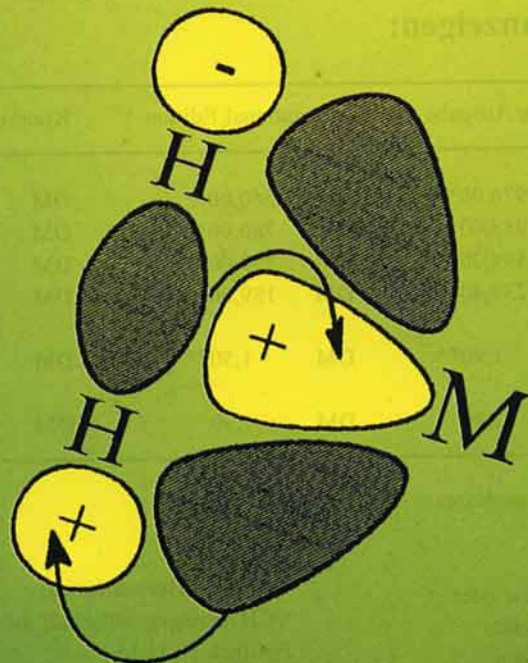
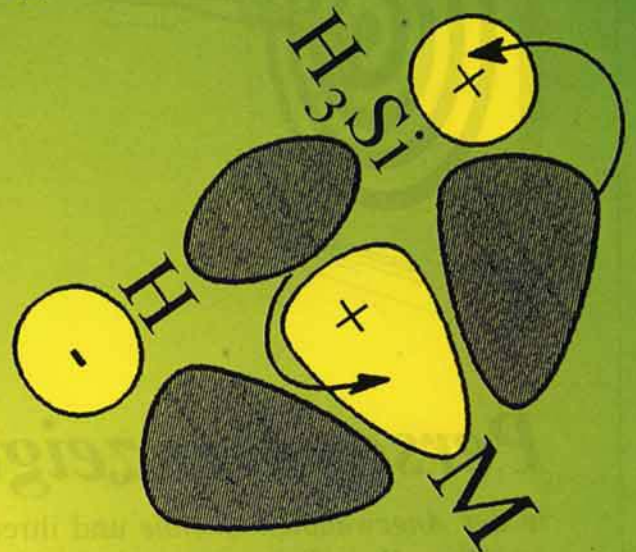
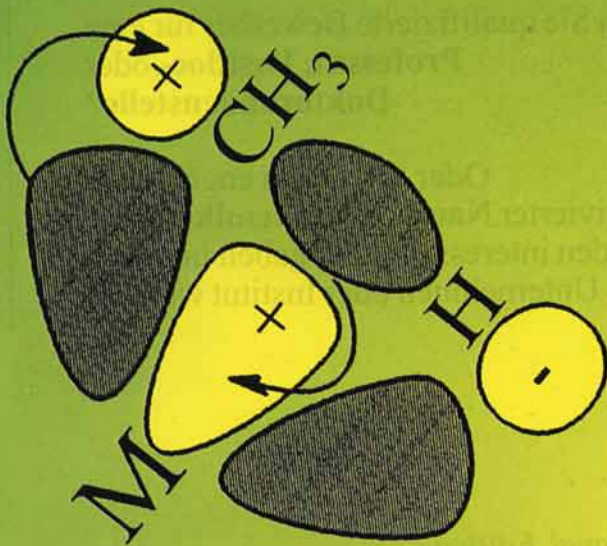


Denkbare Orbitalwechselwirkungen,  
die side-on koordinierte Alkane  
genauso stabilisieren  
könnten wie side-on  
koordinierte Silane  
und  $H_2$ .



# Si-H- und C-H-Aktivierung durch Übergangsmetallkomplexe – gibt es bald auch isolierbare Alkankomplexe?\*

Jörg J. Schneider\*

Mit der Würdigung der fundamentalen Beiträge von G. A. Olah zur Aufklärung der Struktur nichtklassischer Carbokationen durch die Verleihung des Nobelpreises ist die nicht zu unterschätzende Bedeutung von Elektronenmangelbindungen für die Beschreibung chemischer Bindungen in der Organischen Chemie jüngst deutlich hervorgehoben worden. Im Bereich der Komplexchemie dient die Formulierung von Elektronenmangelbindungen schon seit längerer Zeit dazu, nichtklassische Wechselwirkungen zwischen Atomen zu beschreiben. Traditionelle Liganden der Koordinationschemie wie Amine und Phosphane binden über ihr freies Elektronenpaar an Metallzentren. Synergistische Bindungseffekte herrschen bei der Koordination von  $\pi$ -bindenden Liganden wie Alkenen vor. Die Entdeckung der Diwasserstoffkomplexe mit side-on koor-

diniertem  $H_2$  Mitte der achtziger Jahre hat der Übergangsmetallchemie und auch dem Verständnis der Wechselwirkung von  $\sigma$ -koordinierenden Liganden mit Übergangsmetallen neue Impulse gegeben. Mittlerweile lassen sich Übergangsmetallkomplexe mit einer Vielzahl von  $\sigma$ -koordinierten X-H-Fragmenten herstellen, und ihre Bindungsweise läßt sich mit einem einheitlichen und zudem recht anschaulichen Bindungsmodell verstehen. Besonders reichhaltig und gut untersucht präsentiert sich die Chemie  $\sigma$ -gebundener Silanliganden. Mit ihnen kann ein großer Bereich von der  $\sigma$ -Koordination an Metallkomplexfragmenten bis zur vollständigen oxidativen Addition unter Spaltung der Si-H-Bindung und Ausbildung von Silyl(hydrido)komplexen untersucht werden, was unser allgemeines Verständnis der Bindung auch anderer  $\sigma$ -koordinie-

render Liganden bereichert hat. Noch existieren allerdings keine Alkananaloge zu der mittlerweile großen Palette isolierbarer und stabiler  $H_2$ - und  $SiR_4$ -Komplexe. Nur wenn ein Ligand, der bereits direkt an das Übergangsmetallzentrum gebunden ist, eine „inerte“ C-H-Bindung enthält, bewirkt der auftretende Chelateffekt die Stabilisierung einer agostisch genannten C-H-M-Wechselwirkung. Mit der Komplexbildung von  $SiH_4$ , dem einfachsten schwereren Homologen von  $CH_4$ , gelang kürzlich ein weiterer Schritt hin zu einem Verständnis der Faktoren, die die  $\sigma$ -Komplexierung an Übergangsmetallzentren entscheidend mitbestimmen.

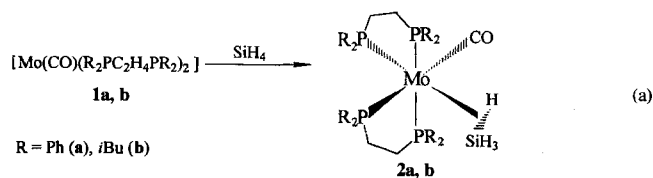
**Stichworte:** C-H-Aktivierung · Komplexe mit Siliciumliganden · Koordination · Methanaktivierung · Si-H-Aktivierung

## 1. Einleitung

Die Aktivierung von Molekülen mit  $\sigma$ -Bindungen durch Organometallkomplexe ist von fundamentalem Interesse insbesondere im Hinblick auf Umwandlungen von Kohlenwasserstoffen wie Methan in der Koordinationssphäre von Übergangsmetallen<sup>[1]</sup>. Als Folge dieser Herausforderung hat sich seit Beginn der achtziger Jahre die Einbindung von Molekülen mit  $\sigma$ -Bindungsgerüst in Komplexe als neuartiges, mittlerweile aber überaus bedeutsames Forschungsgebiet innerhalb der metallorganischen Chemie etabliert. Heute kennt man eine Vielzahl von sehr gut charakterisierten Komplexen mit  $\sigma$ -koordinierten Liganden wie  $(H_2)^{[2]}$ ,  $(HSiR_3)$  und  $(HSnR_3)^{[3]}$ . Vergleichbar stabile

$\sigma$ -Übergangsmetallkomplexe von Alkanen sind hingegen bislang noch nicht beschrieben worden.

