

Weiterentwicklung der Analogie Metallcluster – Metalloberfläche

Von Bruce C. Gates*

In den frühen siebziger Jahren begann die Chemie von Metallclustern – durch Liganden wie CO stabilisierten Verbindungen mit Metall-Metall-Bindungen – den Kinderschuhen zu entwachsen, wie die richtungsweisenden Arbeiten von Chini^[1] dokumentieren. 1975 wies Muetterties^[2] auf Analogien zwischen Metallclustern und Metalloberflächen hin und äußerte die Vermutung, daß molekulare Metallcluster Katalysatoren mit neuartigen Eigenschaften sein könnten. Zentraler Punkt der Argumentation war, daß die Reaktivität von Metallclustern sich von der einkerniger Metallkomplexe unterscheiden sollte, weil in jenen mehrere Metallzentren einander benachbart sind; die einzigartigen Metall-Ligand-Bindungsverhältnisse in Clustern sollten außerdem Reaktionen, wie sie auf Metalloberflächen ablaufen, erleichtern.

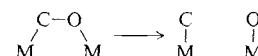
1975 hatte die westliche Welt gerade eine der periodisch auftretenden Ölkrisen erlebt, und als ein Ergebnis davon war ein verstärktes Interesse an Katalysatoren zur Produktion von synthetischen Kraftstoffen geblieben. Die Forschungsaktivitäten zur katalytischen Hydrierung von CO zu Kohlenwasserstoffen (Fischer-Tropsch-Synthese) erlebten einen ihrer – ebenfalls periodischen – Höhepunkte. Gleichzeitig wurde die Metallcluster-Chemie zu einem „heißen“ Arbeitsgebiet, wobei ein großer Teil der Anstrengungen durch die Hoffnung, neuartige Katalysatoren unter anderem für die CO-Hydrierung zu finden, motiviert war.

Ein paar Jahre später gaben Muetterties et al.^[3] eine detaillierte, auf quantitative Aussagen gestützte Einschätzung der Struktur- und Bindungsanalogien zwischen Metallclustern und Metalloberflächen, ließen aber die Reaktivität und katalytische Aspekte zum großen Teil aus. Schließlich bildete sich die mehrheitliche Ansicht heraus, formuliert durch Ertl^[4], daß die Cluster/Oberflächen-Analogie sich nur auf Struktur und Bindungsverhältnisse erstreckt – und auch dann beschränkt ist^[5] –, nicht aber auf Reaktivität und Katalyse. Mit Oberflächenuntersuchungen befaßte Wissenschaftler vertrauen inzwischen, aufbauend auf diese Lesart der Analogie, bei der Bestimmung von Adsorbatstrukturen auf Metalloberflächen hauptsächlich auf Vergleiche von Schwingungsspektren adsorbierter Spezies mit denen kristallographisch charakterisierter molekularer Metallcluster^[6]. Organometallchemie und Oberflächenchemie sind somit auf dem besten Weg, eine feste Verbindung einzugehen^[7].

Für das vermutete katalytische Potential von Metallclustern konnten jedoch kaum Anzeichen gefunden werden^[8]. Die wenigen Beispiele für Clusterkatalyse sind weder gut verstanden, noch von praktischer Bedeutung; die zu geringe Stabilität der meisten Metallcluster wirkt dabei limitierend. Eine Folge des Ausbleibens praktischer Erfolge ist die deutliche Abnahme des Interesses an Forschungen auf dem Gebiet der Metallcluster, auch wenn der Strom von Ergebnissen immer noch stark ist^[9].

Jetzt belegen zwei jüngst erschienene Veröffentlichungen^[10, 11], daß bei Carbonylmittelclustern und Metalloberflächen mit adsorbierten CO-Liganden die Analogie über Struktur und Bindung hinaus fortgeführt werden kann: Das Reaktionsverhalten eines CO-Moleküls, das in einem von Chisholm et al.^[10] vorgestellten Metallcluster Metallatome verbrückt, ist analog dem eines CO-Moleküls, das nach einer Mitteilung von Colaianni, Chen, Weinberg und Yates^[11] Metallatome einer Metalloberfläche verbrückt. Das verbrückende CO dissoziiert in einen Carbido- und einen Oxidoliganden (Schema 1). Dieser Schritt ist bei der durch Metalloberflächen katalysierten Fischer-Tropsch-Reaktion von Bedeutung.

Schema 1. Dissoziation eines verbrückenden CO-Moleküls.



