

- J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 12626; c) Z. Romanova, K. Deshayes, P. Piotrowiak, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2444.
- [7] a) R. G. Chapman, J. C. Sherman, *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 4103; b) R. G. Chapman, J. C. Sherman, *Tetrahedron* **1997**, *53*, 15911; c) M. M. Conn, J. Rebek, Jr., *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 1647–1668; d) J. de Mendoza, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 1373.
- [8] a) P. Timmermann, W. Verboom, F. C. J. M. van Veggel, J. P. M. van Duynhoven, D. N. Reinhoudt, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2437; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2345; b) R. G. Chapman, J. C. Sherman, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 1962.
- [9] a) J. Kang, J. Rebek, Jr., *Nature* **1997**, *385*, 50; b) J. Kang, J. Santamaría, G. Hilmersson, J. Rebek, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 7389.
- [10] S. K. Körner, F. C. Tucci, D. M. Rudkevich, T. Heinz, J. Rebek, Jr., *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 187.
- [11] a) R. Wolfenden, M. Snider, C. Ridgway, B. Miller, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7419; b) A. Warshel, *J. Biol. Chem.* **1998**, *273*, 27035; c) W. R. Cannon, S. J. Benkovic, *J. Biol. Chem.* **1998**, *273*, 26257.
- [12] J. Yoon, C. Sheu, K. N. Houk, C. B. Knobler, D. J. Cram, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 9323.
- [13] T. Robbins, C. B. Knobler, D. Bellew, D. J. Cram, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 111.
- [14] K. M. Broadus, S. R. Kass, *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 6566.
- [15] Sämtliche neu synthetisierten Verbindungen ergaben C,H,N-Analysen innerhalb 0.5% der Theorie und in den HR-MALDI-Massenpektren [ $M^+ + Na$ ]-Signale ausreichender Intensität. Die Strukturen konnten durch  $^1\text{H-NMR}$ -, DQCOSY- und ROESY-Spektren bestätigt werden.
- [16] Für eine Diskussion der Thermo- und Photochemie von **1** siehe: a) H. Dürr, H. Nickels, L. A. Pacala, M. Jones, Jr., *J. Org. Chem.* **1980**, *45*, 973; b) A. A. Frimer, J. Weiss, Z. Rosenthal, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 2516; c) A. Nicolaides, T. Matsushita, K. Yonezzawa, S. Sawai, H. Tomioka, L. Stracener, J. A. Hodges, R. J. McMahon, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3870.
- [17] **4** ⊙ **1** bildet sich nicht, wenn **4** ⊙ TCE in Gegenwart von **1** gerührt wird.
- [18] Die bei **5** ⊙ **2** und **5** ⊙ **3** beobachtete Entropie-Enthalpie-Kompensation kann durch eine Umorganisation des Lösungsmittels entlang der Reaktionskoordinate erklärt werden. Derartige Effekte wurden von uns bei einer anderen Innerphasenreaktion beobachtet.<sup>[5b]</sup>
- [19] a) M. T. H. Liu, K. Toriyama, *Int. J. Chem. Kinet.* **1972**, *4*, 229; b) M. T. H. Liu, D. H. T. Chien, *Can. J. Chem.* **1974**, *52*, 247.
- [20] Die auf *n*BuOH bezogenen relativen Zersetzungsgeschwindigkeiten von **1** bei 38.5 °C betragen: CH<sub>3</sub>OH (1.06), CH<sub>3</sub>CN (1.11), CHCl<sub>3</sub> (1.16), PhBr (1.20), PhH (1.22), TCE (1.33), Ph<sub>2</sub>O (1.33), CHBr<sub>3</sub> (1.62).
- [21] a) I. D. R. Stevens, M. T. H. Liu, N. Soundararajan, N. Pake, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1990**, 661; b) M. T. H. Liu, *Chem. Soc. Rev.* **1982**, *11*, 127.
- [22] a) A. E. Keating, M. A. Garcia-Garibay, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10805; b) D. M. Miller, P. R. Schreiner, H. F. Schaefer III, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4137; c) B. Bigot, R. Ponec, A. Sevin, A. Devaquet, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 6575.
- [23] C. Sheu, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 8056.
- [24] Die Molecular-Mechanics-Rechnungen wurden, wie bei Sheu und Houk beschrieben,<sup>[23]</sup> für Vakuum mit dem Programm Macromodel und dem implementierten MM2-Kraftfeld durchgeführt (W. C. Still, A. Tempczyk, R. C. Hawley, T. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6127).
- [25] a) A. McCurdy, L. Jimenez, D. A. Stauffer, D. A. Dougherty, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10314; b) S. M. Ngola, D. A. Dougherty, *J. Org. Chem.* **1996**, *61*, 4355.
- [26] Diese Vorstellung entstammt einer genaueren Betrachtung der Abhängigkeit der Zersetzungsgeschwindigkeit von **1** von der Polarisierbarkeit des Mediums. Extrapoliert man auf ein Medium mit unendlichem Brechungsindex *n*, so ergibt sich eine maximale Geschwindigkeitserhöhung von lediglich  $k_{IP}/k_{BP} = 5$  (siehe Hintergrundinformationen).
- [27] M. K. Diedrich, D. Hochstrate, F.-G. Klärner, B. Zimny, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1993; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1079.

