

Abb. 1. Molekülstruktur von **2** (Ellipsoide mit 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit). Der Komplex hat die Eigensymmetrie $\bar{1}-C_i$. Eine höhere Koordinationszahl der Ni-Atome als vier kann ausgeschlossen werden, da sich folgende kürzeste Abstände zu Atomen benachbarter Moleküle errechnen: Ni-H 509, Ni-C 586 pm. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] mit Standardabweichungen in Klammern: Ni-N 190.3(2), Ni-O 210.3(2), P-O 151.7(2), P-N 160.4(2), P-C41 184.9(3), P-C51 185.5(3), N-C1 148.0(3); N-Ni-O 74.2(1), Ni-N-P 94.5(1), N-P-O 101.7(1), P-O-Ni 89.6(1), Ni-N-C1 131.4(2), P-N-C1 134.0(2)[5].

bei **2**, vermutlich als Folge des Austauschs von S durch O, nicht mehr der Fall. Dementsprechend finden sich im Elektronenspektrum von **2** Absorptionsbanden bei Energien, die mit denen der tetraedrischen Komplexe **1** vergleichbar sind. Eine Zuordnung der Koordinationsgeometrie auf der Basis magnetischer und spektroskopischer Kriterien allein ist also im Falle von **2** nicht möglich.

Ob die planare Struktur von **2** auch in Lösung beibehalten wird, ist noch unbestimmt. Magnetisch verhält sich der Komplex zwar in beiden Phasen weitgehend gleich, jedoch unterscheiden sich, wie erwähnt, die Elektronenspektren von festem und gelöstem **2**.

Experimentelles

Magnetische Messungen erfolgten nach Faraday (Festsubstanz) und nach Evans (Lösung) [6]. ^{31}P -NMR-Spektroskopie: Bruker AM 200 (81.026 MHz, CD_2Cl_2 , 293 K, 85proz. H_3PO_4).

2: 92 mmol $t\text{Bu}_2\text{P}(\text{O})\text{NH}i\text{Pr}$ (farblose Nadeln aus Toluol, $F_p = 194^\circ\text{C}$, $\delta(^3\text{P}) = 57$ (Toluol), hergestellt aus $t\text{Bu}_2\text{PNHiPr}$ [7] und 30proz. H_2O_2 in Toluol unter Anlehnung an Lit. [8]) werden in 20 mL THF mit 92 mmol *n*-Butyllithium (1.6 molare Lösung in Hexan) versetzt, und es wird 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Dieses Reaktionsgemisch wird langsam zu 46 mmol $[\text{NiCl}_2(\text{PPh}_3)_2]$ getropft. Danach röhrt man die entstandene klare Lösung weitere 2 h und entfernt anschließend bei Raumtemperatur die Lösungsmittel im Vakuum. Nach Aufnehmen des Rückstands in wenig Toluol zentrifugiert man die Suspension und beläßt die erhaltene klare Lösung einige Zeit im Kühlschrank. Hierbei scheidet sich **2** in olivgrünen hydrolyseempfindlichen Kristallen ab, die sich bis ca. 270°C nicht merklich verändern. Ausbeute ca. 45%. $\text{C}_{22}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{NiO}_2\text{P}_2$ ($M_r = 495.3$), korrekte Elementaranalyse, Molekülmasse (kryoskopisch in Benzol): 503 (0.207 molal), 507 (0.092 molal); ^1H -NMR (200 MHz, CD_2Cl_2 , 293 K, TMS): $\delta_{\text{PCCH}} = 0.5$, $\delta_{\text{PNCH}} = 199$, $\delta_{\text{NCII}} = 14.7$. Wegen der starken Verbreiterung der Signale wird keine Feinstruktur beobachtet.

Eingegangen am 21. November 1991 [Z 5033]

[1] a) W. Peters, M. Fuchs, H. Sicius, W. Kuchen, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 217–218; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 231–233; b) M. Fuchs, W. Kuchen, W. Peters, *Chem. Ber.* **1986**, 119, 1569–1580; c) A. Deeg, W. Kuchen, D. Langsch, D. Mootz, W. Peters, H. Wunderlich, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 606, 119–132; d) D. Langsch, Dissertation, Universität Düsseldorf, 1989.