Sowohl das an Alkoxidotetrawolframcluster $[W_4(OR)_{12}]$ gebundene CO^[10] als auch das auf einer nur wenig belegten Mo(110)-Oberfläche adsorbierte CO^[11] reagieren unter Dissoziation zu Carbido- und Oxoliganden an benachbarten Metallzentren. Der Nachweis dieser Reaktion im molekularen Metallcluster beruht auf NMR-Spektren und auf kristallographischen Daten für eine Familie von Clustern, etwa $[W_4(\mu_4-C)(O)(OiPr)_{12}]$, dessen Grundgerüst Abbildung 1 zeigt.^[10] Der Carbido-Ligand ist an vier Wolframatomene in

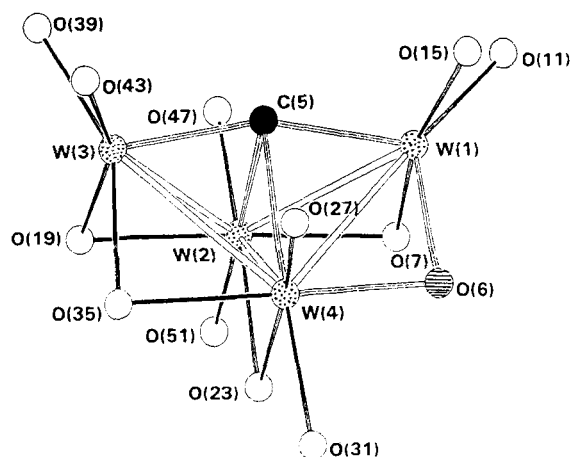


Abb. 1. Das $W_4(C)(O)_{13}$ -Gerüst des Clusters $[W_4(\mu_4-C)(O)(OiPr)_{12}]$. O(6) ist der Oxoligand (aus Lit. [10]).

Schmetterlingsanordnung, der Oxoligand an zwei Wolframatomene gebunden. Die Spezies auf der Mo(110)-Oberfläche wurden durch Schwingungsspektren (Elektronenenergie-Verlustspektren) und Analyse der Reaktivität verschieden gebundener CO-Liganden durch temperaturgesteuerte Desorption (thermische Desorption) in Verbindung mit der massenspektrometrischen Analyse der desorbierten Produkte charakterisiert^[11].

[*] Prof. Dr. B. C. Gates
Department of Chemical Engineering
University of California
Davis, CA 95616 (USA)

Die Analogie zwischen dem chemischen Verhalten des CO im Cluster und des CO auf der Oberfläche ist somit offenkundig, Muettertiefs' Vorstellung^[12] findet hier eine Bestätigung. Aber es bestehen auch Unterschiede zwischen der CO-Reaktivität im Cluster und auf der Oberfläche. Chisholm et al.^[10] identifizierten einen Cluster mit einer η^2, μ_4 -verbrückenden CO-Gruppe. Dieses Strukturmotiv ist das die Spaltung eines CO-Liganden am besten wiedergebende, doch fanden sie keinen direkten Hinweis darauf, daß die koordinativ ungesättigten Wolframcluster mit CO über Zwischenstufen der Zusammensetzung $[\text{W}_4(\text{OR})_{12}(\text{CO})]$ reagieren, und sie konnten nur vermuten, daß das CO in einem frühen Stadium der Reaktion an eines der das Clustergerüst bildenden W-Atome gebunden war. Diese Ergebnisse implizieren, daß die Anbindung des CO an den Cluster der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der CO-Dissoziation sein muß. Bei Temperaturerhöhung gab es bei 243 K Hinweise auf Carbidoliganden im Cluster.

Im Gegensatz dazu beobachteten Colaianni et al.^[11] bei Bedeckungsgraden kleiner 1 unterschiedlich an Mo-Metall gebundene CO-Liganden. Einige Liganden waren auf konventionelle Art gebunden, aber bei einer CO-Art, charakterisiert durch eine ν_{CO} -Bande bei 1130 cm^{-1} , war man sicher (aufgrund des Vergleichs mit den IR-Spektren von Carbonylmetallclustern), daß sie zwei Mo-Atome verbrückte: Mo–C–O–Mo. Das ist eine stabile Zwischenstufe der Dissoziationsreaktion auf der Oberfläche. Bei einem Oberflächenbedeckungsgrad von ungefähr 0.23 konnten ausschließlich CO-Spezies nachgewiesen werden, die man für abgewinkelt hielt ($\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1345 \text{ cm}^{-1}$), wobei das C-Atom an ein Mo-Atom gebunden und das O-Atom mit einem benachbarten Mo-Atom in Wechselwirkung stehen sollte, ohne eine Bindung einzugehen. Diese CO-Spezies gingen in die verbrückenden Spezies mit $\tilde{\nu}_{\text{CO}} = 1130 \text{ cm}^{-1}$ über, und zumindest teilweise verlief die Dissoziation von adsorbiertem CO über dieses verbrückende Intermediat. Bei einem Oberflächenbedeckungsgrad von 0.17 wurde das adsorbierte CO bei ca. 200 bis 250 K in C und O umgewandelt; die Oberflächenreaktion war geschwindigkeitsbestimmend.