## Supramolekulare Clusterkatalyse: Hydrierung von Benzol an einem kationischen Trirutheniumcluster unter Zweiphasenbedingungen\*\*

Georg Süss-Fink,\* Matthieu Faure und Thomas R. Ward

Professor Lord Lewis of Newnham gewidmet

Die metallorganische Katalyse verläuft in der Regel über einen Katalysezyklus bestehend aus der Koordination des Substrats durch Ligandensubstitution oder durch oxidative Addition, der Umwandlung des koordinierten Substrats sowie der Ablösung des Produkts durch Dissoziation oder durch reduktive Eliminierung.<sup>[1]</sup> Klassische, gut untersuchte Systeme sind die Hydrierung von Olefinen durch den Wilkinson-Katalysator<sup>[2]</sup> und die Carbonylierung von Methanol mit Rhodiumiodid nach dem Monsanto-Verfahren.<sup>[3]</sup> Die vollständige Charakterisierung der Zwischenstufen bei letzterem Verfahren und der davon abgeleitete Katalysezyklus stellen eine Glanzleistung der metallorganischen Chemie dar.<sup>[4]</sup>

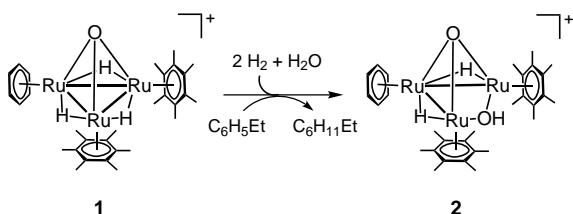
Bei all diesen Reaktionen wird angenommen, dass die Elementarschritte des katalytischen Prozesses in der 1. Koordinationssphäre des metallorganischen Katalysators ablaufen.<sup>[5]</sup> Wir haben jetzt gute Gründe zu glauben, dass metallorganische Katalysatoren ein Substrat ohne vorherige Koordination umwandeln können, wobei die Wechselwirkungen zwischen beiden Partnern ausschließlich auf zwischenmolekularen Kontakten beruhen. Obwohl eine Wasserstoffübertragung von einem Katalysatormolekül auf ein Substrat über einen rein auf Wasserstoffbrückenbindungen beruhenden Katalysator-Substrat-Komplex bereits als Mechanismus für Transferhydrierungen vorgeschlagen wurde,<sup>[6]</sup> sind katalytische Umwandlungen auf der Basis von Wirt-Gast-Wechselwirkungen und von molekularer Erkennung nur in der enzymatischen Katalyse allgemein anerkannt.<sup>[7]</sup>

Das wasserlösliche metallorganische Clusterkation **1** (siehe Schema 1), das aus  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  und  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_3]^+$  in wässriger Lösung zugänglich ist und als BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-Salz isoliert wird,<sup>[8]</sup> katalysiert die Hydrierung von aromatischen Substraten unter Zweiphasenbedingungen. Eine besonders hohe Aktivität von **1** wird bei der Hydrierung von Ethylbenzol beobachtet. Aus dem Reaktionsgemisch konnte das Clusterkation **2** als BF<sub>4</sub><sup>-</sup>-Salz isoliert werden (Schema 1).<sup>[9]</sup>