Wie ist unser derzeitiger Kenntnisstand über die Aktivierung und Komplexbildung von  $\sigma$ -Bindungen insbesondere in  $H_2$ , Alkanen und deren schwereren Homologen, den Silanen, durch oxidative Addition an Übergangsmetallzentren<sup>[4]</sup>? Inwieweit haben stabile  $SiH_4$ -Übergangsmetallkomplexe Modellcharakter für entsprechende  $CH_4$ -Übergangsmetallkomplexe? Im folgenden sollen einige Stationen auf dem Weg der Entwicklung der Übergangsmetallchemie dieser  $\sigma$ -Liganden, die kürzlich mit der Synthese, Isolierung und strukturellen Charakterisierung der ersten  $M(SiH_4)$ -Komplexe **2**<sup>[5]</sup> [Gl. (a)] einen neuen Höhepunkt erreicht hat, exemplarisch vorgestellt und kommentiert werden.



[\*] Priv.-Doz. Dr. J. J. Schneider  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Universitätsstraße 5–7, D-45117 Essen  
Telefax: Int. + 201/183-2402  
E-mail: joerg.schneider@uni-essen.de

[\*\*] Verwendete Abkürzungen: M = Übergangsmetallzentrum,  $(H_2)$ ,  $(CH_4)$ ,  $(SiH_4) = (\eta^2-H_2)$ ,  $(\eta^2-CH_4)$  bzw.  $(\eta^2-SiH_4)$ ,  $Cp^* = \eta^5-C_5Me_5$ , INS = Inelastic Neutron Scattering, L = allgemeiner Ligand, RHF = Restricted Hartree-Fock, MP = Moeller-Plesset.

## 2. $\sigma$ -koordinierter Diwasserstoff und $\sigma$ -koordinierte Silane

Der Prototyp eines Liganden, der ausschließlich zur Bildung von  $\sigma$ -Komplexen mit Übergangsmetallen befähigt ist, ist das Wasserstoffmolekül  $H_2$ . Seine Bindung wird an ein Übergangsmetall immer side-on-koordiniert<sup>[6]</sup>. Dabei entsteht eine Dreizentren-Zweielektronen-Mangelbindung vergleichbar der, wie sie in den Boranen mit B-H-B-Brücken bekannt ist. In Analogie zur  $\sigma/\pi$ -Bindung von Ethen an Übergangsmetalle wird in einer Hinbindung Elektronendichte aus dem besetzten  $\sigma_g$ -Orbital des  $H_2$ -Moleküls in ein unbesetztes Metall- $d_{\pi}$ -Orbital übertragen. Dem synergistischen Effekt dieser Wechselwirkung entsprechend geht zudem Elektronendichte aus einem besetzten Metall- $d_{\pi}$ -Orbital in das  $\sigma_u^*$ -Orbital des  $H_2$ -Moleküls über (Abb. 1).

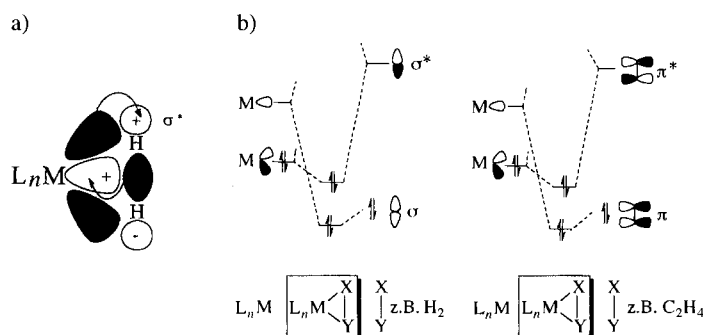


Abb. 1. a) Bindungsmodell für die  $\sigma$ - $\eta^2$ -side-on-Koordination von  $H_2$  an ein Übergangsmetallzentrum; b) vergleichende Darstellung der MO-Wechselwirkungen in Übergangsmetallkomplexen mit  $\sigma$ -koordinierenden Liganden (links) und  $\pi$ -koordinierenden Liganden (rechts).

Theoretische Untersuchungen<sup>[7]</sup>, aber auch IR-<sup>[8a-c]</sup>, INS-<sup>[8d]</sup> und Mößbauer-spektroskopische Studien<sup>[8e]</sup> bestätigten das Modell aus  $H_2$ - $\sigma$ -Hin- und M- $\pi$ -Rückbindung. Eine kontinuierliche Vergrößerung der experimentell realisierten intramolekularen H-H-Abstände in  $M(H_2)$ -Komplexen ergibt „Momentaufnahmen“ der oxidativen Addition von  $H_2$ .

Erwähnt werden sollen an dieser Stelle aber auch neue überraschende Ergebnisse zur Übergangsmetall-freien  $H_2$ -Aktivierung in Biosystemen. Eine Hydrogenase der thermophilen, methanogenen Archaea ist offensichtlich auch ohne redoxaktives Über-

gangsmetallzentrum in der Lage, in einer katalysierten Reaktion  $H_2$  zu aktivieren<sup>[9]</sup>. Das bedeutet, daß möglicherweise neben der enzymatischen  $H_2$ -Aktivierung durch die bekannten metallhaltigen Hydrogenasen, deren  $H_2$ -aktivierende Zentren aus Schwefel und Eisen (+ Nickel) bestehen, noch weitere Arten der Aktivierung von  $H_2$  in der Natur vorkommen.

Die oxidative Addition einer Si-H- $\sigma$ -Bindung ist einer der Schlüsselschritte der Übergangsmetall-katalysierten Hydrosilylierung<sup>[10]</sup>. Für die Aktivierung von Si-H- $\sigma$ -Bindungen durch  $M(L_n)$ -Zentren und für die Komplexbildung existieren zahlreiche Beispiele<sup>[3]</sup>. Sie belegen, daß die Bindung in Silankomplexen einer späten Stufe der oxidativen Addition an das Übergangsmetallzentrum entsprechen. Die  $^1H$ -NMR-Kopplungskonstanten und die in Röntgen- oder Neutronenbeugungsuntersuchungen ermittelten Si-H-Abstände sind ein gutes Maß dafür, wie weit die oxidative Addition in  $\sigma$ -koordinierten M-H-SiR<sub>3</sub>-Komplexen schon fortgeschritten ist (Abb. 2).

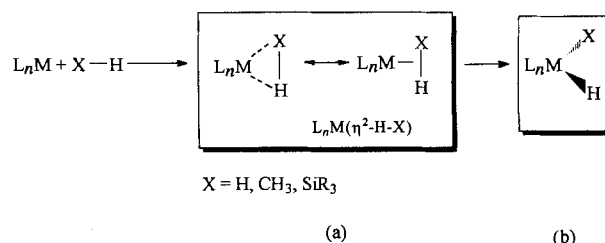


Abb. 2. Allgemeiner Verlauf der Addition eines  $\sigma$ -koordinierenden Liganden an einen Übergangsmetallkomplex a) unter Bildung eines  $\sigma$ - $\eta^2$ -side-on-Komplexes und b) unter vollständiger oxidativer Addition des  $\sigma$ -koordinierenden Liganden an den Übergangsmetallkomplex.

## 3. Die C-H-Aktivierung von Alkanen

### 3.1. Die Aktivierung durch freie Metallatome, Metalloxydationen und Metallcluster

Im Falle der  $\sigma$ -Koordination von Alkanen an Übergangsmetallzentren vereitelte bislang die geringere Basizität, d.h. höhere Elektronegativität, der C-H- gegenüber der H-H-Bindung die erfolgreiche Synthese und strukturelle Charakterisierung eines Übergangsmetall-stabilisierten  $(CH_4)$ -Komplexes, obwohl bei-



Jörg J. Schneider, geboren 1960, studierte Chemie in Marburg und promovierte dort 1986 bei C. Elschenbroich in Anorganischer Chemie. Gefördert durch ein Fulbright-Stipendium schloß sich 1987/88 ein Postdoc-Aufenthalt bei K. J. Klabunde an der Kansas State University, Manhattan/Kansas an (zwei weitere Aufenthalte dort, 1991 und 1995, folgten). 1988 wechselte er, zuerst für ein weiteres Postdoktorat, in die Arbeitsgruppe von G. Wilke an das Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim an der Ruhr, bevor er 1989 ebenfalls dort mit den experimentellen Arbeiten zur Habilitation begann. 1994 erfolgte die Habilitation in Anorganischer Chemie an der Universität/Gesamthochschule Essen. Im gleichen Jahr wechselte er als Heisenberg-Stipendiat der DFG an das Anorganisch-chemische Institut dieser Hochschule und ist derzeit dort als Privatdozent tätig. Seine Arbeitsgebiete sind die präparative Organometallchemie sowie die Synthesechemie mit freien Atomen und Molekülen. Darüber hinaus ist er