[2] Die Einkristalltransmissionsspektren wurden von Herrn Dipl.-Chem. H. J. Mink, Institut für Theoretische Chemie der Universität Düsseldorf (Direktor Prof. Dr. H.-H. Schmidtke), mit einem IFS-113v-Spektrometer der Fa. Bruker aufgenommen. Beiden Herren gilt unser Dank.

[3] $\text{C}_{22}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_2\text{P}_2\text{Ni}$ ($M_r = 495.3$): Raumgruppe $P2_1/n$ (vollreduzierte Zelle, Ursprungswahl 2), $a = 901.1(1)$, $b = 1507.0(2)$, $c = 1062.2(1)$ pm, $\beta = 97.42$ (1) $^\circ$, $V = 1.4303(3)$ nm 3 , $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.15$ mg mm $^{-3}$, $\mu = 0.81$ mm $^{-1}$.

Kristallgröße $0.4 \times 0.45 \times 0.45$ mm 3 , Syntex/Siemens-Vierkreisdiffraktometer $P2_1/P3$, 4568 Reflexe ($4 < 2\theta < 60^\circ$, MoK_α , $\lambda = 71.073$ pm, Graphit-Monochromator, ω : 2θ -Scan, von 4185 symmetrieeunabhängigen Reflexen 2675 beobachtet ($F > 3\sigma_F$). Lösung und Verfeinerung: SHELXTL-Plus, $w^{-1} = \sigma_F^2 + 0.0009 F^2$, 133 Parameter, $R = 0.049$, $R_w = 0.060$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55891, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [4] **2** bildet Kristalle mit Kantenlängen von ca. 0.4 mm bis ca. 2 mm, wobei die kleineren zur Kristallstrukturbestimmung und die größeren zu den magnetischen und spektroskopischen Messungen ausgewählt wurden. Um Inhomogenitäten des Materials auszuschließen, wurden an Spaltstücken eines großen Kristalls die kristallographischen Daten und das Einkristalltransmissionsspektrum nochmals bestimmt. Hier bestätigte sich der Verbund von *trans*-planarem Chromophor und der Absorptionsbande bei 7300 cm^{-1} .
- [5] Der Ni-N-P-O-Vierring ist innerhalb von ± 0.5 pm planar, die Bindungswinkel am N ($94.5(1)^\circ$), P ($101.7(1)^\circ$) und Ni ($74.2(1)^\circ$) sind signifikant kleiner als in **1c** ($100.5(1)$, $102.1(1)$ und $80.7(1)^\circ$), nur der Winkel am O ist hier mit $89.6(1)^\circ$ deutlich größer als der entsprechende Winkel am S in **1c** mit $76.6(1)^\circ$. Der Abstand Ni-N ist mit $190.3(2)$ pm in **2** unerwartet kurz im Vergleich mit dem in **1c** ($194.7(1)$ [pm]).
- [6] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003–2005.
- [7] W. Kuchen, D. Langsch, W. Peters, *Phosphorus, Sulfur Silicon* **1990**, 54, 55–61.
- [8] W. McFarlane, B. Wrackmeyer, *J. Chem. Soc. Dalton* **1976**, 2351–2355.
- [9] Anmerkung bei der Korrektur (27. März 1992): Eine Röntgenstrukturanalyse hat inzwischen für den zu **2** thioanalogen Komplex Bis(*P,P*-di-*tert*-butylthiophosphinsäure-*N*-isopropylamidato-*N,S*)nickel(II) eine verzerrt tetraedrische Struktur ergeben.

Nachweis der katalytischen Aktivität eines nackten Metallclusters in der Gasphase**

Von Patrick Schnabel, Konrad G. Weil und Manfred P. Irion*

Nackte Metallcluster in der Gasphase sind im allgemeinen koordinativ stark ungesättigt. Sie eignen sich nicht nur als Modellsubstanzen für die heterogene Katalyse, sondern sollten selbst höchst selektive und effektive Katalysatoren sein. Daher wird die Erforschung ihres chemischen Verhaltens oft mit der Suche nach solchen neuen Katalysatoren begründet. Trotz zahlloser Anstrengungen^[1, 2] wurde unseres Wissens bisher jedoch noch keine durch einen Gasphasen-Metallcluster katalysierte Synthese entdeckt^[3].