**2**, gelöst in Wasser, katalysiert die Hydrierung von Arenederivaten mit höherer Aktivität als **1**: Die Reaktion verläuft mit einem Katalysator/Substrat-Verhältnis von 1:1000 bei 110 °C unter Wasserstoffdruck (60 bar) und kräftigem Rühren des Zweiphasengemisches. Benzol ist nach 15 min fast voll-

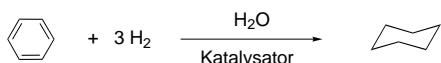
[\*] Prof. Dr. G. Süss-Fink, M. Faure, Prof. Dr. T. R. Ward  
Institut de Chimie, Université de Neuchâtel  
Case postale 2, 2007 Neuchâtel (Schweiz)  
Fax: (+41) 32-718-2511  
E-mail: georg.suess-fink@unine.ch

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt. Dem Johnson Matthey Technology Centre danken wir für eine Spende von Rutheniumchlorid.



Schema 1. Hydrolyse des geschlossenen Clusterkations **1** zum offenen Clusterkation **2** bei der Hydrierung von Ethylbenzol zu Ethylcyclohexan unter Zweiphasenbedingungen (kein freies C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> oder C<sub>6</sub>Me<sub>6</sub> nachweisbar).

ständig umgesetzt, wobei der katalytische Umsatz (TON) 911 beträgt, entsprechend einer katalytischen Umsatzfrequenz (TOF) von  $3644 \text{ h}^{-1}$ . **2** kann dabei unverändert als  $\text{BF}_4^-$ -Salz aus der wässrigen Phase zurückgewonnen und erneut eingesetzt werden. Unter gleichen Bedingungen katalysiert **1** die Hydrierung von Benzol nur mit einer TOF von  $289 \text{ h}^{-1}$  (Schema 2).



**Schema 2.** Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan, katalysiert durch **1**-BF<sub>4</sub> oder **2**-BF<sub>4</sub> (Katalysator/Substrat 1:1000, 60 bar H<sub>2</sub>, 110 °C) in Wasser (TOF 289 h<sup>-1</sup> für **1** und 3544 h<sup>-1</sup> für **2**).

Zwar katalysieren viele metallorganische Komplexe die Hydrierung von Olefinen oder Acetylenen, doch sind nur wenige Komplexe bekannt, die die Hydrierung von Arenderivaten katalysieren (TOF in Klammern):  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{Me}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-Cl})_2]\text{Cl}_2$  ( $241\text{ h}^{-1}$ ),<sup>[10]</sup>  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}_2(\mu_2\text{-Cl})_2]$  ( $11\text{ h}^{-1}$ ),<sup>[11]</sup>  $[(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)\text{Co}(\text{P}(\text{OMe})_3)_3]$  ( $0.7\text{ h}^{-1}$ ),<sup>[12]</sup>  $[\text{RuH}_2(\eta^2\text{-H}_2)_2(\text{PCy}_3)_2]$  ( $1.6\text{ h}^{-1}$ ),<sup>[13]</sup>  $[\text{Nb}(\text{OC}_6\text{HPh}_4\text{-}2,3,5,6)_2\text{Cl}_3]$  in Verbindung mit BuLi (1:3) ( $409\text{ h}^{-1}$ ),<sup>[14]</sup>  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{Ru}_4(\mu_3\text{-H})_4]\text{Cl}_2$  in Wasser ( $376\text{ h}^{-1}$ )<sup>[15]</sup> und in ionischen Flüssigkeiten ( $364\text{ h}^{-1}$ )<sup>[16]</sup> sowie  $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-Cl}_2)\text{Cl}_2]$  ( $1998\text{ h}^{-1}$ ) in Wasser.<sup>[17]</sup> Die Hydrierung von Arenderivaten fällt im Allgemeinen in den Bereich der heterogenen Katalyse: Millionen Tonnen Benzol werden jährlich mit Raney-Nickel als heterogenem Katalysator zu Cyclohexan hydriert; erst seit kurzem kommt das IFP-Verfahren (Institut Français du Pétrole) zum Einsatz,<sup>[18]</sup> das Nickel- und Cobaltsalze in Verbindung mit Trialkylaluminiumverbindungen verwendet.<sup>[19]</sup>

