

Experimentelles

Zu einer Lösung von (*E*)-2,2,7,7-Tetramethyl-6-phenylthio-4-octen-3-on (145 mg, 0.5 mmol) in THF (2 mL) wurde bei -78°C LiSBu_3BH (1.0 M THF-Lösung, 1 mL, 1 mmol) gegeben. Nach 30 min Rühren gab man zum Reaktionsgemisch MeOH (0.5 mL), 1 N NaOH (0.5 mL) und 30proz. H_2O_2 (0.5 mL). Die Mischung wurde auf Raumtemperatur erwärmt und 30 min gerührt. Extraktion mit Ethylacetat und Einengen ergaben ein Öl. Die HPLC-Analyse (Develosil Si 30, 3 mm, 4.6×250 mm, Hexan/Ethylacetat (90/10) 1 mL min $^{-1}$ ergab, daß das Rohprodukt aus (3*S**,6*S**,*E*)- und (3*R**,6*S**,*E*)-3-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-6-phenylthio-4-octen im Verhältnis 97:3 bestand. Säulenchromatographie an Kieselgel (Hexan/Ethylacetat (95/5)) lieferte (*E*)-3-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-6-phenylthio-4-octen (140 mg, 96%). C,H-Analyse, ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{OS}$: C 73.91, H 9.64; gef.: C 73.62, H 9.66. Durch präparative HPLC (Develosil Si 30, 10 mm, 20×250 mm, Hexan/Ethylacetat (95/5)) wurden die reinen Isomere erhalten. – (3*S**,6*S**,*E*)-3-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-6-phenylthio-4-octen: Schmp. $67-69^{\circ}\text{C}$; IR (CCl $_4$) 3680, 3460 cm $^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl $_3$): δ = 0.66 (br.s, 1H), 0.75 (s, 9H), 1.07 (s, 9H), 3.36 (d, J = 10.3 Hz, 1H), 3.53 (d, J = 7.87 Hz, 1H), 5.05 (dd, J = 7.87, 15.1 Hz, 1H), 5.54 (dd, J = 10.3, 15.1 Hz, 1H), 7.2–7.4 (m, 5H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl $_3$): δ = 25.5, 28.0, 34.3, 64.9, 80.4, 127.2, 128.5, 131.3, 131.8, 134.0, 135.4; MS: m/z : 292 (M^+); HR-MS: ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{OS}$ (M^+): 292.1861, gef.: 292.1818; HPLC: t_R = 7.5 min. Die Struktur dieser Verbindung wurde durch Kristallstrukturanalyse bestätigt. – (3*R**,6*S**,*E*)-3-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-6-phenylthio-4-octen: IR (CCl $_4$): 3500 cm $^{-1}$; $^1\text{H-NMR}$ (CDCl $_3$): δ = 0.67 (s, 9H), 1.09 (s, 9H), 1.56 (br.s, 1H), 3.41 (d, J = 10.1 Hz, 1H), 3.58 (d, J = 7.33 Hz, 1H), 5.24 (dd, J = 7.33, 15.2 Hz, 1H), 5.64 (dd, J = 10.1, 15.2 Hz, 1H), 7.2–7.4 (m, 5H); $^{13}\text{C-NMR}$ (CDCl $_3$): δ = 25.3, 28.0, 34.5, 34.6, 64.3, 80.4, 126.6, 128.6, 130.9, 131.5, 132.5, 135.6; MS: m/z : 292 (M^+); HR-MS: ber. für $\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{OS}$ (M^+): 292.1861, gef.: 292.1863; HPLC: t_R = 11.1 min.

