus Zeolith-Strukturen lassen sich ebenfalls mit **1** modellieren^[10] und auch für die Silanisierung von Kieselgel ist **1** die ideale Modellverbin-



dung^[11]. $[\text{Mo}_2(\text{OtBu})_6]$ reagiert mit zwei Äquivalenten **1** ohne Mitwirkung einer Lewis-Base unter Abspaltung aller *OtBu*-Liganden und Bildung des Zweikernkomplexes **4**, dessen zentrales Mo-Si-Gerüst in Formel **C** gezeigt ist. In **4** ist eine intakte $\text{Mo}\equiv\text{Mo}$ -Einheit an die beiden SiO-Liganden fixiert^[12].



Formal handelt es sich bei Feher's Trisilanol **1** um ein heptameres Kondensationsprodukt von $(c\text{-C}_6\text{H}_{11})\text{Si}(\text{OH})_3$. Die direkte Synthese einer Modellverbindung für Metalloxide auf SiO_2 -Oberflächen aus einem stabilen Silantriol wurde erstmals von Roesky et al. beschrieben^[13]. Das kondensationsstabile $t\text{BuSi}(\text{OH})_3$ kann durch kontrollierte Hydrolyse von $t\text{BuSiCl}_3$ in Gegenwart von Anilin in 94 % Ausbeute gewonnen werden. Im Kristall liegen gewellte Schichten vor, in denen die Silantriol-Einheiten über Wasserstoffbrücken miteinander verbunden sind. $t\text{BuSi}(\text{OH})_3$ reagiert mit Re_2O_7 im Molverhältnis 1:1 unter Kondensation und Substitution zum vierkernigen Rheniumsilanolat **5** [Gl. (c)], dessen Struktur in Abbildung 1 gezeigt ist.



5 ist die erste definierte und strukturell charakterisierte Übergangsmetall-haltige Siloxan, das ausgehend von einem

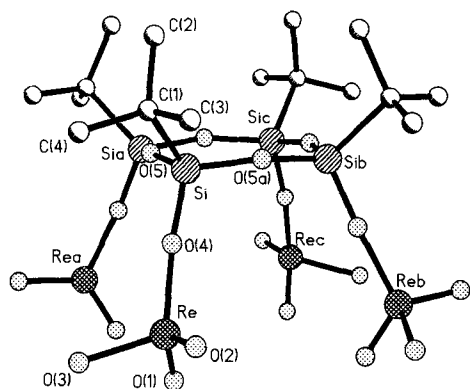


Abb. 1. Struktur von **5** im Kristall.

Silantriol synthetisiert werden konnte. Diese Synthese zeigt damit einen neuen Weg zu löslichen, metallhaltigen Silikaten auf.

Auch bei der kleinsten „Modellverbindung“ handelt es sich um ein echtes Highlight. Bis vor kurzem waren Metallkomplexe mit SiO als Liganden gänzlich unbekannt^[14]. Selbst bei Matrixstudien ließen sich Komplexe des Typs $[\text{M}(\text{SiO})\text{L}_n]$ nicht nachweisen, geschweige denn isolieren^[15]. Ein bedeutender Schritt in Richtung auf Si-analoge Metallcarbonyle gelang jetzt Schnöckel et al. mit dem IR-spektroskopischen Nachweis von $[\text{PdSiO}]$ **6**^[16]. Dieser Komplex entsteht, wenn man SiO und Palladiumatome gemeinsam auf einer heliumgekühlten Kupferfläche abscheidet. Aus den spektroskopischen Daten läßt sich für **6** eine lineare, Si-verbrückte Struktur ableiten. Die Absorptionsbande der SiO-Valenzschwingung erscheint bei 1246.3 cm^{-1} . Insgesamt zeigen die experimentellen und theoretischen Befunde, daß die Bindungsverhältnisse in **6** mit denen in $[\text{PdCO}]$ verglichen werden können, d.h. daß auch im SiO-Liganden die σ -Donorbindung durch π -Acceptoranteile verstärkt wird.

- [1] Y. I. Yermakov, B. N. Kuznetsov, V. A. Zakharov, *Catalysis by Supported Complexes*, Elsevier, New York, 1981; b) *New Horizons in Catalysis* (Hrsg.: T. Setyama, K. Tanabe), Elsevier, New York, 1980; c) F. R. Hartley, *Supported Metal Complexes*, Reidel, Boston, 1985; d) *Tailored Metal Catalysis* (Hrsg.: Y. Iwasawa), Reidel, Boston, 1986.
- [2] G. I. Golodets, *Heterogeneous Catalytic Reactions Involving Molecular Oxygen*, Elsevier, New York, 1983.
- [3] a) J. A. Sofranko, J. J. Leonhard, C. A. Jones, *J. Catal.* **1987**, 103, 302; b) C. A. Jones, J. J. Leonhard, J. A. Sofranko, *ibid.* **1987**, 103, 311; c) K. J. Zhen, M. M. Khan, C. H. Mak, K. B. Lewis, G. A. Somorjai, *ibid.* **1985**, 94, 501; d) M. M. Khan, G. A. Somorjai, *ibid.* **1985**, 91, 263.
- [4] a) V. Dragutan, A. T. Balkaban, M. Dimonie, *Olefin Metathesis and Ring Opening Polymerizations of Cycloolefins*, Academic Press, New York, 1986; b) K. J. Ivin, *Olefin Metathesis*, Academic Press, New York, 1986.
- [5] a) H. Sinn, W. Kaminsky, *Adv. Organomet. Chem.* **1980**, 18, 99; b) M. P. McDaniel, *Adv. Catal.* **1985**, 33, 47.
- [6] *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, (Hrsg.: M. Grayson, D. Eckroth), 2. Aufl., Wiley, New York, 1978, S. 397–400, zit. Lit.
- [7] F. J. Feher, D. A. Newman, J. F. Walzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1741.
- [8] K. Kihara, *Z. Kristallogr.* **1978**, 148, 237.
- [9] F. J. Feher, J. F. Walzer, R. L. Blanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 3618.
- [10] J. J. Feher, K. J. Weller, *Organometallics* **1990**, 9, 2638.
- [11] F. Feher, D. A. Newman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 1931.
- [12] T. A. Budzichowski, S. T. Chacon, M. H. Chisholm, F. J. Feher, W. Streib, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 688.
- [13] N. Winkhofer, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, W. T. Robinson, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, Nr. 5.
- [14] H. Werner, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 1077.
- [15] a) J. S. Anderson, J. S. Ogden, *J. Chem. Phys.* **1969**, 51, 4189; b) M. Auwärter, *Angew. Chem.* **1975**, 87, 227; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, 14, 207.
- [16] T. Mehner, R. Köppe, H. Schnöckel, *Angew. Chem.* **1992**, 104, 653; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, 31, Nr. 5.