Vor kurzem hatten wir beobachtet, daß von einer Verteilung von Eisencluster-Ionen Fe_n^+ ($n = 2$ –13), die in der ICR-Zelle eines Fourier-Transform-Ionencyclotronresonanz-(FT-ICR)-Massenspektrometers^[4] gespeichert und in dieser Zeit dem Reaktivgas NH_3 bei ca. 10^{-7} mbar ausgesetzt wurden, nur Fe_4^+ unter Dehydrierung von Ammoniak zu den Zwischenprodukten $[\text{Fe}_4(\text{NH})]^+$ und $[\text{Fe}_4(\text{NH})_2]^+$ abreagierte^[8]. Bei der Ammoniaksynthese wird die Bildung intermediärer Verbindungen von (NH) mit den Eisenatomen auf der Oberfläche des Festkörperkatalysators postuliert^[9], die den von uns beobachteten Ionen ähnlich sind. Trotzdem konnte auch diese Reaktion nicht als Beispiel einer Gasphasenkatalyse durch einen nackten Metallcluster gelten.

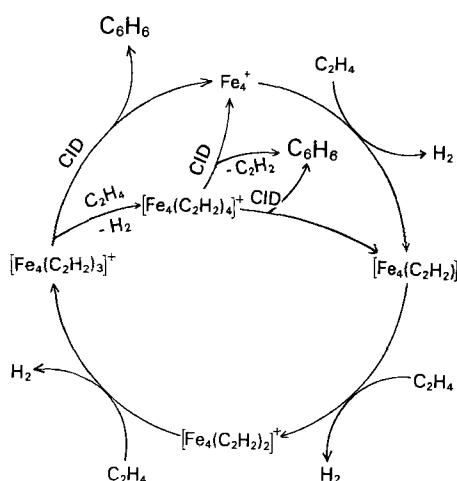
Erstmals haben sich nun klare Hinweise auf eine solche katalytische Aktivität ergeben^[10]. Werden in einer ICR-Zelle Fe_n^+ -Ionen gespeichert, daraus Fe_4^+ -Ionen durch Hochfrequenz(HF)-Ejektionspulse isoliert^[11] und den Kohlenwasserstoffen Ethen oder Cyclopropan (bei ca. 10^{-7} mbar)

[*] Dr. M. P. Irion, Dipl.-Ing. P. Schnabel, Prof. Dr. K. G. Weil
Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule
Petersestraße 20, W-6100 Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie und der Röhm-Stiftung gefördert. Sie ist Teil der Dissertation von P. Schnabel (Darmstadt, D17).

ausgesetzt, finden Dehydrierungsreaktionen statt, die im Fall von Ethen zu einem Komplex aus Fe_4^+ und bis zu vier Acetylenliganden führen. Stoßinduzierte Dissoziation (CID, collision-induced dissociation) mit Xenon als Stoßgas führt bei Addukten mit weniger als drei Acetylenliganden nur zur Carbidbildung, bei Addukten, deren Liganden mindestens die Stöchiometrie von C_6H_6 aufweisen, jedoch zur gleichzeitigen Abspaltung aller C- und H-Atome schon ab einer Schwerpunktsstoßenergie^[12] von ca. 3.2 eV^[10a]. Diese Beobachtung sowie das kinetische Verhalten der Addukte^[10b] legen den Schluß nahe, daß beim CID-Prozeß neutrales Benzol frei wird. (Die Aussage läßt sich zwar nicht direkt aus dem Experiment ableiten, aber aufgrund der Stabilität sind andere C_6H_6 -Isomere eher unwahrscheinlich.) Zurück bleibt das nackte Fe_4^+ -Ion, das im Prinzip für einen neuen Cyclus zur Verfügung steht.