Eingegangen am 24. Mai 1995 [Z 8020]

Stichworte: Asymmetrische Synthesen · Enone · Nucleophile Additionen · Reduktionen

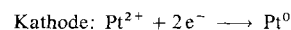
- [1] P. A. Bartlett, *Tetrahedron* **1980**, *36*, 3.
- [2] Repräsentative Studien zur 1,4-Diastereoselektivität: R. Bloch, C. Brillet, *Tetrahedron: Asymmetry* **1992**, *3*, 333; H. Grennberg, A. Gogoll, J.-E. Bäckvall, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 5808; J. S. Panek, M. Yang, *ibid.* **1991**, *56*, 5755; G. A. Molander, J. P. Haar, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3608; G. A. Molander, J. B. Etter, L. S. Harring, P.-J. Thorel, *ibid.* **1991**, *113*, 8036; G. A. Molander, K. O. Cameron, *J. Org. Chem.* **1991**, *56*, 2617.
- [3] M. T. Reetz, F. Wang, K. Harms, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1309.
- [4] M. Arai, T. Nemoto, Y. Ohashi, E. Nakamura, *Synlett* **1992**, 309.
- [5] I. Fleming, H. Kühne, K. Takaki, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1986**, 725.
- [6] P. Wipf, Y. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11678.
- [7] Die α -Enone **1** wurden durch Wittig-Horner-Reaktion aus α -Sulfonylaldehyden hergestellt. Zur Herstellung von α -Sulfonylaldehyden siehe T. Sato, H. Okazaki, J. Otera, H. Nozaki, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 5209.
- [8] Mit 1 Äquiv. LiSBu_3BH wurde dieselbe Selektivität, aber eine niedrigere Ausbeute (68 %) erhalten.
- [9] Alle Verbindungen dieser Untersuchung wurden vollständig charakterisiert (^1H - und ^{13}C -NMR, IR, HR-MS, Elementaranalyse oder Röntgenbeugung und Vergleich mit authentischen Proben).
- [10] F. H. Cottree, B. P. Straughan, C. J. Timmons, *J. Chem. Soc. B* **1967**, 1146; T. Liljefors, N. L. Allinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 2745; H.-J. Oelichmann, D. Bougeard, B. Schrader, *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 1404.
- [11] A. E. Dorigo, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 6524.
- [12] Diese Annahme ist in Einklang mit einem Übergangszustand mit nach innen gerichteter Alkoxygruppe, wie er für den elektrophilen Angriff an chirale Allyl-ether mit elektronenarmer C=C-Bindung postuliert wird: K. N. Houk, S. R. Moses, Y.-D. Wu, N. G. Rondan, V. Jäger, R. Schohe, F. R. Fronczek, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 3880.
- [13] H. B. Bürgi, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 461; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 460; H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, *Acc. Chem. Res.* **1983**, *16*, 153.
- [14] Es wurde berichtet, daß die 1,2-Reduktion eines γ -Siloxy- α -enon-diethylacetals mit LiSBu_3BH eine Diastereoselektivität von 67:33 ergab. Mit einem chiralen Boran wurden hohe Enantioselektivitäten (95:5) erzielt: H. Dumartin, Y. Le Floch, R. Grée, *Tetrahedron Lett.* **1994**, *35*, 6681.
- [15] Bei γ -Aminoaldehyden reagieren die (*Z*)-Isomere im Unterschied zu den (*E*)-Isomeren chelatkontrolliert [3].
- [16] B. W. Gung, M. A. Wolf, *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 7038; B. W. Gung, M. S. Gerdeman, R. A. Fouch, M. A. Wolf, *ibid.* **1994**, *59*, 4255; B. W. Gung, J. P. Melnick, M. A. Wolf, A. King, *ibid.* **1995**, *60*, 1947.
- [17] α -Alkoxy-carbonylverbindungen: Lit. [1]; α -Sulfonyl-carbonylverbindungen: M. Shimagaki, T. Maeda, Y. Matsuzaki, I. Hori, T. Nakata, T. Oishi, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 4475; H. J. Reich, R. C. Holton, S. L. Borkowsky, *J. Org. Chem.* **1987**, *52*, 314; R. Annunziata, M. Cinquini, F. Cozzi, P. G. Cozzi, E. Consolandi, *ibid.* **1992**, *57*, 456.
- [18] Die Elektronendonatorwirkung von σ -Bindungen steigt in der Reihe $\sigma_{\text{CO}} < \sigma_{\text{CH}} = \sigma_{\text{CC}} < \sigma_{\text{CN}}$: N. D. Epitotis, W. R. Cherry, S. Shaik, R. L. Yates, F. Bernardi, *Top. Curr. Chem.* **1977**, *70*; A. S. Cieplak, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4540; D. Mukherjee, Y.-D. Wu, F. R. Fronczek, K. N. Houk, *ibid.* **1988**, *110*, 3328.