Mitveranstalter einer interdisziplinären Tagungsreihe für jüngere Wissenschaftler und versucht auch in diesem Rahmen, aktuelle Forschungsgebiete im Grenzbereich zwischen Chemie und Physik zu behandeln.

de  $\sigma$ -Bindungen nahezu gleich stark (Me-H 104.3, H-H 104.2 ( $\pm 1$ ) kcal mol $^{-1}$ )<sup>[11]</sup> und das C-H-Fragment und das H<sub>2</sub>-Molekül isolobal sind. In systematischen Matrixisolationstudien zeigten ligandenfreie Übergangsmetallatome jedoch eine hohe, wenn auch deutlich abgestufte Reaktivität bei der C-H-Aktivierung von Alkanen (Ru, Os, Rh  $\gg$  Nb, Ta, Mo, Re, Cu, Ag)<sup>[12]</sup>. Für alle freien Übergangsmetallatome ergibt sich dabei, daß hohe M-H-Dissoziationsenergien und Verdampfungsenthalpien  $\Delta H_{\text{vap}}$  der Metalle entscheidend für deren Reaktivität gegenüber CH<sub>4</sub> sind. Letzteres unterstreicht den Einfluß der kinetischen Energie der auftreffenden Atome in den Reaktionen mit CH<sub>4</sub>. Ab-initio-Rechnungen<sup>[13]</sup> sowie präparative Arbeiten zur C-H-Aktivierung mit freien Übergangsmetallatomen<sup>[14]</sup> bestätigten die Matrixisolationsergebnisse und ergaben insbesondere eine hohe Reaktivität für die Elemente Rh und Ru<sup>[15]</sup>. Für freie Übergangsmetallatome M<sup>0</sup> und -Ionen M<sup>+</sup> in der Gasphase erscheinen die Reaktivität und Selektivität gegenüber CH<sub>4</sub> und anderen Alkanen<sup>[16]</sup> deutlich unterschiedlich und eng gekoppelt an deren Elektronenkonfigurationen und Orbitalsymmetrien sowie an Spinnerhaltungskriterien. So sind generell neutrale Übergangsmetallatome in der C-H-Aktivierung unreaktiver als Metallkationen. Als Grund wird die 3d<sup>x-2</sup>4s<sup>2</sup>-Grundzustandselektronenkonfiguration ( $x$  = Gruppennummer) neutraler Atome angenommen, die annähernd dem Edelgascharakter von Helium entspricht. Dadurch ist die ladungsinduzierte Dipol-Dipol-Wechselwirkung mit den leicht polarisierbaren Alkanen deutlich geringer als bei nackten Metallkationen. Gerade diese Wechselwirkung scheint aber mit von entscheidender Bedeutung für die C-H-Aktivierung von Alkanen an Übergangsmetallzentren in der Gasphase und für die dabei beobachteten Reaktivitätsunterschiede zu sein<sup>[16a, 17a]</sup>. Für die Gasphasenreaktion von Pd-Atomen mit CH<sub>4</sub> wird, gestützt auf ab-initio-Rechnungen, ein Komplex A (Abb. 3) als Intermediat angenommen<sup>[16a, 17b]</sup> (A ist 4 kcal mol $^{-1}$  stabiler als die Reaktanten Pd<sub>Atom</sub>/CH<sub>4</sub><sup>[18]</sup>). Auf IR-Matrixisolationstudien der Reaktion

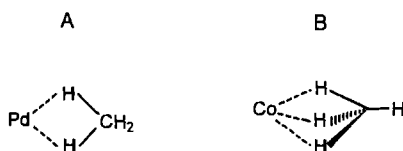


Abb. 3. Intermediate der Aktivierung von Methan mit Pd-Atomen in der Gasphase (A) [16a, 17b] und mit Co-Atomen in festem Argon (B) [19].

von Co-Atomen mit CH<sub>4</sub> beruht die Formulierung eines  $\sigma$ -Komplexes B mit C<sub>3v</sub>-Symmetrie (Abb. 3) als Intermediat der oxidativen Addition<sup>[19]</sup>. Die Strukturen A und B stehen im Gegensatz zum gängigen Bindungsmodell für die  $\sigma$ -H<sub>2</sub>-Koordinierung (siehe oben und Abb. 1a), stimmen interessanterweise aber mit den Ergebnissen theoretischer Berechnungen zur Aktivierung von CH<sub>4</sub> mit Organorhodiumkomplexen (siehe unten und Abb. 6) überein.

Bei den Reaktionen nackter Übergangsmetall- und Übergangsmetalloxid-Kationen mit Alkanen ergeben sich sowohl Parallelen als auch deutliche Reaktivitätsunterschiede in der C-H-Aktivierung. Generell reagieren frühe Übergangsmetalloxid-Kationen wie ScO<sup>+</sup>, TiO<sup>+</sup> oder VO<sup>+</sup> überhaupt nicht mit Methan. Hingegen sind Oxidkationen der späten Übergangs-

metalle, MnO<sup>+</sup>–NiO<sup>+</sup>, durchaus in der Lage, sehr effizient mit Methan zu reagieren<sup>[20]</sup>. Der Grund für diese abgestufte Reaktivität ist in der unterschiedlich starken M-O-Bindung dieser Metalloxid-Kationen zu suchen, die im Fall der sehr oxophilen frühen Übergangsmetalle besonders stark ist, was sich in einer geringen Reaktivität dieser Übergangsmetalloxid-Kationen gegenüber Alkanen äußert. Mit größeren Alkanen reagieren späte Übergangsmetalle als Oxidkationen zumeist noch effizienter als mit Methan, jedoch geht diese erhöhte Reaktivität zu Lasten der Chemo- und Regioselektivität. Zusätzlich auftretende Reaktionswege wie die bekannte  $\beta$ -H-Eliminierung oder auch C-C-Aktivierungen mögen hierfür Gründe sein<sup>[16d, 21]</sup>. Den derzeitigen Wissensstand auf dem Gebiet der C-H- und C-C-Aktivierung von Alkanen mit nackten Übergangsmetalloxid-Kationen beschrieben kürzlich Schröder und Schwarz umfassend<sup>[22]</sup>.

Die Reaktivität nackter Metallatomcluster gegenüber CH<sub>4</sub> in der Gasphase ist größenselektiv. Dies wurde erstmals für Pt<sub>2</sub>–Pt<sub>24</sub> nachgewiesen; dabei liegt das Maximum der Reaktivität bei den Clustergrößen Pt<sub>2</sub>–Pt<sub>5</sub><sup>[23a, b]</sup>. Als Erklärung für die überraschend hohe Reaktivität solch kleiner Metallatomcluster wird deren niederkoordinierte Umgebung angenommen; größere Metallcluster sind dagegen höherkoordiniert und annähernd dichtest gepackt (Pt<sub>6</sub>–Pt<sub>24</sub>). In vergleichenden Studien wird für freie Metallatomcluster M<sub>x</sub> der frühen Übergangsmetalle in Edelgasmatrices eine höhere Reaktivität bei der C-H-Aktivierung von Alkanen gefunden als für die der späten Übergangsmetalle<sup>[12]</sup>. Dies ist in Einklang mit theoretischen Betrachtungen, die eine mit der Zahl an d-Elektronen zunehmende Aktivierungsenergie für die dissoziative Adsorption von Alkanen auf Metalloberflächen vorhersagen<sup>[24]</sup>.