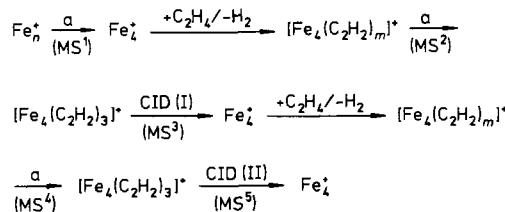
In analoger Vorgehensweise hatten 1981 erstmals Kappes und Staley derartige Katalysezyklen in der Gasphase mit dem simplen Metall-Ion Fe^+ nachgewiesen, wobei N_2O die Kohlenwasserstoffe C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , C_3H_4 , C_3H_6 , C_3H_8 oder sogar CO oxidierte^[13]. Die Ethan-Oxidation haben Schwarz et al. kürzlich ebenfalls mit FT-ICR im Detail untersucht^[14]. Die Reaktion von $[\text{Fe}(\text{CO})_n]^+$ mit C_2H_2 ergab analog unseren Ergebnissen die Addukt-Ionen $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)_m]^+$ ($m = 1-4$). Neutralisations-Reionisations-Massenspektrometrie (NRMS) von $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_2)_3]^+$ zeigte eine partielle Cyclotrimerisierung der Liganden zu C_6H_6 an, wobei auch hier die Addition des dritten C_2H_2 -Liganden bedeutend leichter erfolgte als die der vorigen; CID bewirkte aller Wahrscheinlichkeit nach die Abspaltung neutralen Benzols^[15]. Aus unseren Befunden hatten wir abgeleitet, daß das Metallcluster-Ion Fe_4^+ die Bildung von Benzol aus Ethen katalysiert (Schema 1). Ein klarer Beweis dieser Behauptung stand bisher noch aus.



Schema 1. Katalytischer Cyclus des Metallcluster-Ions Fe_4^+ für die Synthese von Benzol aus Ethen.

Durch eine Optimierung der experimentellen Bedingungen des Ionentransfers zur ICR-Zelle^[4] gelang es, die Intensitäten der dort gespeicherten und nachgewiesenen Ionen derart zu erhöhen, daß mit ihnen mehrere aufeinanderfolgende Reaktionsschritte durchgeführt werden konnten. Um zweifelsfrei nachzuweisen, daß dieselben Fe_4^+ -Ionen zweimal nacheinander die Synthese von Benzol induzieren, war es erforderlich, das in Schema 2 dargestellte MS⁵-Experiment durchzuführen^[16].

Abbildung 1 zeigt das FT-Massenspektrum der zerstäubten und gekühlten Fe_n^+ -Cluster-Ionen im



Schema 2. Komplexes (MS)⁵-Experiment zum Nachweis der Reproduktion des Katalysators Fe_4^+ bei der Reaktion mit Ethen. a = Isolierung; $m = 1-3$.

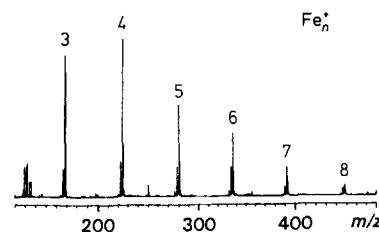


Abbildung 1. FT-Massenspektrum der in der ICR-Zelle gespeicherten/gekühlten Fe_n^+ -Cluster-Ionen im Größenbereich $n = 3-8$.

Größenbereich $n = 3-8$. In Abbildung 2a ist dann das Signal der daraus isolierten Fe_4^+ -Ionen zu sehen. Durch deren Reaktion mit zugesetztem Ethen entsteht das Spektrum der Addukt-Ionen $[\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{H}_2)_m]^+$ ($m = 1-3$; Abb. 2b). Im nächsten Schritt, den Abbildung 2c verdeutlicht, wird das Ion $[\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{H}_2)_3]^+$ selektiert und danach mit einem HF-Puls bei seiner Resonanzfrequenz auf eine Translationsenergie von ca. 36.3 eV angeregt. Die Primär-Ionenquelle gibt an das