Eine neue Methode zur Herstellung nanostrukturierter Metallcluster

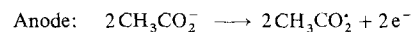
Manfred T. Reetz* und Stefan A. Quaiser

Nanostrukturierte Metallcluster und Kolloide sind als Katalysatoren für organische und anorganische Reaktionen, als Elektrokatalysatoren in Brennstoffzellen und als Bausteine für Materialien mit besonderen elektronischen, optischen oder magnetischen Eigenschaften von Interesse^[1, 2]. Üblicherweise werden sie durch chemische Reduktion von Metallsalzen hergestellt. Um eine unerwünschte Agglomeration unter Bildung von großen Metallpartikeln im Mikrometerbereich oder von Metallpulvern zu verhindern, werden meist spezielle Liganden^[3], Polymere^[4] oder Tetraalkylammoniumsalze^[5] als Stabilisatoren zugegeben. Dennoch sind hohe Ausbeuten, einfache Isolierung und Reinigung sowie die Steuerung der Clustergröße nur selten möglich^[6]. Kürzlich haben wir ein elektrochemisches Verfahren beschrieben, wonach Metallbleche anodisch aufgelöst und die intermediär gebildeten Metallsalze kathodisch unter quantitativer Bildung von Tetraalkylammoniumsalz-stabilisierten Metallclustern reduziert werden^[7, 8]. Der Vorteil liegt nicht nur in der einfachen Isolierung und der hohen Reinheit der Cluster, sondern auch in der Möglichkeit, die Partikelgröße (1–10 nm) durch Einstellung der Stromdichte und damit der Überspannung zu steuern. Als Leitsalz und zugleich als Clusterstabilisator dienen Tetraalkylammoniumsalze. Während bei dieser Methode Bleche verhältnismäßig leicht oxidierbarer Metalle eingesetzt werden können (z.B. Pd, Ni, Cu, Au usw.)^[7, 8], funktioniert sie mit edleren und anodisch weniger leicht auflösbaren Metallen wie Pt, Rh, Ru und Mo schlecht oder gar nicht. Dies ist bedauerlich, denn gerade solche Metalle sind in der Katalyse interessant.

Wir berichten hier über eine Lösung dieses Problems unter Verwendung von Metallsalzen^[9]. In einer einfachen Elektrolyse^[10], bestehend aus einer Pt-Anode und einer Pt-Kathode, wurde zunächst eine Mischung von PtCl_2 und $(\text{NR}_4)\text{Br}$ in Acetonitril/THF (1:3) elektrolysiert. Bedauerlicherweise konnten nur kleine Mengen von schwer isolierbarem Pt-haltigem Material gewonnen werden. Da möglicherweise der Oxidationsprozeß an der Anode (z.B. $\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}^{\cdot}$) Probleme verursacht, setzten wir in einem erneuten Versuch PtCl_2 als Metallquelle und $(\text{NR}_4)\text{OAc}$ als Leitsalz und Stabilisator ein in der Hoffnung, daß die Kolbe-Elektrolyse die chemische „Entsorgung“ an der Anode übernehmen würde (Schema 1).



Schema 1.