### 3.2. Agostische C-H- und Si-H-Wechselwirkungen von Alkanen bzw. Silanen in Übergangsmetallkomplexen

$\sigma$ -Komplexe des Typs [M(CO)<sub>5</sub>( $\eta^2$ -CH<sub>4</sub>)] (M = Cr, Mo, W) konnten als Reaktionszwischenstufen in Alkan/Edelgasmatrices bereits in den siebziger Jahren nachgewiesen und spektroskopisch charakterisiert werden<sup>[25]</sup>. Stabile und strukturell charakterisierte Komplexe mit ( $\eta^2$ -CH)-M-Strukturelement existieren bislang aber ausschließlich mit agostischer Bindungsform<sup>[26]</sup>, in der eine Chelatbrücke die entscheidende Stabilisierung der C-H-M-Dreizentrenwechselwirkung bewirkt (Abb. 4a). Dabei verbleibt die C-H-Brücke nahe am Metallzen-

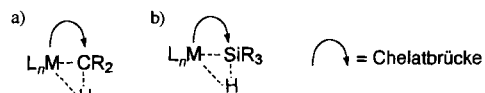


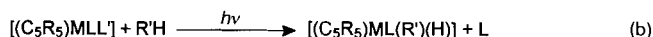
Abb. 4. Agostische Wechselwirkungen in a) Alkan- und b) Silankomplexen.

trum, und die C-H-Bindung ist nicht stark verlängert<sup>[21]</sup> (C-H koordiniert: 1.13–1.19 Å, nicht koordiniert: 1.1 Å), so daß eine vollständige Dissoziation unter Bildung eines Alkyl(hydrido)komplexes verhindert wird. In Analogie zu Studien an Übergangsmetallkomplexen mit  $\sigma$ -gebundenen Silanliganden<sup>[27]</sup> wurde aus einer Betrachtung der Strukturdaten von Übergangs-

metallkomplexen mit agostischen C-H-M-Wechselwirkungen auf der Basis der Strukturkorrelationsmethode<sup>[28]</sup> ein Modell abgeleitet, das die Annäherung der C-H-Bindung an das Metallatom und den stereochemischen Ablauf der Ausbildung der C-H-M-Wechselwirkung beschreibt<sup>[21, 29]</sup>. Die C-H-Bindung des Alkans befindet sich während des Annäherungsprozesses, abgesehen von einem Anfangsstadium, in dem eine weitestgehende end-on-Ausrichtung des C-H-Fragmentes vorliegt (M-H-C  $\approx$  150°), in seitlicher Anordnung zum Übergangsmetallzentrum. Solche Organometallkomplexe mit agostischen C-H-M-Wechselwirkungen sind im Gegensatz zu Verbindungen mit Si-H-M-Bindungen, die in der überwiegenden Mehrzahl keine intramolekulare Chelatbrücke enthalten, im Frühstadium der oxidativen Addition „arretiert“. Als Folge der C-H-M-Wechselwirkung steigt die Acidität der agostisch komplexierten C-H-Bindung drastisch an. Für Si-H-Übergangsmetall-Wechselwirkungen sollte eine derartige intramolekulare Chelatstabilisierung prinzipiell auch möglich sein (Abb. 4b) und ebenfalls zu entsprechenden  $\sigma$ -Komplexen im Frühstadium der oxidativen Addition führen. Bislang fehlt es jedoch noch an experimentell belegten Beispielen für gerade diesen Strukturtyp<sup>[30]</sup>. Sollte es in Zukunft aber möglich sein, diese Lücke durch weitere präparative Beispiele zu schließen, ist sicherlich ein einheitliches Bild der C-H- und der Si-H-Koordinierung an Übergangsmetallzentren zu erwarten.

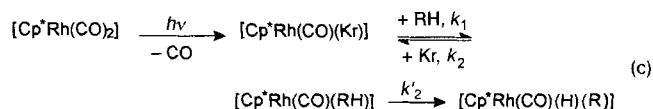
### 3.3. Die Aktivierung in homogener Lösung

Bergman, Graham und Jones entdeckten mit ihren Mitarbeitern zu Beginn der achtziger Jahre unabhängig voneinander C-H-Aktivierungsreaktionen von Methan und anderen Kohlenwasserstoffen in homogener Lösung<sup>[31]</sup> [Gl. (b)]. Kurz zuvor hatten die Arbeitsgruppen von Crabtree und Felkin erste Hin-



R = H, CH<sub>3</sub>, R' = CH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, *t*BuCH<sub>2</sub>, Ph  
L = CO, P(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, L' = CO, H<sub>2</sub>, M = Rh, Ir

weise auf Cycloalkanaktivierungen in Lösung erhalten<sup>[32, 33]</sup>. In den folgenden Jahren gelang es dann Bergman et al. in überzeugender Weise, Zwischenstufen der C-H-Aktivierung unterschiedlicher Alkane mit Ir- und Rh-Komplexen nachzuweisen<sup>[34]</sup>. Hierbei waren oftmals Experimente unter unkonventionellen, nichtklassischen Bedingungen, z.B. in überkritischen Lösungsmitteln oder in der Gasphase, von entscheidender Bedeutung für den Zugewinn an Wissen über die C-H-Aktivierung. 1994 konnte gezeigt werden<sup>[35]</sup>, daß durch Photolyse von [Cp\*Rh(CO)<sub>2</sub>] in Gegenwart von 2,2-Dimethylpropan (= Neopentan) in flüssigem Krypton ein [Cp\*Rh(CO)(Kr)]-Komplex als Intermediat entsteht, der im Gleichgewicht mit dem  $\sigma$ -Alkankomplex [Cp\*Rh(CO)(C(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>)] ist. Beide Intermediate ließen sich IR-spektroskopisch nebeneinander identifizieren. In einer unimolekularen Reaktion entsteht das eigentliche Endprodukt der oxidativen Addition von Neopentan an das 16-Valenzelektronen-Komplexfragment [Cp\*Rh(CO)]<sup>[36]</sup>, der Komplex [Cp\*Rh(CO)(H)(C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>)] [Gl. (c)]. Diese Untersuchungen lie-



R = *t*BuCH<sub>2</sub>

ferten erstmals den direkten Nachweis eines  $\sigma$ -Alkankomplexes als Zwischenstufe der C-H-Aktivierung von Alkanen. In diesem Zusammenhang sei auf neueste apparative Entwicklungen für Synthesen in überkritischen Lösungsmitteln hingewiesen<sup>[2d]</sup>, die – angewendet auf C-H-Aktivierungen von Alkanen durch Übergangsmetalle – weitere Fortschritte auf diesem Gebiet ermöglichen können.

### 3.4. Die Aktivierung in heterogener Phase

Aktivierungen von Methan kennt man auch aus Untersuchungen in heterogener Phase<sup>[37a–c]</sup>. So existiert das Organometallfragment [Rh<sup>I</sup>(CO)<sub>2</sub>] als isolierte Spezies auf Oxidoberflächen wie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>[37d]</sup>. Durch Photoaktivierung wird unter CO-Verlust daraus [Rh<sup>I</sup>(CO)] gebildet, das Methan bereits bei –40 °C<sup>[37e]</sup> und Cyclohexan bei 27 °C<sup>[37f–h]</sup> aktiviert. Endprodukt dieser heterogenen photochemischen Aktivierung von CH<sub>4</sub> ist der Acylkomplex [RhH(CO)(COCH<sub>3</sub>)], der durch Wanderung und Einschlebung von CH<sub>3</sub> in die Rh-CO-Bindung aus [RhH(CO)(CH<sub>3</sub>)] hervorgeht<sup>[37e]</sup> (Abb. 5). Die freie Koordinationsstelle am Rh-Zentrum wird durch weiteres CO aufgefüllt.

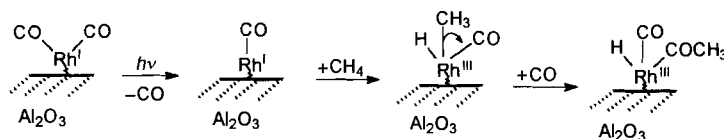


Abb. 5. Schema des Verlaufs der heterogenen Aktivierung von Methan an oberflächenfixierten [Rh<sup>I</sup>(CO)]-Fragmenten [37e].

Solche CO-Insertionen sind wohldokumentiert und wichtige Schlüsselschritte metallorganischer Reaktionen wie des Fischer-Tropsch-Prozesses<sup>[38a, b]</sup>, der Hydroformylierung nach Roelen<sup>[38c–e]</sup> oder auch der photolytischen Aktivierung von Alkanen mit [RhCl(CO)(PMe<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sup>[39]</sup> in homogener Lösung.

Alle bisher bekannten C-H-Aktivierungen von Alkanen an Übergangsmetallzentren – sowohl in homogener als auch in heterogener Phase – laufen bevorzugt an primären C-H-Bindungen ab. Diese Reaktivitätsabstufung steht im Gegensatz zu der bei konventionellen, metallfreien C-H-Aktivierungen durch Radikale oder auch starke Säuren<sup>[1d, 40]</sup> (Reaktivitätsabstufung hier: *tert*-C-H > *s*-C-H > *prim.* C-H > CH<sub>4</sub>), und sie zeigt, daß die Umgebung des zentralen Übergangsmetallzentrums, d.h. sterische Effekte, einen entscheidenden Einfluß auf dessen Reaktivität bei der C-H-Aktivierung von Alkanen hat.