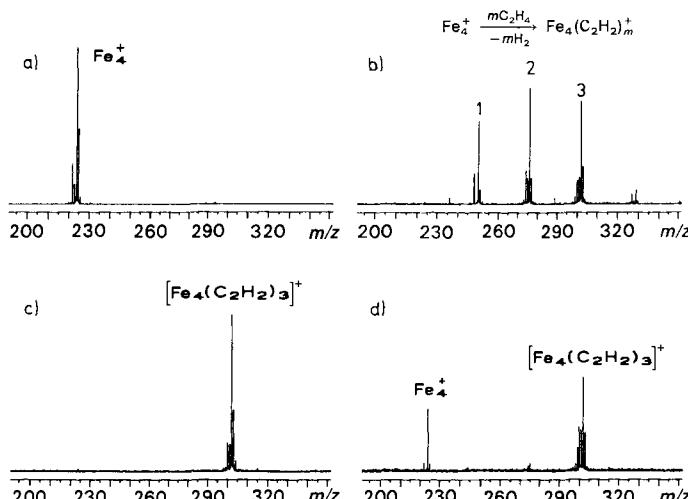


Abbildung 2. a) Signal der isolierten Fe_4^+ -Cluster-Ionen (I. Generation). b) FT-Massenspektrum der Addukt-Ionen $[\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{H}_2)_m]^+$ ($m = 1-3$) nach der Reaktion $\text{Fe}_4^+ + m\text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow [\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{H}_2)_m]^+ + m\text{H}_2$ (I. Generation; die Signalintensitäten wurden um den Faktor 2.0 erhöht). c) Signal der isolierten Addukt-Cluster-Ionen $[\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{H}_2)_3]^+$ (I. Generation; die Signalintensitäten wurden um den Faktor 1.5 erhöht). d) FT-Massenspektrum der Mutter- und Fragment-Ionen nach CID von $[\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{H}_2)_3]^+$, I. Generation mit Xenon als Stoßgas ($p \approx 10^{-7}$ mbar; $E_{\text{cm}} \approx 11$ eV).

Vakuum bis zu einem Druck von ca. 10^{-7} mbar ständig Xenon als Hintergrund ab, was zu vermehrten Stößen der auf einen größeren Bahnradius angeregten Ionen und damit zu deren Dissoziation führt ($E_{\text{cm}} \approx 11$ eV [12]). Schließlich zeigt Abbildung 2d die Signale des übriggebliebenen Mutter-Ions und des neuen Fragment-Ions Fe_4^+ . Der gesamte Reaktionzyklus wiederholt sich noch einmal in analoger Weise in Abbildung 3. (Obwohl mit jedem Schritt die beobachtete Intensität zwangsläufig abnimmt, beträgt sie in diesem

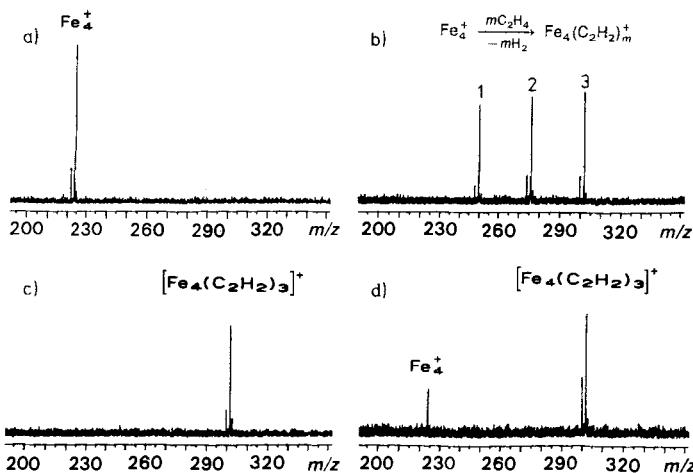


Abb. 3. a) Signal der isolierten Fe_4^+ -Cluster-Ionen (II. Generation; die Signalintensitäten wurden um den Faktor 2.5 erhöht). b) FT-Massenspektrum der Addukt-Ionen $[\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{H}_2)_m]^+$ ($m = 1-3$) nach der Reaktion von Fe_4^+ mit C_2H_4 wie in Abbildung 2b (II. Generation; die Signalintensitäten wurden um den Faktor 2.0 erhöht). c) Signal der isolierten Addukt-Cluster-Ionen $[\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{H}_2)_3]^+$ (II. Generation). d) FT-Massenspektrum der Mutter- und Fragment-Ionen nach CID von $[\text{Fe}_4(\text{C}_2\text{H}_2)_3]^+$, II. Generation mit Xenon als Stoßgas ($p \approx 10^{-7}$ mbar; $E_{\text{cm}} \approx 11$ eV).

Experiment selbst zum Schluß noch das drei- bis vierfache des Rauschens.)

Die ursprünglich erzeugten Fe_4^+ -Ionen haben also insgesamt zweimal denselben Reaktionszyklus durchlaufen. Damit wurde demonstriert, daß ein nackter Metallcluster in der Gasphase die Funktion eines katalytischen Zentrums übernehmen und mehrmals nacheinander aus kleineren Einheiten ein größeres Molekül aufbauen kann.