Tatsächlich gelang so die elektrochemische Reduktion von PtCl_2 , wobei nahezu quantitativ Pt-Cluster entstanden, deren mittlere Größe mit Hilfe der hochauflösenden Transmissions-elektronenmikroskopie (HRTEM) unter Auszählung von 100–200 Partikeln ermittelt wurde (Tabelle 1). Das gleiche Ergebnis wurde bei Verwendung von $\text{RhCl}_3/(\text{Bu}_4\text{N})\text{OAc}$ erzielt. Unter den angewendeten Bedingungen fallen die $(\text{Bu}_4\text{N})\text{OAc}$ -stabilisierten Pt-Cluster als Feststoffe an, die durch Abdekantieren und Waschen (z.B. mit Ether) bequemerweise isoliert und bei

[*] Prof. Dr. M. T. Reetz, Dipl.-Chem. S. A. Quaiser
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Kaiser-Wilhelm-Platz 1, D-45470 Mülheim an der Ruhr
Telefax: Int. +208/3062985

Tabelle 1. Durch elektrochemische Reduktion von Metallsalzen hergestellte Metallcluster (Elektrolyt: 0.1 M (nBu₄N)OAc/THF). *d* = mittlerer Durchmesser, EA = Elementaranalyse.

Metallsalz	<i>d</i> [nm]	EA [a]
PtCl ₂	2.5 [b]	51.21 % Pt
PtCl ₂	5.0 [c]	59.71 % Pt
RhCl ₃ · x H ₂ O	2.5	26.35 % Rh
RuCl ₃ · x H ₂ O	3.5	38.55 % Ru
OsCl ₃	2.0	37.88 % Os
Pd(OAc) ₂	2.5	54.40 % Pd
Mo ₂ (OAc) ₄	5.0	36.97 % Mo
PtCl ₂ + RuCl ₃ · x H ₂ O	2.5	41.79 % Pt + 23.63 % Rh [d]

[a] Bezogen auf Stabilisator-haltiges Material. [b] Stromdichte: 5.00 mA cm⁻². [c] Stromdichte: 0.05 mA cm⁻². [d] Pt-Rh-Dimetallcluster.

Bedarf in DMF redispersiert werden können (bis zu 1 M Lösungen). Auch andere schwer oxidierbare Metalle wie Osmium oder Ruthenium können als Salze eingesetzt werden (Tabelle 1). Verwendet man darüber hinaus Metallcarboxylate als Metallquellen, so werden völlig halogenidfreie stabilisierte Metallcluster erhalten. Da die Elektrolyse auch im Falle von leicht oxidierbaren Metallen wie Palladium funktioniert, ist diese neue Methode allgemeiner anwendbar als unser erstes Verfahren mit Metall-Anoden^[7]. Setzt man das Betain 3-(Dimethyldodecylammonio)propansulfonat^[7] als Stabilisator ein (Solvens: H₂O oder H₂O/THF), entstehen sehr gut wasserlösliche Metallcluster (Abb. 1), was technisch von großer Bedeutung ist. So konnten beispielsweise 6 nm große Betain-stabilisierte Pt-Cluster hergestellt werden, auch als 1 M wässrige Lösung.

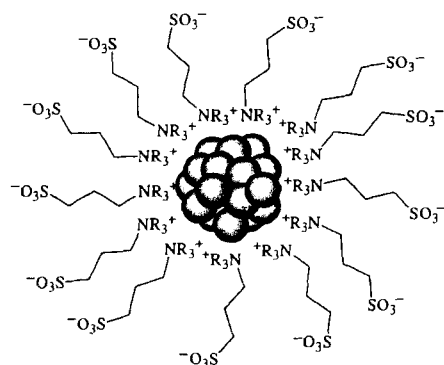


Abb. 1. Schema eines Betain-stabilisierten wasserlöslichen Metallclusters.

Erste Versuche, die Clustergröße durch Einstellung der Stromdichte^[7] zu steuern, verliefen ebenfalls erfolgreich. Dabei besteht der Zusammenhang, je höher die Stromdichte, um so kleiner die Cluster (Tabelle 1). Was die Struktur der Metallcluster angeht, so bestehen sie aus einem sphärischen „Metall-Inneren“, das von Tetraalkylammoniumsalzen, die als stabilisierende Umhüllung fungieren, umgeben ist. Kürzlich konnten wir Tetraalkylammoniumsalz-Schutzhüllen von unterschiedlich großen Pd-Clustern mit Hilfe der Kombination von HRTEM und Rastertunnelmikroskopie (STM) erstmals visualisieren^[11, 12].