### 3.5. Theoretische Untersuchungen zur X-H-Aktivierung von Alkanen und Silanen

Theoretische Studien begleiteten die experimentellen Arbeiten zur CH<sub>4</sub>- und SiH<sub>4</sub>-Aktivierung an Übergangsmetallzentren von Beginn an<sup>[41]</sup>. Dabei zeigte sich, daß für Intermediate



$\{L_nRh \cdots (CH_4)\}$  der oxidativen Addition von  $CH_4$  an Organorhodiumkomplexe die berechneten Bindungsenergien, Reaktionsenthalpien  $\Delta H$  der Gesamtreaktion und C-H-Aktivierungsenergien in Abhängigkeit vom verwendeten ab-initio-Verfahren in ihren Absolutwerten zum Teil stark schwanken<sup>[41j, k, 42]</sup>. Übereinstimmend ergaben aber alle bisherigen Berechnungen ähnliche Energieprofile der Aktivierung von  $CH_4$  mit niedrigen Aktivierungsbarrieren sowie relativ hohen Reaktionsenthalpien  $\Delta H$ , was mit der experimentell verifizierten Reaktivität solch ungesättigter Organometallsysteme in Einklang ist. Für  $[Cp^*Rh(CO)]$  wurden in der Gasphase Untersuchungen zum Verlauf der Aktivierung von  $H_2$ ,  $CH_4$  und anderen Alkanen durchgeführt<sup>[34g]</sup>. Danach bildet sich zuerst ein Intermediat  $\{Cp^*(CO)Rh \cdots (CH_4)\}$ , das nach Durchlaufen eines Übergangszustandes in den stabilen Methyl(hydrido)komplex als Endprodukt der oxidativen Addition übergeht. Rechnungen von Morokuma et al. (RHF-MP-Methode) zur  $H_2$ -,  $SiH_4$ - und  $CH_4$ -Aktivierung durch die Organometallfragmente  $[Cp^*Rh(CO)]$  und  $[RhCl(PH_3)_2]$ <sup>[39]</sup> bestätigen diesen Reaktionsverlauf im wesentlichen<sup>[42b, c]</sup>. Als Intermediat der C-H-Aktivierung wird dabei eine bidentate Struktur, in der zwei C-H-Bindungen an das Rh-Zentrum koordiniert sind, berechnet (Abb. 6). Im Übergangszustand liegt eine  $\sigma$ - $\eta^2$ -Koordination

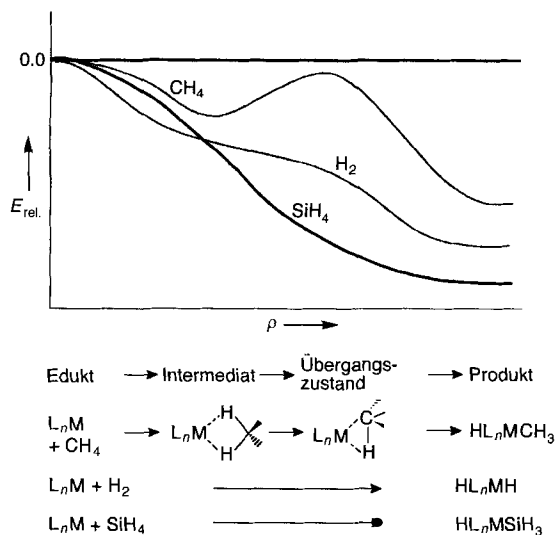
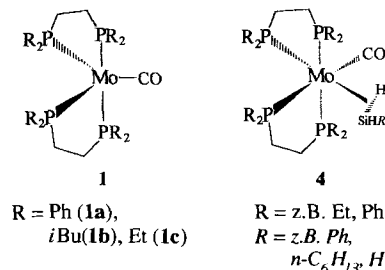


Abb. 6. Schematische Darstellung der Reaktionsprofile der C-H-, H-H- und Si-H-Aktivierung durch  $[Cp^*Rh(CO)]$  und  $[RhCl(PH_3)_2]$  nach theoretischen Untersuchungen. Für die Strukturparameter des Intermediats und des Übergangszustandes siehe Lit. [42 b, c].

vor. Interessanterweise ergeben Berechnungen für die Aktivierung von  $SiH_4$  durch die gleichen  $Rh^I$ -Komplexe ein Reaktionsprofil, das kein vergleichbares Intermediat aufweist. Die berechneten Unterschiede in den Stabilitäten der Endprodukte ( $HL_nRhSiH_3 > HL_nRhH > HL_nRhCH_3$ ) korrelieren gut mit den X-H- ( $SiH_4 < H_2 < CH_4$ ) und X-Rh-Bindungsstärken ( $SiH_4 > H_2 > CH_4$ )<sup>[43]</sup>. Diese Abstufung hat außerdem zur Folge, daß das Reaktionsprofil für die H-H- und die Si-H-Aktivierung im Gegensatz zu dem für die C-H-Aktivierung ausschließlich talwärts, ohne stabiles Intermediat, verläuft.

#### 4. Side-on koordiniertes $SiH_4$ als Modell für $\sigma$ -koordiniertes $CH_4$ ?

Kürzlich gelang G. Kubas et al. die Synthese, Isolierung und strukturelle Charakterisierung eines  $SiH_4$ -Komplexes<sup>[51]</sup> durch Umsetzung von  $SiH_4$  mit den elektronisch und koordinativ ungesättigten 16V-Valenzelektronen-Mo<sup>0</sup>-Komplexen **1**<sup>[44]</sup>. Ist in



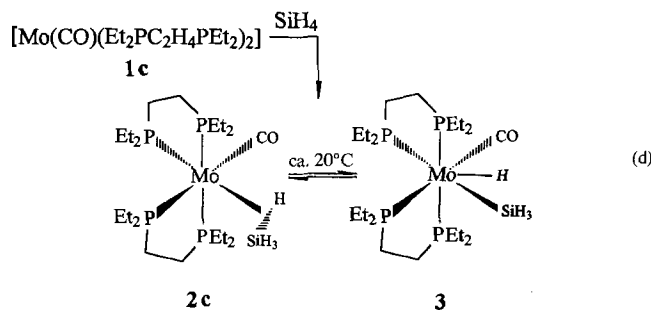
**1** R = Ph oder *i*Bu (**1a** bzw. **1b**), wird sowohl in Lösung als auch im Festkörper ausschließlich eine side-on- $\eta^2$ -Koordination, beobachtet [Gl. (a)]. Dabei geben die Beträge der  $^1H$ -NMR-Kopplungskonstanten der  $\sigma$ -Übergangsmetall-Silankomplexe **2**,  $J(Si, Brücken-H)$  und  $J(Si, H)$ , sowie deren Differenzen  $\Delta J$  wertvolle Hinweise auf das Ausmaß der oxidativen Addition der ( $SiH_4$ )-Liganden an das Mo-Zentralatom in Lösung (Tabelle 1).

Tabelle 1. Ausgewählte Kopplungskonstanten  $J(Si, Brücken-H)$  und  $J(Si, H)$  sowie Differenzen  $\Delta J$  der  $Mo(SiH_4)$ - und  $Mo(H_2SiR_2)$ -Komplexe **2** bzw. **4** im Vergleich zum Silylmolybdänkomplex **3** und zu den Mn-Silankomplexen **5a–c** in Hz.