Bei der Hydrierung von Ethylbenzol mit **2** wird keine Substitution des  $\eta^6$ -gebundenen Arenliganden (Benzol oder Hexamethylbenzol) durch das aromatische Substrat beobachtet. Der aus der wässrigen Phase zurückgewonnene Rückstand zeigt ein identisches  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum und weist dieselbe katalytische Aktivität für weitere katalytische Ansätze auf wie das ursprüngliche  $\text{2-BF}_4^-$ . Diese auffällige Beobachtung schließt für die durch **2** katalysierte Hydrierung aromatischer Substrate einen konventionellen metallorganischen Mechanismus aus, bei dem das Substrat an das Metallzentrum des aktiven Komplexes koordiniert ist, weil in diesem Fall einer der drei aromatischen Liganden (entweder Benzol oder Hexamethylbenzol) in **2** durch Ethylbenzol substituiert werden sollte. Wir nehmen deshalb an, dass das aromatische

Substratmoleköl während des gesamten Katalysezyklus nicht an Ruthenium koordiniert ist, sondern nur über schwache intermolekulare Wechselwirkungen mit der Ru<sub>3</sub>-Oberfläche wechselwirkt. Dies ist möglich, weil die drei η<sup>6</sup>-Arenliganden in **2** eine hydrophobe Tasche bilden, welche in der Lage ist, das aromatische Substrat aufzunehmen und in einer perfekten Position unterhalb der Ru<sub>3</sub>-Oberfläche (gegenüber der Oxo-kappe) zu positionieren. Angesichts der Beobachtungen an Triterpen-Cyclasen<sup>[7]</sup> und aufgrund des lipophilen Charakters von Substrat und Katalysatorbindungstasche ist eine solche Wirt-Gast-Wechselwirkung sehr günstig, da das aromatische Substrat versucht, dem wässrigen Medium zu „entkommen“.

Um diese Hypothese zu überprüfen, haben wir Mischungen von Hexadeuterobenzol mit **1** und mit **2** (als  $\text{BF}_4^-$ -Salz) in Aceton massenspektrometrisch untersucht. Dabei ließen sich die Addukte  $\text{C}_6\text{D}_6 \subset \mathbf{1}$  und  $\text{C}_6\text{D}_6 \subset \mathbf{2} \cdot \text{H}_2\text{O}$  im Elektrospray-Massenspektrum eindeutig identifizieren. Die Intensität der Signale, die sich anhand ihres charakteristischen  $\text{Ru}_3$ -Isotopenmusters zuordnen lassen, steigt mit zunehmender  $\text{C}_6\text{D}_6$ -Konzentration in der Acetonlösung. Diese Befunde sprechen stark für die Hypothese einer Wirt-Gast-Wechselwirkung zwischen Substrat und Katalysator.

Die faciale Koordination eines Arenderivats an die Dreiecksfläche eines Clusters ist seit der Charakterisierung von  $[\text{Os}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-C}_6\text{H}_6}]$  durch Lewis et al. bekannt.<sup>[20]</sup> Solche Strukturen wurden als Modelle für die Chemisorption von Arenderivaten an einer Dreiecksstelle einer dichtest gepackten Metalloberfläche angesehen. Mit Arenderivaten als Hilfsliganden erhält man ein gutes Modell für die Wechselwirkung einer hydrophoben Dreiecksfläche mit einem Arenderivat. In der Cambridge Structural Database wurden elf solcher Strukturen gefunden, die aus drei  $\{(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)\text{M}\}$ -Einheiten und einer Arenkappe aufgebaut sind, was Cluster vom Typ  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_3\text{M}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Aren})]^{n+}$  ( $\text{M} = \text{Co, Ru, Rh, R} = \text{H, Me}$ ) ergibt (Abbildung 1a).<sup>[21]</sup> Stellt man diese Strukturen denen von **1** und **2** (Abbildung 1b) gegenüber, dann fällt auf, dass letztere ideale Voraussetzungen für die Aufnahme eines Benzolgastes aufweisen. Es soll jedoch betont werden, dass alle drei Rutheniumzentren in **1** und **2** koordinativ gesättigt sind und den Benzolgast daher nicht koordinativ binden können. Die Wirt-Gast-Wechselwirkung muss daher ausschließlich auf schwachen hydrophoben Kräf-