Werden zwei Metallsalze eingesetzt, so erhält man Dimetallcluster, z.B. aus PtCl₂ und RhCl₃ (Tabelle 1). Dimetallcluster sind auch durch die Kombination der beiden elektrochemischen Methoden zugänglich. Bei dieser synthetisch nützlichen Variante entspricht der oxidative Prozeß an der Anode der Auflösung des Metallblechs (Tabelle 2).

Tabelle 2. Durch elektrochemische Reduktion von Metallsalzen unter Verwendung von Opferanoden hergestellte Dimetallcluster (Elektrolyt: 0.1 M (nBu₄N)Br/THF). *d* = mittlerer Durchmesser, Stöch. = Stöchiometrie.

Anode	Metallsalz	<i>d</i> [nm]	Stöch. (EDX)
Sn	PtCl ₂	3.0	Pt ₅₀ Sn ₅₀
Cu	Pd(OAc) ₂ [a]	2.5	Cu ₄₄ Pd ₅₆
Pd	PtCl ₂	3.5	Pd ₅₀ Pt ₅₀

[a] Elektrolyt: 0.1 M (nOctyl₄N)Br/THF.

Verwendet man beispielsweise eine Zinn-Opferelektrode und PtCl₂ als zweite Metallkomponente in Gegenwart von (Bu₄N)Br als Leitsalz und Stabilisator, so fallen 3 nm große Pt-Sn-Cluster an. Dabei beträgt das Pt/Sn-Verhältnis etwa 1:1, wie die EDX-Untersuchung (Energy Dispersive X-Ray) im Rahmen einer Spot-Analyse einzelner Teilchen zeigt (Abb. 2).

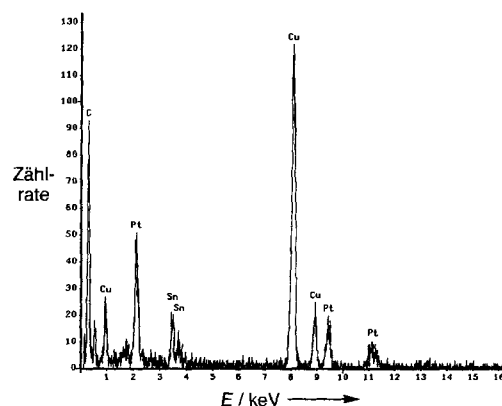


Abb. 2. EDX-Spektrum eines Pt-Sn-Dimetallclusters (Kupfersignale stammen vom Trägernetz, Kohlenstoffsignale von Trägerfolie und Stabilisator).

Um den kristallinen Charakter der Dimetallpartikel nachzuweisen, wurde zunächst eine Lösung der Probe im Dip-coating-Verfahren auf eine Standard-Lochfolie (holey carbon grid), die sich auf einem Kupfernetzchen befindet, aufgetragen. Dabei bleiben einige Cluster an der Kante der Lochfolie hängen und ermöglichen somit eine klare Visualisierung durch eine hochauflösende TEM-Aufnahme (Abb. 3). Man erkennt deutlich die Netzebenen.

Zur Herstellung von trägerfixierten Metallclustern verwendet man Feststoffe wie Aktivkohle oder SiO₂ als Suspension in

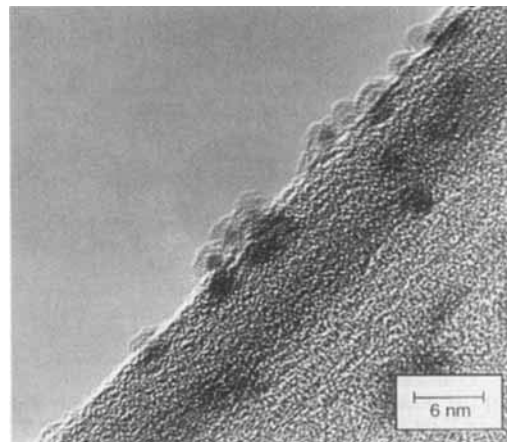


Abb. 3. HRTEM-Aufnahme von Pt-Sn-Dimetallclustern (an der Kante eines Kohlenstoffträgers).