Die Daten belegen also Reaktivitätsunterschiede bei Cluster und Oberfläche, die sich in unterschiedlichen geschwindigkeitsbestimmenden Schritten und Reaktionsgeschwindigkeiten ausdrücken, doch wurden diese nicht quantitativ erfaßt. Es ist bekannt^[4, 10], daß die Geschwindigkeit einer Reaktion an einem molekularen Metallcluster gewöhnlich geringer ist als an einer nur gering belegten Oberfläche desselben Metalls. Der einleitende Schritt der Anbindung eines Liganden an einen Cluster setzt einen koordinativ ungesättigten Zustand des Clusters voraus. Da die Mehrzahl der stabilen Metallcluster koordinativ gesättigt ist, müssen deshalb Reaktionsschritte wie die Ablösung eines Liganden

oder die Reaktion eines Paares gebundener Liganden miteinander vorangehen, um eine Koordinationsstelle freizumachen. Im Gegensatz dazu bieten relativ reine Oberflächen viele starre, stabile, koordinativ ungesättigte Positionen, an denen Liganden einfach gebunden und aktiviert werden können.

Obwohl sich also die Reaktionspfade eines an einen molekularen Metallcluster gebundenen Liganden und eines Liganden auf einer Metalloberfläche im Einzelfall ähneln können, ist für gewöhnlich die katalytische Aktivität eines molekularen Metallclusters geringer als die einer mäßig belegten Oberfläche mit ähnlicher Anordnung der Metallatome. Während des katalytischen Prozesses sind Metalloberflächen jedoch üblicherweise stark mit Adsorbaten bedeckt, so daß man immer noch mit einer gewissen Berechtigung geneigt ist, Übereinstimmungen zwischen den katalytischen Eigenschaften einer solchen Oberfläche und denen eines Metallclusters zu suchen. Derartige Analogien sind am ehesten dann zu erwarten, wenn die Metalle in Form kleiner Partikel („Cluster“) auf festen Trägermaterialien dispergiert sind, wie schon frühzeitig von Basset und Ugo erkannt worden ist^[13] – und genau das ist die Form vieler industriell wichtiger Metallkatalysatoren. Verhältnismäßig stabile Carbonylmetallcluster wie $[\text{H}_3\text{Os}_4(\text{CO})_{12}]^-$ wurden im Verlauf der katalytischen CO-Hydrierung auf Oberflächen beobachtet^[14], doch muß ihre genaue Rolle bei der Katalyse noch geklärt werden. Überdies weisen einige trägerfixierte Metallkatalysatoren so kleine Cluster auf (typischerweise Cluster aus fünf bis sechs Pt-Atomen auf L-Zeolith^[15] zur Umwandlung von *n*-Hexan in Benzol), daß man sie als nahezu molekular ansehen könnte.

- [1] P. Chini, *Inorg. Chim. Acta Rev.* **1968**, 2, 31; *Pure Appl. Chem.* **1970**, 23, 489; P. Chini, G. Longoni, V. G. Albano, *Adv. Organomet. Chem.* **1976**, 14, 285; P. Chini, *Gazz. Chim. Ital.* **1979**, 109, 225.
- [2] E. L. Muettertief, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1975**, 84, 959.
- [3] E. L. Muettertief, T. N. Rhodin, E. Band, C. Brucker, H. Pretzer, *Chem. Rev.* **1979**, 79, 91.
- [4] G. Ertl in *Metal Clusters in Catalysis* (Hrsg.: B. C. Gates, L. Guzzi, H. Knözinger), Elsevier, Amsterdam, **1986**, S. 577.
- [5] M. Moskovits, *Acc. Chem. Res.* **1979**, 12, 229.
- [6] G. A. Somorjai in *Perspectives in Catalysis* (Hrsg.: J. M. Thomas, K. I. Zamaraev), Blackwell, London, **1992**, S. 147.
- [7] M. R. Albert, J. T. Yates, Jr., *A Surface Scientist's Guide to Organometallic Chemistry*, American Chemical Society, Washington, DC, **1987**.
- [8] W. L. Gladfelter, K. J. Rossetti in [9], S. 329.
- [9] *The Chemistry of Metal Cluster Complexes* (Hrsg.: D. F. Shriver, H. D. Kaesz, R. D. Adams), VCH, Weinheim, **1990**.
- [10] M. H. Chisholm, C. E. Hammond, V. J. Johnston, W. E. Streib, J. C. Huffman, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 7056.
- [11] M. L. Colaianni, J. G. Chen, W. H. Weinberg, J. T. Yates, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, 114, 3735.
- [12] E. L. Muettertief, *Science* (Washington, DC) **1977**, 196, 839.
- [13] J.-M. Basset, R. Ugo in *Aspects of Homogeneous Catalysis, Vol. III* (Hrsg.: R. Ugo), Reidel, Dordrecht, **1977**, S. 137.
- [14] H. H. Lamb, B. C. Gates, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, 108, 81; H. H. Lamb, T. R. Krause, B. C. Gates, *Proc. Int. Congr. Catal.* **9th 1988**, 3, 1378.
- [15] M. Vaarkamp, J. V. Grondelle, J. T. Miller, D. J. Sajkowski, F. S. Modica, G. S. Lane, B. C. Gates, D. C. Koningsberger, *Catal. Lett.* **1990**, 6, 369.