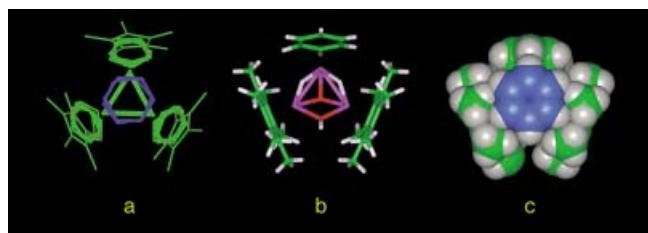
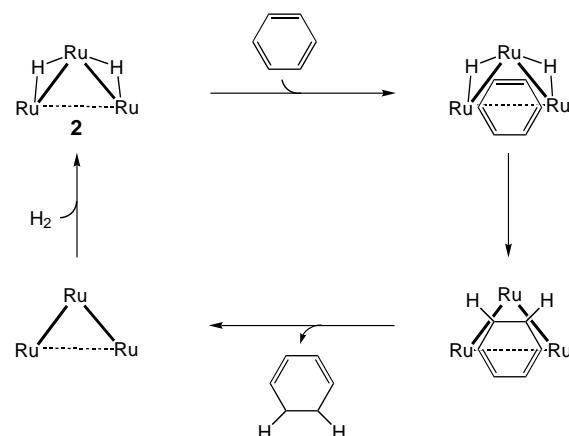


Abbildung 1. a) Überlagerung der Molekülstrukturen von elf strukturell gesicherten Clustern  $[(\eta^5\text{-C}_5\text{R}_5)_3\text{M}_3(\mu_3\text{-}\eta^2\text{:}\eta^2\text{-Aren})]^{n+}$  ( $\text{M} = \text{Co, Ru, Rh}$ ); Wasserstoffatome und Arenliganden sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen; b) Molekülstruktur von **2**; die hydrophobe Tasche und die Präorganisation zur Aufnahme des Benzolgastes sind hervorgehoben; C grün, H weiß, Ru magenta, O rot; c) CPK-Modell der optimierten Struktur von  $\text{C}_6\text{H}_6 \subset \mathbf{2}$ ; der  $\{\text{Ru}\}_{12}\text{-C}_6\text{H}_6$ -Abstand ist festgelegt auf  $3 \text{ \AA}$ ,  $\eta^6$ -gebundene Arene grün und weiß, eingelagertes Benzol blau und weiß.

ten und auf Van-der-Waals-Kontakten beruhen. Darüber hinaus schirmen die Hydrid- und Hydroxidbrücken den Zugang des Gastmoleküls zur Metallfläche ab.

In einer Modellrechnung<sup>[22]</sup> wurde ein Benzolmolekül in der durch die drei  $\eta^6$ -gebundenen Arenliganden aufgespannten hydrophoben Tasche platziert. Bei einer Fixierung des ( $\text{Ru}_3$ -Fläche)-Benzol-Abstandes auf 3.00 Å lässt die Minimierung der sterischen Abstoßung keine wesentliche Umlagerung des Clusterverbandes zur Aufnahme des Benzolgastes in dem hydroxoverbrückten Cluster **2** erwarten (kleinster H-H-Abstand 1.60 Å; Abbildung 1 c). Mit dem katalytisch weniger aktiven Cluster **1** ergibt ein ähnliches Vorgehen kleinere H-H-Abstände (1.28 Å) in der energieminierten Struktur, was dafür spricht, dass der Cluster entspannen muss, um den Benzolgast aufzunehmen.

Wir nehmen an, dass die Hydrierung des aromatischen Substrats innerhalb der hydrophoben Tasche des Katalysatormoleküls schrittweise über Cyclohexadien und Cyclohexen als Intermediate verläuft. Dementsprechend ergibt die Hydrierung der disubstituierten *o*-, *m*- und *p*-Xyole stets die *cis*- und *trans*-Isomere der jeweiligen Dimethylcyclohexane, was bedeutet, dass nach dem Dihydridtransfer das (teilweise) reduzierte Substrat die hydrophobe Tasche verlassen muss, um die Regenerierung des aktiven Katalysators durch oxidative Addition von  $\text{H}_2$  zu ermöglichen. In Einklang damit werden bei der Zweiphasenhydrierung von Benzol mit **2-BF<sub>4</sub>** (Katalysator/Substrat-Verhältnis 1:1000,  $\text{H}_2$  60 bar, 20 °C, 1 h) gaschromatographisch tatsächlich geringe Mengen an 1,3-Cyclohexadien und Cyclohexen gefunden. Ein Mechanismus, der diesen Vorgang beschreibt, ist in Schema 3 dargestellt.