der Elektrolysezelle, wobei die Cluster in situ immobilisiert werden. Signifikanterweise wird dabei die Metallclustergröße nicht beeinflusst. Alternativ lassen sich die dargestellten Metallcluster nachträglich auf feste Träger bequem immobilisieren. Behandelt man z.B. Aktivkohle mit der schwarzen wäßrigen Lösung eines Betain-stabilisierten Pt-Clusters (z.B. 6 nm Durchmesser), so setzt sich der Metallcluster innerhalb von fünf Stunden quantitativ auf dem Träger ab. Nach einfachem Abdekantieren des Wassers erhält man den Träger-fixierten Cluster neben einer farblosen, metallfreien, wäßrigen Phase, die mehr als 90 % des Betains enthält. Dabei kommt es zu einer sehr starken Haftung zwischen Trägermaterial und Metallcluster, ohne daß dabei eine unerwünschte Partikelagglomeration eintritt. Neben den herkömmlichen Trägern eignen sich zur Belegung auch Materialien wie elektrisch leitende SnO_2 -Schichten. Untersuchungen zur Anwendung der in dieser Arbeit beschriebenen Metallcluster in der Katalyse sind im Gange.

Experimentelles

Typische Arbeitsvorschrift: In einer Universalelektrolysezelle für 20–100 mL Elektrolyt werden 90 mL einer 0.1 M Tetra-*n*-butylammoniumacetat-Lösung in THF vorgelegt. Als Elektroden dienen 2 Reinplatinbleche ($3 \times 3 \text{ cm}^2$ Elektrodenfläche, 0.5 mm stark) im Abstand von ca. 5 mm. Alle Operationen sind unter Schutzgas (Argon oder Stickstoff) durchzuführen. Unter Rühren werden 500 mg Palladiumacetat im Elektrolyt gelöst und zwischen den Elektroden ein Stromfluß von 5 mA angelegt, der innerhalb von 10 Minuten auf 30 mA erhöht wird. Die Elektrolysezelle wird mit einer Mantelkühlung auf 20 °C gehalten. Im Laufe der Elektrolyse färbt sich der Elektrolyt tiefbraun, und es bildet sich ein schwarzer Niederschlag. Nach einem Ladungsfluß von 450 C wird die Elektrolyse beendet und die überstehende, leicht braune klare Lösung unter Schutzgas abgedrückt. Der Niederschlag wird zweimal mit je 10 mL Diethylether gewaschen und für 3 h im Ölpumpenvakuum getrocknet. Es werden 406 mg eines grauschwarzen Feststoffes erhalten; Partikelgröße: 2.5 nm; Metallgehalt nach Elementaranalyse: 54.40 % Palladium bezogen auf das Stabilisator-haltige Material.

Eingegangen am 12. April 1995 [Z 7886]

Stichworte: Cluster · Elektrolyse · Katalyse · Metallsalze · Transmissionselektronenmikroskopie