Komplex	$J(Si, H)$	$J(Si, Brücken-H)$	$\Delta J$ [a]
$[Mo(SiH_4)CO(Ph_2PC_2H_4PPh_2)_2]$ <b>2a</b>	181	50	131
$[Mo(SiH_4)CO(iBu_2PC_2H_4PiBu_2)_2]$ <b>2b</b>	163	31	132
$[Mo(SiH_4)CO(Et_2PC_2H_4PEt_2)_2]$ <b>2c</b>	164	35	129
$[MoH(SiH_3)CO(Et_2PC_2H_4PEt_2)_2]$ <b>3</b>	143	–	–
$[Mo(SiH_3Ph)CO(Et_2PC_2H_4PEt_2)_2]$ <b>4a</b>	164, 170	39	131, 1255
$[Mo(SiH_3Ph_2)CO(Et_2PC_2H_4PEt_2)_2]$ <b>4b</b>	172	50	122
$[Mo(SiH_3Ph)CO(Ph_2PC_2H_4PPh_2)_2]$ <b>4c</b>	187, 194	57	130, 137
$[Cp^*Mn(CO)PMe_3(SiH_2Ph_2)]$ <b>5a</b> [b]	188	38	150
$[Cp^*Mn(CO)PPh_3(SiH_2Ph_2)]$ <b>5b</b> [b]	191	43	148
$[Cp^*Mn(CO)\{P(OPh)_3\}(SiH_2Ph_2)]$ <b>5c</b> [b]	199	45	154

[a]  $\Delta J = J(Si, H) - J(Si, Brücken-H)$ . [b]  $Cp^* = \eta^5-C_5H_5Me$ .

So finden sich für **2a–c** und auch für **4a–c**<sup>[45]</sup> verglichen mit einigen Mn-Silankomplexen, **5a–c**<sup>[3b]</sup>, für  $\Delta J$  deutlich verringerte Beträge, was ein Indiz für das Vorliegen von  $\eta^2$ -side-on-koordinierten Silanliganden in **2** und **4** im „Frühstadium“ der oxidativen Addition ist. Doch schon für **1c** stellt sich bereits in Lösung ein Gleichgewicht zwischen den beiden tautomeren Formen **2c** und **3** ein [Gl. (d)], so daß beide bei Raumtemperatur nebeneinander vorliegen. Dieser Befund deutet auf ein flaches Energieprofil der Aktivierung von  $SiH_4$  durch **1** hin und steht im



Gegensatz zu den bisherigen theoretischen Ergebnissen zur Si-H-Aktivierung von Morokuma et al., die allerdings an Rh<sup>I</sup>-Komplexen erhalten wurden<sup>[42]</sup>.

Betrachtet man die elektronischen Gegebenheiten für die SiH<sub>4</sub>-Koordinierung an die Mo-Eduktkomplexe **1**, so erfüllen diese Komplexe interessanterweise genau die Voraussetzungen, die von Schubert et al. schon Anfang der neunziger Jahre als notwendig für die Isolierung stabiler Silan- und Stannan-Komplexe von Elementen der 6. Nebengruppe herausgearbeitet wurden<sup>[46]</sup>. Diese Arbeiten ergaben, daß eine schrittweise Erhöhung der Elektronendichte am Metallzentrum durch Donorliganden zur Stabilisierung von  $\sigma$ -Komplexen mit Silan- und Stannanliganden führt. Zudem steuern Faktoren wie die Basizität des Metallzentrums (Cr < Mo < W), die Zahl der vorhandenen Phosphanliganden (Cr, Mo > W) und die elektronische Situation am  $\sigma$ -koordinierten Liganden das Ausmaß der oxidativen Addition dieses Liganden. Im Falle substituierter Silane H<sub>x</sub>SiR<sub>4-x</sub> erhöhen elektronenziehende Substituenten R die Neigung zur  $\sigma$ -Si-H-Koordination und vergrößern die Aktivierungsenthalpie der reduktiven Eliminierung des Silanliganden.

Vor diesem Hintergrund ist die kürzlich gelungene  $\sigma$ -Koordinierung von SiH<sub>4</sub><sup>[5]</sup> durch konsequente Feinabstimmung der elektronischen Gegebenheiten am Mo-Zentrum und in der Ligandensphäre von **1** nicht ganz unerwartet und beweist in überzeugender Weise, daß durch eine „optimierte“ elektronische Situation am Übergangsmetallzentrum (SiH<sub>4</sub>)-Komplexe zugänglich werden, ohne daß eine zusätzliche elektronische Abstimmung am Silan erforderlich ist. Ob dieses sicherlich wichtige Ergebnis aber tatsächlich auch Modellcharakter für die noch ausstehende CH<sub>4</sub>-Koordinierung an Übergangsmetallzentren hat, wie G. Kubas vermutet<sup>[47]</sup>, muß insbesondere wegen der elektronischen Unterschiede in den beiden Substraten CH<sub>4</sub> und SiH<sub>4</sub> und den sich daraus ergebenden theoretischen und experimentellen Differenzen für die C-H- und Si-H-Aktivierung an Übergangsmetallzentren abgewartet werden.

## 5. Schlußbemerkungen

Ich wollte in dieser Übersicht eine vergleichende Betrachtung der C-H- und Si-H-Aktivierung von Alkanen bzw. Silanen an Übergangsmetallzentren auf der Grundlage oxidativer Additionen unter besonderer Berücksichtigung der in jüngerer Zeit erzielten präparativen und theoretischen Ergebnisse bieten. Auf Fortschrittsberichte von Crabtree, die sich allgemeiner mit der Übergangsmetallkomplexierung durch  $\sigma$ -Liganden beschäftigen, sei in diesem Zusammenhang hingewiesen<sup>[1d, 2j]</sup>.

Vollständig ablaufende, d. h. bis zur endgültigen oxidativen Addition führende Reaktionen von Alkanen mit Übergangsmetallen wurden bereits mit einer Vielzahl von Übergangsmetallatomen und Übergangsmetallkomplexfragmenten beobachtet. Die dabei intermediär gebildeten  $\sigma$ -Übergangsmetallkomplexe sind sehr oft nur Zwischenstufen oder Übergangszustände auf dem Weg zum thermodynamisch stabilen Endprodukt dieses Reaktionstyps, einem Alkyl(hydrido)komplex. Wie nicht selten in der metallorganischen Chemie beobachtet, ist mit der hohen Reaktivität eines Übergangsmetallatoms oder -komplexfragments eine geringe Selektivität der betreffenden Reaktion oder eine geringe Stabilität eines etwaigen Intermediats, in diesem

Fall des  $\sigma$ -Übergangsmetallkomplexes, verbunden. Dies rührt hauptsächlich daher, daß für hochreaktive Spezies zumeist eine Vielzahl konkurrierender Reaktionskanäle zur Verfügung steht. Bei C-H-Aktivierungsprozessen trifft dies insbesondere für Atome, Komplexfragmente und Komplexe der späten Übergangsmetalle zu. Es bedarf daher einer exakt abgestimmten elektronischen und sterischen Situation am Übergangsmetallzentrum, um stabile  $\sigma$ -Alkankomplexe als Vorstufen oxidativer Additionen tatsächlich isolieren zu können. Mit der derzeit vorhandenen, umfangreichen Palette elektronisch unterschiedlich steuernder Liganden mit variablem Raumanspruch, die a) in der Lage sind, eine Vielzahl von Übergangsmetallzentren elektronisch auf die  $\sigma$ -Koordination des Alkans vorzubereiten, und b) die notwendige sterische Situation am Übergangsmetallzentrum erzeugen können, ist das experimentelle „Handwerkszeug“ für weitere Entwicklungen auf diesem Gebiet aber vermutlich bereits größtenteils vorhanden. Die Aufgabe, die sich dem Organometallchemiker vielmehr stellt, ist es, die richtige Kombination der Einzelkomponenten – M-L-Fragment und zusätzlich notwendige steuernde Liganden – zu finden, um Komplexfragmente oder Komplexe zu erhalten, die isolierbare Übergangsmetall-Alkankomplexe zugänglich machen. Möglicherweise werden unkonventionelle präparative Synthesemethoden<sup>[8c, 25d]</sup> der experimentellen Entwicklung auf diesem Gebiet weitere Impulse verleihen. Theoretische Untersuchungen werden darüber hinaus ständiger, wichtiger Begleiter der Experimente sein müssen und helfen, die Rolle der involvierten elektronischen Zustände am Übergangsmetallzentrum in C-H-Aktivierungsprozessen besser zu verstehen.

Fazit: Trotz aller bisherigen Erfolge auf dem Gebiet der C-H-Aktivierung von Alkanen ist das grundlegende Verständnis der Faktoren, die die Aktivierung von Alkanen, und hier von Methan in besonderem, mit Übergangsmetallen steuern, auch weiterhin eine Herausforderung präparativer und theoretischer Natur.