Schema 3. Vorgeschlagener Mechanismus für die schrittweise katalytische Hydrierung von Benzol zu Cyclohexan (erster Schritt: Benzol zu 1,3-Cyclohexadien) mit dem intakten Clusterkation **2** (der Übersichtlichkeit halber wurden Aren-, Oxo- und Hydroxoliganden weggelassen).

Die durch **2-BF<sub>4</sub>** katalysierte Reaktion von Cyclohexan mit  $\text{D}_2$  in  $\text{H}_2\text{O}$  (Katalysator/Substrat-Verhältnis 1:1000,  $\text{D}_2$  60 bar, 110 °C, 15 min) ergibt ausschließlich 1,2-Dideuteriocyclohexan, was für eine Dihydridübertragung vom Cluster auf das Substrat spricht und nicht für eine Monohydridübertragung mit nachfolgender Protonierung durch Wasser.

Die Hypothese einer supramolekularen Katalyse wird weiterhin gestützt durch die auffällige Substratselektivität

dieser Clusterkatalysatoren: Tatsächlich werden nur Benzol und sterisch mäßig gehinderte Benzolderivate (z.B. Toluol, Ethylbenzol, Xyole) effizient hydriert. Wie man anhand von Abbildung 1 c erwarten kann, sind hochsubstituierte Benzolderivate (z.B. Tetra- und Hexamethylbenzol) zu raumerfüllend, um in die hydrophobe Tasche von **1** und **2** zu passen; sie werden deshalb nicht hydriert.

Um die Möglichkeit einer Katalyse durch Mikropartikel (Kolloide oder Nanocluster) auszuschließen, haben wir ein Katalysatorkift-Experiment mit Quecksilber durchgeführt.<sup>[23–25]</sup> Quecksilber vergiftet bekanntmaßen heterogene Katalysatoren durch Amalgambildung; katalytisch aktive Metallpartikel, gebildet durch Zersetzung molekularer Vorstufen, werden auf diese Weise amalgamiert, was zum vollständigen Verlust der katalytischen Aktivität führt.<sup>[26]</sup> Allerdings zeigt eine wässrige Lösung von **2-BF<sub>4</sub>** nach einstündigem Röhren mit metallischem Quecksilber und anschließender Filtration fast die gleiche katalytische Aktivität für die Benzolhydrierung wie vorher (TOF 3500 h<sup>-1</sup>). Dieses Experiment spricht eindeutig für intakte  $\text{Ru}_3$ -Cluster als die katalytisch aktive Spezies.

Mit **2-BF<sub>4</sub>** als Katalysator lässt sich Benzol sogar bei Raumtemperatur hydrieren: Unter Zweiphasenbedingungen (Wasser/Benzol) und bei einem Wasserstoffdruck von 60 bar werden innerhalb von 4 h 98 % des Benzols umgesetzt (TON 980, TOF 245 h<sup>-1</sup>). Kein anderer Katalysator kann Benzol unter solch milden Bedingungen hydrieren.

Vom rein akademischen Standpunkt aus sind die Hydrierkatalysatoren **1** und **2** von Interesse, weil sie den Weg für einen Paradigmenwechsel in der Clusterkatalyse ebnen. Cluster werden oft als molekulare Gebilde angesehen, die an der Schnittstelle zwischen homogenen und heterogenen Systemen liegen. Die hier beschriebenen Katalysatorsysteme liegen aber an der Schnittstelle zwischen homogener, heterogener und enzymatischer Katalyse. Für mögliche Anwendungen in der Industrie dürfte der Cluster **2** hoch interessant sein, weil er unseres Wissens der mildeste und effizienteste molekulare Hydrierkatalysator für Arenderivate ist. Darüber hinaus tragen diese Katalysatoren keine kostspieligen Liganden: Sie lassen sich formal als gelöste Rutheniumionen auffassen, deren Ligandenhülle entweder vom Lösungsmittel (Aren oder Wasser) oder vom Gas (Wasserstoff) zur Verfügung gestellt wird.