- [1] a) *Clusters and Colloids* (Hrsg.: G. Schmid), VCH, Weinheim, 1994; b) A. Henglein, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 5457; c) S. C. Davis, K. J. Klabunde, *Chem. Rev.* **1982**, 82, 153; d) L. N. Lewis, *ibid.* **1993**, 93, 2693; e) G. Schmid, *ibid.* **1992**, 92, 1709; f) B. C. Gates, L. Guzzi, H. Knözinger, *Metal Clusters in Catalysis*, Elsevier, Amsterdam, 1986; g) G. Schön, U. Simon, *Coll. Polym. Sci.* **1995**, 273, 101.
- [2] B. Conway, B. Tilak in *Adv. Catalysis*, Vol. 38 (Hrsg.: D. Eley, H. Pines, P. Weisz), Academic Press, New York, 1992; H. Wendt, *Electrochemical Hydrogen Technology*, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [3] G. Schmid, B. Morun, J.-O. Malm, *Angew. Chem.* **1989**, 101, 772; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, 28, 778; M. N. Vargaftuk, V. P. Zagorodnikov, I. P. Stolarov, I. I. Moiseev, *Mol. Catal.* **1989**, 53, 315.
- [4] J. S. Bradley, J. M. Millar, E. W. Hill, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4016; F. Porta, F. Ragaini, S. Cenini, G. Scari, *Gazz. Chim. Ital.* **1992**, 122, 361.
- [5] J. Kiwi, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, 101, 7214; J. Blum, Y. Sasson, A. Zoran, *J. Mol. Catal.* **1981**, 11, 293; M. Boutonnet, J. Kizling, P. Stenius, G. Maire, *Colloids Surf.* **1982**, 5, 209; N. Toshima, T. Takahashi, H. Hirai, *Chem. Lett.* **1985**, 1245; M. Boutonnet, J. Kizling, R. Touroude, G. Maire, P. Stenius, *Appl. Catal.* **1986**, 20, 163; K. Meguro, M. Toriyuka, K. Esumi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, 61, 341; J. Wiesner, A. Wokaun, H. Hoffmann, *Prog. Coll. Polym. Sci.* **1988**, 76, 271; N. Satoh, K. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1989**, 62, 1758; H. Bönemann, W. Brijoux, R. Brinkmann, E. Dinjus, T. Joussen, B. Korall, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 1344; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 1312; N. Toshima, T. Takahashi, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, 65, 400.
- [6] J. S. Bradley in [1 a], Kap. 6.
- [7] M. T. Reetz, W. Helbig, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 7401.
- [8] M. T. Reetz, W. Helbig, S. A. Quaiser, Patentanmeldung, 1994.
- [9] M. T. Reetz, W. Helbig, S. A. Quaiser in *Active Metals – Preparation, Characterization, Applications* (Hrsg.: A. Fürstner), VCH, Weinheim, 1995, S. 279–297.
- [10] Die seit Jahrzehnten industriell genutzte elektrochemische Reduktion von Metallsalzen in saurem wäßrigem Milieu führt lediglich zu Metallpulvern: N. Ibl, *Chem.-Ing. Tech.* **1964**, 36, 601; R. Walker, *Chem. Ind.* **1980**, 260.
- [11] M. T. Reetz, W. Helbig, S. A. Quaiser, U. Stimming, N. Breuer, R. Vogel, *Science* **1995**, 267, 367.
- [12] Die bisherigen Untersuchungen schließen nicht aus, daß eine oxidische Schicht vorhanden ist.

CsPr₉NbBr₁₅N₆, ein neuer Typ einer interstitiell stabilisierten Clusterverbindung**