Eingegangen am 9. Mai,  
veränderte Fassung am 29. November 1995 [A 143]

- [1] Activation and Functionalization of Alkanes (Hrsg.: C. L. Hill), Wiley, New York, 1989; b) G. W. Parshall, *Homogeneous Catalysis*, Wiley Interscience, New York, 1980; c) A. E. Shilov, *Pure Appl. Chem.* 1978, 50, 725; d) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* 1995, 95, 987; e) J. H. Lunsford, *Angew. Chem.* 1995, 107, 1059; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1995, 34, 970; f) M. Lin, A. Sen, *Nature* 1994, 368, 613; g) *Perspectives in the Selective Activation of C-H and C-C Bonds in Saturated Hydrocarbons* (Hrsg.: B. Meunier, B. Chaudret), Scientific Affairs Division, NATO, Brüssel, 1988; h) N. D. Parkyn, *Chem. Br.* 1990, 9, 841.
- [2] a) G. J. Kubas, *Comments Inorg. Chem.* 1988, 7, 17; b) *Acc. Chem. Res.* 1988, 21, 120; c) R. A. Henderson, *Transition Met. Chem.* 1988, 13, 474; d) R. H. Crabtree, D. G. Hamilton, *Adv. Organomet. Chem.* 1988, 28, 299; e) R. H. Crabtree, *Acc. Chem. Res.* 1990, 23, 95; f) R. H. Crabtree, X. Luo, D. Michos, *Chemtracts Inorg. Chem.* 1991, 3, 245; g) G. J. Kubas, *Less Common Met.* 1991, 172–174, 475; h) D. M. Heinekey, W. A. Oldham, Jr., *Chem. Rev.* 1993, 93, 913; i) J. H. Morris, P. G. Jessop, *Coord. Chem. Rev.* 1992, 121, 155; j) R. H. Crabtree, *Angew. Chem.* 1993, 105, 828; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 1993, 32, 789; k) J. A. Banister, P. D. Lee, M. Poliakoff, *Organometallics* 1995, 14, 3876.
- [3] a) W. A. G. Graham, *J. Organomet. Chem.* 1986, 300, 81; b) U. Schubert, *Adv. Organomet. Chem.* 1990, 30, 151; c) theoretische Behandlung: H. Raaba, J.-Y. Saillard, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* 1987, 330, 397.
- [4] a) E. L. Muetterties, *Chem. Soc. Rev.* 1982, 11, 283; b) R. H. Crabtree, *Chem. Rev.* 1985, 85, 245; c) M. Ephritikhine, *Nouv. J. Chim.* 1986, 10, 9; d) für einen aktuellen Überblick über weitere Möglichkeiten der Aktivierung von CH<sub>4</sub> siehe auch Lit. [1d] sowie das Spezialheft *J. Organomet. Chem.* 1995, 504, 1–155.
- [5] X. L. Luo, G. J. Kubas, C.-J. Burns, J. C. Bryan, C. J. Unkefer, *J. Am. Chem. Soc.* 1995, 117, 1159.
- [6] Das Vorliegen von [( $\sigma$ -H<sub>2</sub>)Pd] neben [( $\eta^2$ -H<sub>2</sub>)Pd] in H/Kr-Matrizes bei 10–12 K wird vermutet: G. A. Ozin, J. Garda-Prieto, *J. Am. Chem. Soc.* 1986, 108, 3099.