Eingegangen am 5. Juli 2001 [Z17436]

- [1] a) S. Bhaduri, D. Mukesh, *Homogeneous Catalysis*, Wiley-Interscience, New York, **2000**; b) *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**; c) G. W. Parshall, S. D. Ittel, *Homogeneous Catalysis*, Wiley-Interscience, New York, **1992**.
- [2] B. R. James, *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 319.
- [3] D. Forster, *Adv. Organomet. Chem.* **1979**, *17*, 255.
- [4] P. M. Maitlis, A. Haynes, G. J. Sunley, M. J. Howard, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 2187.
- [5] W. A. Herrmann, B. Cornils, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1074; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1048.
- [6] a) R. Noyori, T. Okuma, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 41; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 40; b) M. Yamakawa, H. Ito, R. Noyori, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 1466; c) D. A. Alonso, P. Brandt, S. J. M. Nordin, P. G. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 9580; d) K. Abdur-Rashid,

- A. J. Lough, R. H. Morris, *Organometallics* **2000**, *19*, 2655; e) D. G. I. Petra, J. N. H. Reek, J.-W. Handgraaf, E. J. Meijer, P. Dierkes, P. C. J. Kamer, J. Brussee, H. E. Schoemaker, P. W. N. M. van Leeuwen, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 2818.
- [7] K. U. Wendt, G. E. Schultz, E. J. Corey, D. R. Liu, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2930; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 2812.
- [8] M. Faure, M. Jahncke, A. Neels, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *Polyhedron* **1999**, *18*, 2679.
- [9] M. Faure, A. Tesuro Vallina, H. Stoeckli-Evans, G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *621*, 103.
- [10] M. A. Bennett, T.-N. Huang, T. W. Turney, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1979**, 312.
- [11] M. J. Russel, C. White, P. M. Maitlis, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1977**, 427.
- [12] a) E. L. Muetterties, F. J. Hirsekorn, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, *96*, 4063; b) F. J. Hirsekorn, M. C. Rakowski, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 237; c) L. S. Stuhl, M. Rakowski Dubois, F. J. Hirsekorn, J. R. Bleeke, A. E. Stevens, M. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100*, 2405.
- [13] A. F. Borowski, S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *J. Mol. Catal. A: Chem.*, im Druck.
- [14] a) I. P. Rothwell, *Chem. Commun.* **1997**, 1331; b) V. M. Visciglio, J. R. Clark, M. T. Nguyen, D. R. Mulford, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 3490.
- [15] L. Plasseraud, G. Süss-Fink, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *539*, 163.
- [16] E. Garcia Fidalgo, L. Plasseraud, G. Süss-Fink, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1998**, *132*, 5.
- [17] P. J. Dyson, D. J. Ellis, D. G. Parker, T. Welton, *Chem. Commun.* **1999**, 25.
- [18] D. Durand, G. Hillion, C. Lassau, L. Sajus, US Patent 4271323, **1981**.
- [19] H. Brunner in *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds* (Hrsg.: B. Cornils, W. A. Herrmann), VCH, Weinheim, **1996**, p. 216.
- [20] M. P. Gomez-Sal, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, A. H. Wright, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1682.
- [21] CSD Refcodes FEBLIH, FEBNOP, GEHZIC, HIPKUM, HIPLAT, KIRWEL, PIDVAZ, REKPOM, REKPUS, REPYEQ, REPYIU.
- [22] Die Gasphasengeometrie der Wirt-Gast-Komplexe  $[C_6D_6 \subset \mathbf{1}]^+$  und  $[C_6D_6 \subset \mathbf{2}]^+$  wurde mit dem ESFF(Extensible Systematic Force Field)-Code optimiert. Bei eingefrorener Clustergeometrie wurde der Benzolgast allmählich der offenen Seite des Clusters genähert. Die Gesamtenergie wurde durch Variation der Benzolorientierung bezüglich der  $\{Ru_3\}$ -Fläche minimiert. Siehe S. Barlow, A. L. Rohl, S. Shi, C. M. Freeman, D. O'Hare, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 7578.
- [23] K. S. Weddle, J. D. Aiken III, R. G. Finke, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 5653.
- [24] a) J. Schulz, A. Roucoux, H. Patin, *Chem. Commun.* **1999**, 535; b) J. Schulz, A. Roucoux, H. Patin, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 618.
- [25] P. Foley, R. Di Cosimo, G. M. Whitesides, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6713.
- [26] R. M. Laine, *J. Mol. Catal.* **1982**, *14*, 137.