Von Michael Lulei und John D. Corbett*

Präparative Arbeiten, ausgeführt unter Berücksichtigung elektronischer und struktureller Prinzipien, haben zu der Entdeckung einer großen Vielfalt von interstitiell stabilisierten Seltenerdmetallhalogenid-Clusterverbindungen geführt^[1, 2]. Das charakteristische Strukturmerkmal der überwiegenden Mehrheit dieser Verbindungen sind Seltenerdmetalloktaeder M_6 , die entweder voneinander isoliert (z.B. in $\text{Pr}_6\text{Br}_{10}\text{Co}^{[3]}$), oder über gemeinsame Kanten kondensiert als Oligomere (z.B. in $\text{Y}_{16}\text{I}_{20}\text{Ru}_4^{[4]}$) oder unendliche Ketten (z.B. in $\text{Pr}_4\text{I}_5\text{Ru}^{[5]}$) vorliegen. Eine viel kleinere Zahl von Verbindungen enthält Metalltetraeder M_4 , die ebenfalls sowohl voneinander isoliert (z.B. in $\text{Yb}_4\text{OCl}_6^{[6]}$), als auch als kantenverknüpfte Dimere (z.B. in $\text{Gd}_3\text{Cl}_6\text{N}^{[7]}$) oder unendliche Ketten (z.B. in $\text{Na}_2\text{Pr}_4\text{Br}_9\text{NO}^{[8]}$) auftreten. Mit Ausnahme des Gd_2Cl_3 -Strukturtyps^[9], sind die oktaedrischen und tetraedrischen Cluster nur dann beständig, wenn sie durch ein interstitielles Heteroatom stabilisiert werden. Während die Oktaeder deswegen entweder von Übergangsmetallen (z.B. Mn, Ru, Ir) oder Hauptgruppenelementen (z.B. B, C, N) zentriert sind, kennt man bei den Tetraedern bis jetzt nur N oder O als interstitielles Atom, was wohl mit der Größe der Tetraederlücke zusammenhängt. In allen Fällen liefern diese Atome nicht nur die zentralen Clusterbindungen, sondern im Falle der „reduzierten“ Verbindungen auch eine bestimmte Mindestzahl von Valenzelektronen, die für die Metall-Metall-Bindungen der elektronenarmen Seltenerdmetalle wichtig sind. Es scheint möglich, wie die kürzlich hergestellten Verbindungen $\text{Na}_2\text{Pr}_4\text{Cl}_9\text{O}_2^{[10]}$ und $\text{Na}_2\text{Pr}_4\text{Br}_9\text{NO}$ zeigen, die chemischen und physikalischen Eigenschaften (z.B. Leitfähigkeit, magnetische Suszeptibilität, Farbe) einer Verbindung durch Austausch der interstitiellen Atome zu verändern. Kristalle von $\text{Na}_2\text{Pr}_4\text{Cl}_9\text{O}_2$ mit der Ladungsverteilung $(\text{Na}^+)_2(\text{Pr}^{3+})_4(\text{Cl}^-)_9(\text{O}^{2-})_2(\text{e}^-)$ sind wegen des zusätzlichen Elektrons schwarz, und die Verbindung kann als „reduziert“ angesehen werden. $\text{Na}_2\text{Pr}_4\text{Br}_9\text{NO}$ hingegen, mit der Ladungsverteilung $(\text{Na}^+)_2(\text{Pr}^{3+})_4(\text{Br}^-)_9(\text{N}^{3-})(\text{O}^{2-})$, bildet transparente Kristalle und kann als Isolator und „einfaches“ Salz betrachtet werden. Trotzdem sind beide Strukturen isotyp und haben sehr ähnliche Metall-Metall-Abstände innerhalb der Ketten aus kantenverknüpften Tetraedern, welche im ersten Fall nur durch O und im zweiten statistisch mit N und O besetzt sind. Anstatt die interstitiellen Atome auszutauschen, konnten wir Heterometallatome in das Clusternetzwerk einbringen, und damit die Struktur und die physikalischen Eigenschaften dieser Seltenerdmetallverbindungen verändern.

Wir berichten hier über das erste Seltenerdmetallhalogenid, in dem ein Seltenerdmetallatom durch ein Übergangsmetallatom ersetzt worden ist, und das einen neuen Struktur- und Clustertyp bildet. $\text{CsPr}_9\text{NbBr}_{15}\text{N}_6$ kristallisiert in Form von großen, grünen und transparenten Kristallen^[11]. Wie Abbildung 1 zeigt^[15], besteht die zentrale Einheit der neuen Struktur, die $[\text{Pr}_9\text{NbN}_6]$ -Baugruppe, aus einem Niobat im Zentrum eines dreifach überkappten Prismas aus Praseodymatomen (sechs Pr1 als trigonales Prisma, drei Pr2 als Kappenatome; interatomare Abstände: Pr1-Nb 3.405, Pr2-Nb 3.380, Pr1-Pr1 3.917, Pr1-Pr2

[*] Prof. J. D. Corbett, Dr. M. Lulei
Department of Chemistry
Iowa State University, Ames, IA 50011 (USA)
Telefax: Int. + 515/294-5718

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Solid State Chemistry, DMR-9207361) gefördert. M. L. dankt der Alexander-von-Humboldt-Stiftung für ein Feodor-Lynen-Stipendium.