- [7] a) J.-Y. Saillard, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2007; b) H. Raaba, J.-H. Saillard, R. Hoffmann, *ibid.* **1986**, *108*, 4327; c) C. S. Van Der Sluys, J. Eckert, O. Eisenstein, J. H. Hall, J. C. Huffman, S. A. Jackson, T. F. Koetzle, G. J. Kubas, P. J. Vergamini, K. G. Caulton, *ibid.* **1990**, *112*, 4831; d) *Transition Metal Hydrides* (Hrsg.: A. Dedieu), VCH, Weinheim, **1991**; e) S. Dapprich, G. Frenking, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 383; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 354.
- [8] a) R. H. Morris, K. A. Earl, R. L. Luck, N. J. Lazarowich, A. Sella, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 2674; b) S. M. Howdle, M. A. Healy, M. Poliakoff, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 4804; c) M. Poliakoff, S. M. Howdle, S. G. Kazarin, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1409; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1275; d) G. J. Kubas, C. J. Burns, J. Eckert, S. W. Johnson, A. C. Larson, P. J. Vergamini, C. J. Unkefer, G. R. K. Khaba, S. A. Jackson, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 569; e) R. H. Morris, M. Schlaf, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1725.
- [9] a) A. Berkessel, R. K. Thauer, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2418; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2247; b) L. Jaenicke, *Chem. Unserer Zeit* **1995**, *29*, 276.
- [10] a) A. J. Chalk, J. F. Harrod, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 1133; b) *ibid.* **1967**, *89*, 1640; c) J. L. Speier, *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 407.
- [11] D. Griller, J. M. Kanobus-Kaminska, A. Maccoll, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1988**, *163*, 125.
- [12] a) K. J. Klabunde, G. H. Jeong, A. W. Olsen in Lit. [48], Kap. 13, S. 433; b) A. W. Olsen, Dissertation, Kansas State University, USA, **1989**.
- [13] a) M. Svensson, M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7076; b) P. E. M. Siegbahn, M. R. A. Blomberg, M. Svensson, *ibid.* **1993**, *115*, 4191; c) P. E. M. Siegbahn, M. Svensson, *ibid.* **1994**, *116*, 10124.
- [14] a) J. A. Bandy, M. L. H. Green, D. O'Hare, K. Prout, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1402; b) J. A. Bandy, M. L. H. Green, D. O'Hare, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1987**, 2823; c) M. L. H. Green, D. S. Joyner, J. M. Wallis, *ibid.* **1987**, 2823; d) M. L. H. Green, D. O'Hare, *ibid.* **1986**, 2469; e) in Lit. [49], Kap. 16, S. 260.
- [15] Für den Nachweis eines  $[H_2Rh(CH_3)_4]$ -Komplexes siehe R. J. Van Zee, S. Li, W. Weltner, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2976.
- [16] a) J. C. Weisshaar, *Acc. Chem. Res.* **1993**, *26*, 213; b) P. B. Armentrout, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **1990**, *41*, 313; c) J. A. Martinho-Simoes, J. L. Beauchamp, *Chem. Rev.* **1990**, *90*, 629; d) K. Eller, H. Schwarz, *ibid.* **1991**, *91*, 1121; e) H. Schwarz, *Chem. Ums. Zeit* **1991**, *25*, 268; f) P. B. Armentrout in Lit. [48], Kap. 14, S. 467; g) J. L. Beauchamp in Lit. [49], Kap. 2, S. 11.
- [17] a) D. Ritter, J. C. Weisshaar, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6426; b) J. Carroll, J. C. Weisshaar, *ibid.* **1993**, *115*, 800.
- [18] M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, M. Svensson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6095.
- [19] a) W. E. Billups, S. C. Chang, R. H. Hauge, J. L. Margrave, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 2039; b) *ibid.* **1995**, *117*, 1387.
- [20] T. C. Jackson, D. B. Jacobson, B. S. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1252.
- [21] a) S. W. Buckner, B. S. Freiser, *Polyhedron* **1988**, *7*, 1583; b) B. S. Freiser, *Acc. Chem. Res.* **1994**, *27*, 353.
- [22] D. Schröder, H. Schwarz, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2126; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1973.
- [23] a) D. J. Trevor, D. M. Cox, A. Kaldor, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 3742; b) R. L. Whetten, D. M. Cox, D. J. Trevor, A. Kaldor, *J. Phys. Chem.* **1985**, *89*, 566; c) Pd-Cluster: P. Fayet, A. Kaldor, D. M. Cox, *J. Chem. Phys.* **1990**, *92*, 254; d) Rh-Cluster: M. R. Zakin, D. M. Cox, A. Kaldor, *ibid.* **1988**, *89*, 1201; e) zusammenfassende Übersichten zur Reaktion von nackten Metallclustern mit Alkanen: K. H. Kafafi in Lit. [48], Kap. 12, S. 411; D. J. Trevor, A. Kaldor in Lit. [49], Kap. 3, S. 43.
- [24] a) R. C. Baetzold, *Solid State Commun.* **1982**, *44*, 781; b) E. Shustorovich, R. C. Baetzold, E. L. Muetterties, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 1100.
- [25] a) M. A. Graham, R. N. Perutz, M. Poliakoff, J. J. Turner, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *34*, C34; b) M. Poliakoff, J. J. Turner, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 2276; c) R. N. Perutz, J. J. Turner, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 4791; d) R. J. Mawby, R. N. Perutz, M. K. Whittlesley, *Organometallics* **1995**, *14*, 3268; e) C. E. Brown, Y. Ishikawa, P. A. Hackett, D. M. Rayner, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2530; f) T. J. Burkey in *Energetics of Organometallic Species* (Hrsg.: J. A. M. Simoes), Kluwer, Dordrecht, **1992**.
- [26] M. Brookhart, M. L. H. Green, *J. Organomet. Chem.* **1983**, *250*, 395.
- [27] a) U. Schubert, K. Ackermann, G. Kraft, B. Woerle, Z. *Naturforsch. B* **1983**, *38*, 1488; b) U. Schubert, G. Scholz, J. Müller, K. Ackermann, B. Woerle, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *306*, 303.
- [28] H.-B. Bürgi, *Angew. Chem.* **1975**, *87*, 461; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1975**, *14*, 460.
- [29] R. H. Crabtree, E. M. Holt, M. Lavin, S. M. Morehouse, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 1986.
- [30] U. Schubert, U. Bader, J. Müller, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *327*, 357.
- [31] a) A. H. Janowicz, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, *104*, 352; b) *ibid.* **1983**, *105*, 3929; c) J. K. Hoyano, W. A. G. Graham, *ibid.* **1982**, *104*, 3723; d) J. K. Hoyano, A. D. McMaster, W. A. G. Graham, *ibid.* **1983**, *105*, 7190; e) W. D. Jones, F. J. Feher, *ibid.* **1982**, *104*, 4240.
- [32] R. H. Crabtree, J. M. Mihelcic, J. M. Quirck, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7738.
- [33] D. Baudry, M. Ephritikine, H. Felkin, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 1243.
- [34] a) R. A. Periana, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 7332; b) J. M. Buchanan, J. M. Stryker, R. G. Bergman, *ibid.* **1986**, *108*, 1537; c) E. P. Wasserman, R. G. Bergman, C. B. Moore, *ibid.* **1988**, *110*, 6076; d) M. B. Sponsler, B. H. Weiller, P. O. Stoutland, R. G. Bergman, *ibid.* **1989**, *111*, 6841; e) B. H. Weiller, E. P. Wasserman, R. G. Bergman, C. B. Moore, G. C. Pimentel, *ibid.* **1989**, *111*, 8288; f) M. J. Hostettler, R. G. Bergman, *ibid.* **1992**, *114*, 7629; g) E. P. Wasserman, C. B. Moore, R. G. Bergman, *Science* **1992**, *255*, 315; h) R. H. Schultz, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7369; i) T. A. Mobley, C. Schade, R. G. Bergman, *ibid.* **1995**, *117*, 7822; j) B. Arudsten, T. A. Mobley, R. G. Bergman, T. H. Peterson, *Chem. Rev.* **1995**, *95*, 154. Weitere Arbeiten: k) Y. Ishikawa, C. E. Brown, P. A. Hackett, D. M. Rayner, *Chem. Phys. Lett.* **1988**, *150*, 506; l) X. Xie, J. D. Simon, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 291; m) G. R. Dobson, K. J. Asali, C. D. Cate, C. W. Cate, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 4471; n) C. E. C. A. Hop, T. B. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 355; o) J. Belli, C. M. Jensen, *Organometallics* **1996**, *15*, 1532.
- [35] A. A. Bengali, R. H. Schultz, C. B. Moore, R. G. Bergman, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 9585.
- [36] Für Untersuchungen zum Mechanismus der photolytischen Bildung von  $[Cp^*Rh(CO)]$  in C-H-Aktivierungsprozessen siehe D. P. Drolet, A. L. Rees, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4186.
- [37] a) S. C. Kaliaguine, B. N. Shelimov, V. B. Kazansky, *J. Catal.* **1978**, *55*, 384; b) M. D. Ward, J. F. Bradzil, S. P. Mehandru, A. B. Anderson, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 6515; c) K. Wada, K. Yoshida, T. Takatani, Y. Watanabe, *Appl. Catal. A* **1993**, *99*, 21; d) J. T. Yates, Jr., T. M. Duncan, S. D. Worley, R. W. Vaughn, *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 1219; e) J. C. S. Wong, J. T. Yates, Jr., *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 12640; f) T. H. Ballinger, J. T. Yates, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10074; g) *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 9979; h) J. C. S. Wong, J. T. Yates, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1610; i) E. A. Wouchoko, I. T. Yates, Jr., *ibid.* **1995**, *117*, 12557.
- [38] a) F. Calderazzo, *Angew. Chem.* **1977**, *89*, 305; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1977**, *16*, 299; b) D. Foster, *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 255; c) M. Orchin, G. Rupillius, *Catal. Rev.* **1972**, *6*, 85; d) M. Orchin, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 259; e) B. Cornils, W. A. Herrmann, M. Rasch, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2239; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2144.
- [39] T. Sakakura, T. Sodeyama, K. Sasaki, K. Wada, M. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 7221.
- [40] a) Zur C-H-Aktivierung mit Supersäuren siehe L. D. Field in Lit. [48], Kap. 8, S. 241; H. Pines, *The Chemistry of Catalytic Hydrocarbon Conversion*, Academic Press, New York, **1981**; G. A. Olah, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1519; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1393; b) zur Aktivierung mit freien Radikalen siehe W. A. Pryer, *Free Radicals*, McGraw-Hill, New York, **1966**.
- [41] a) J. J. Low, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 6928; b) *ibid.* **1984**, *106*, 8321; c) *ibid.* **1986**, *108*, 6115; d) *Organometallics* **1986**, *5*, 609; e) S. Obara, K. Kitaura, K. Morokuma, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 7482; f) E. N. Rodriguez-Arias, L. Rincon, F. Ruette, *Organometallics* **1992**, *11*, 3677; g) M. R. A. Blomberg, P. E. M. Siegbahn, M. Svensson, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 6095; h) P. E. M. Siegbahn, M. R. A. Siegbahn, M. Svensson, *New J. Chem.* **1991**, *15*, 727; i) *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4313; j) T. Ziegler, V. Tschinke, L. Fan, A. D. Becke, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 9177; k) J. Song, M. B. Hall, *Organometallics* **1993**, *12*, 3118; l) J.-Y. Saillard in Lit. [48], Kap. 7, S. 207; m) T. R. Cundari, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 340; n) *Organometallics* **1993**, *12*, 1998; o) P. Margl, T. Ziegler, P. E. Blöchl, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 12625; p) P. E. M. Siegbahn, *ibid.* **1996**, *118*, 1487.
- [42] a) N. Koga, K. Morokuma, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 5454; b) *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6883; c) D. Musaev, K. Morokuma, *ibid.* **1995**, *117*, 799.
- [43] a) Für C-H- und Si-H-Aktivierungen am  $[PtR_2]$ -Fragment lieferten ab-initio-Rechnungen vergleichbare Ergebnisse: S. Sasaki, M. Teki, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 5063; *ibid.* **1993**, *115*, 2373; b) für eine Übersicht über M-L-Bindungsstärken aus Gasphasenuntersuchungen siehe P. B. Armentrout in *Bonding Energetics in Organometallic Compounds* (ACS Symp. Ser. **1990**, 336), Kap. 2, S. 18.
- [44] M. Sato, T. Tatsuzumi, T. Kodama, M. Hidai, T. Uchida, Y. Uchida, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 4447.
- [45] X. L. Luo, G. J. Kubas, J. C. Bryan, C. J. Burns, C. J. Unkefer, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10312.
- [46] a) H. Piana, U. Schubert, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *411*, 303; b) H. Piana, U. Kirchgäßner, U. Schubert, *Chem. Ber.* **1991**, *124*, 743.
- [47] G. Kubas, wie zitiert in *Chem. Eng. News* **1995**, 73(5), 24.
- [48] *Selective Hydrocarbon Activation, Principles and Progress* (Hrsg.: J. A. Davies, P. L. Watson, A. Greenberg, J. F. Liebman), VCH, New York, **1987**.
- [49] *High Temperature Processes in Organometallic Chemistry* (ACS Symp. Ser. **1987**, 333).