Eingegangen am 11. Dezember 1991 [Z 5067]

CAS-Registry-Nummern:

Fe_4^+ , 73145-65-0; Fe^0 , 7439-89-6; C_2H_4 , 74-85-1; C_2H_2 , 74-86-2; C_6H_6 , 71-43-2.

- [1] *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*, 2343–2551 (Berichtsheft 25. Faraday-Symposium: „Large Gas Phase Clusters“), daraus besonders: A. Kaldor, D. M. Cox, Seiten 2459–2463.
- [2] *Z. Phys. D* **1991**, *19*, 20 (Berichtsheft ISSPIC-5).
- [3] A. Kaldor, D. M. Cox, M. R. Zakin, *Adv. Chem. Phys.* **1988**, *70*, 220.
- [4] Das verwendete FT-ICR-Massenspektrometer ist selbstgebaut mit einer kubischen ICR-Zelle der Kantenlänge 80 mm im homogenen Feld eines Oxford-Instruments-7.05 T-supraleitenden Magneten und einem Spectrospin-Datensystem, das über einen Aspect-3000-Rechner die Zelle mit Pulsen versorgt, das transiente Signal erfäßt und Fourier-transformiert [5]. Die Metallcluster-Ionen werden durch Beschuß der entsprechenden Metallfolie in einer externen Kammer mit 20 keV Xe^+ -Ionen aus einer Duoplasmatron-Ionenkanone erzeugt [6] und durch eine Ionenoptik in die differentiell gepumpte ICR-Zelle injiziert. Ein Gitter vor der Zelle bremst die externen Ionen elektrostatisch ab und steuert ihren dortigen Einlauf. Über ein selbstgebautes piezoelektrisches Ventil in 8 cm Abstand wird Neon bis zu ca. 10^{-4} mbar zugepumpt, das durch Stöße die gespeicherten Ionen einfängt und auf annähernd Raumtemperatur kühl [7]. Um mit den so thermalisierten Ionen chemische Reaktionen zu initiieren, können Gase über kontinuierlich einstellbare Dosierventile oder über ein zweites gepumptes Ventil eingelassen werden. Während in früheren Experimenten meist die erstere Möglichkeit angewandt worden ist [8, 10], wurde das Ethen im vorliegenden Fall gepumpt zugegeben.
- [5] Genauere Einzelheiten in a) M. P. Irion, A. Selinger, *Z. Phys. Chem.* **1989**, *161*, 233; b) M. P. Irion, A. Selinger, R. Wendel, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1990**, *96*, 27; c) A. Selinger, P. Schnabel, W. Wiese, M. P. Irion, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1278.
- [6] Siehe beispielsweise a) F. M. Devienne, J.-C. Roustan, *Org. Mass Spectrom.* **1982**, *17*, 173; b) I. Katakuse, T. Ichihara, Y. Fujita, T. Matsuo, T. Sakurai, H. Matsuda, *Int. J. Mass. Spectrom. Ion Processes* **1985**, *67*, 229.
- [7] P. Schnabel, M. P. Irion, K. G. Weil, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 197.
- [8] a) M. P. Irion, A. Selinger, P. Schnabel, *Z. Phys. D* **1991**, *19*, 393; b) M. P. Irion, P. Schnabel, A. Selinger, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 1291; c) M. P. Irion, P. Schnabel, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 10596.
- [9] G. Ertl in *Catalysis Science and Technology, Band 4* (Hrsg.: J. R. Anderson, M. Boudart), Springer, Berlin, **1983**, S. 257–282.

[10] a) P. Schnabel, M. P. Irion, K. G. Weil, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 9688; b) *Chem. Phys. Lett.* **1992**, *190*, 255.

[11] Eine Ionensorte eines bestimmten Masse/Ladungsverhältnisses wird in der ICR-Zelle von Ionen anderer Massen isoliert, indem mit einem Hochfrequenz(HF)-„Ejektionspuls“ die Ionen unerwünschter Sorte gezielt angezeigt und damit aus der Zelle eliminiert werden. Eine besondere Variante dieser Technik ist „FERETS“ (R. A. Forbes, F. A. Lauken, J. Wronka, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1988**, *83*, 23).

[12] Die Schwerpunktsenergie (center-of-mass energy, E_{cm}) definiert die maximale Energie, die beim Stoß eines Moleküls M mit einem Ion I übertragen wird. Sie ergibt sich über die Massen m_i nach folgender Formel: $E_{\text{cm}} = E_{\text{lab}} \cdot m_i / (m_i + m_M)$.