## Immobilisierte, hochgeladene Kolloidkristalle: ein neuer Weg zu dreidimensional mesoskalig strukturierten Materialien\*\*

Christoph Lellig, Wolfram Härtl, Joachim Wagner und  
Rolf Hempelmann\*

In den letzten Jahrzehnten ist das Interesse an makroporösen, mesoskalig strukturierten Materialien ständig gestiegen, und sie sind inzwischen Gegenstand intensiver Forschung. Wegen ihres periodisch, auf einer Längenskala im Bereich der Wellenlänge von sichtbarem Licht variierenden Brechungsindexes haben diese Materialien ganz besondere optische Eigenschaften. Insbesondere können photoni sche Bandlücken auftreten, die Möglichkeiten zur Manipulation von Licht eröffnen.<sup>[1–5]</sup> Abgesehen von den Anwendungen in der Optik können diese Materialien auch für den Einsatz in anderen Bereichen optimiert werden, z. B. in der Katalyse.<sup>[6, 7]</sup> Bisherige Präparationsmethoden nutzen die Selbstorganisation von Harte-Kugel-Systemen oder Emulsionen, um ein poröses Material mit einer dreidimensionalen Anordnung kugelförmiger Hohlräume herzustellen.<sup>[8–13]</sup>

Im folgenden stellen wir eine neue Methode zur Präparation metallischer Mesostrukturen vor, die von hochgeladenen Polymerkolloiden ausgeht. Bei niedriger Ionenstärke des Suspensionsmediums ordnen sich hochgeladene Kolloide von selbst unter Bildung flüssigkeitsähnlicher, glasartiger oder kristalliner Strukturen, die sich in einem vernetzten Polyacrylamid-Hydrogel immobilisieren lassen.<sup>[14, 15]</sup> Derartige Hydrogele können unter anderem als chemische Sensoren oder als „entropic traps“ für die Trennung von Makromolekülen Verwendung finden.<sup>[16]</sup> Unseren Experimenten zufolge sind solche Hydrogele auch geeignete Template für die Synthese mesoskalig geordneter Metalle. In Kristallen aus hochgeladenen Kolloiden kommt es aufgrund der langreichweiten, abstoßenden Wechselwirkungen zu Interpartikel-Abständen, die von der Teilchenzahldichte der Kolloidpartikel abhängen. Man kann also in solchen Kristallen aus hochgeladenen Teilchen die Gitterkonstante über die Vorgabe der Konzentration der kolloidalen Teilchen gezielt einstellen. Nach der DLVO-Theorie<sup>[17]</sup> (DLVO = Derjaguin – Landau – Vervey – Overbeek) wechselwirken die geladenen Partikel über ein abgeschirmtes elektrostatisches Yukawa-Potential miteinander. Die Stärke der Wechselwirkung wird dabei in hohem Maße von der Ionenstärke des Suspensionsmediums beeinflusst. Kristalle aus derartigen hochgeladenen Kolloiden reagieren daher empfindlich auf Verunreinigungen im Dispersionsmedium. Zudem überstehen die kolloidalen Kristalle Erschütterungen und Temperaturschwankungen in der Regel nicht, was die Möglichkeiten ihrer Verwendung als Templat bei der Synthese dreidimensional mesostrukturierter

[\*] Prof. Dr. R. Hempelmann, Dipl.-Chem. C. Lellig,  
Priv.-Doz. Dr. W. Härtl, Dr. J. Wagner  
Physikalische Chemie  
Universität des Saarlandes, Zentrum für Umweltforschung  
Am Markt, Zeile 4, 66125 Saarbrücken (Deutschland)  
Fax: (+49) 6897-798196  
E-mail: r.hempelmann@mx.uni-saarland.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der DFG (SFB 277) unterstützt.