[13] M. M. Kappes, R. H. Staley, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1286.

[14] D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 1466; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 1431.

[15] D. Schröder, D. Süßle, J. Hrusak, D. K. Böhme, H. Schwarz, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1991**, *110*, 145.

[16] Ein komplexes Experiment mit mehreren massenspektrometrischen Schritten (MS^n) erfordert bei einem konventionellen Gerät n Sektoren in getrennten Raumabschnitten, bei einem Instrument mit Ionenspeicherung dagegen (FT-ICR, Quadrupol-Ionenfalle) nur eine Erweiterung des Meßprogramms auf dann verschiedene Zeitsegmente. Die Zahl n der möglichen Stufen hängt letztlich von der Zahl der anfangs gespeicherten Mutter-Ionen und der Gesamt-Effizienz des MS^n -Prozesses (Quotient aus der Zahl der Endprodukt-Ionen und der Zahl der Anfangs-Ionen) ab [17]. Bei FT-ICR begrenzt der endliche Abstand der ICR-Zellplatten den Cyclotronradius der Ionen und damit die maximale Stufenzahl. Angeblich soll die praktische Grenze bei $n = 5$ oder höchstens $n = 6$ liegen [18]. Doch bereits 1984 wurde MS^5 an organischen Ionen (FT-ICR bei 1.4 T Magnetfeldstärke) demonstriert [19]. Beim Einsatz hoher Magnetfelder sollten eher die Ideen als die realisierbare Stufenzahl für das MS^n -Experiment knapp werden; beispielsweise sollte eine Magnetfeldstärke von 7 T noch MS^{20} ermöglichen [20].

[17] S. A. McLuckey, G. L. Glish, G. J. van Berkel, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Processes* **1991**, *106*, 213.

[18] D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 925; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 910.

[19] J. C. Kleingeld, Dissertation, Amsterdam, **1984**.

[20] B. S. Freiser in *Techniques for the Study of Ion-Molecule Reactions* (Hrsg.: J. M. Farrar, W. H. Saunders, Jr.), Wiley, New York, **1988**, S. 76–78.

Sauerstoffaktivierung an Nickel(II)-tetrahydrosalen-Komplexen unter Bildung von Nickel(II)-dihydrosalen-Komplexen**

Von Arnd Böttcher, Horst Elias*, Lutz Müller und Helmut Paulus

Die Aktivierung von Sauerstoff in der Koordinationsphäre von Übergangsmetallzentren – für Chemie und Biologie gleichermaßen von Bedeutung – ist seit langer Zeit für Fe-, Co- und Cu-haltige aktive Zentren natürlicher Systeme oder analoge Modellkomplexe bekannt^[1]. In den letzten Jahren wurden auch Ni^{II}-Komplexe mit makrocyclischen N_5 -Liganden beschrieben^[2], die zur O_2 -Addition und -Aktivierung befähigt sind. Wir berichten erstmals über Ni^{II}-Komplexe mit dem offenkettigen N_2O_2 -Ligandsystem von Tetrahydrosalen **3** (N,N' -Bis(2-hydroxybenzyl)-1,2-diaminoethan), die bei entsprechendem Substitutionsmuster am Benzolring des Liganden ebenfalls O_2 -aktiv sind. Darüber hinaus gelang die erste Röntgenstrukturanalyse eines solchen Komplexes, und wir konnten zeigen, daß in Lösung bei tiefer Temperatur O_2 an diesen addiert und bei Raumtemperatur nur eine der C-N-Bindungen des koordinierten Liganden Tetrahydrosalen oxidativ zu Dihydrosalen dehydrogiert wird.

[*] Prof. Dr. H. Elias, Dipl.-Ing. A. Böttcher, Dipl.-Ing. L. Müller
Anorganische Chemie III, Eduard-Zintl-Institut, Technische Hochschule
Hochschulstraße 10, W-6100 Darmstadt

Dr. H. Paulus
Strukturforschung, Fachbereich Materialwissenschaft
Technische Hochschule Darmstadt

[**] Diese Arbeit wurde vom Verband der Chemischen Industrie gefördert.
Arnd Böttcher dankt für die Förderung durch die Studienstiftung des Deutschen Volkes und den Verband der Chemischen Industrie.