

Ein oktaedrischer Rhodium-Cluster mit sechs Phosphan- und zwölf Hydridliganden, dem zehn Elektronen fehlen

Paul J. Dyson* und J. Scott McIndoe*

Stichwörter:

Clusterverbindungen · Elektronenstruktur · Hydridliganden · P-Liganden · Rhodium

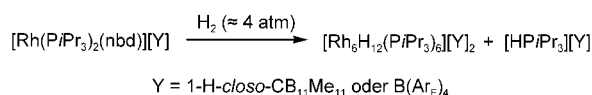
Cluster später Übergangsmetalle (niedriger Oxidationsstufe) mit π -Acceptorliganden sowie Cluster früher Übergangsmetalle (hoher Oxidationsstufe) mit π -Donorliganden werden seit einigen Jahrzehnten intensiv untersucht.^[1] Neben den faszinierenden strukturellen Aspekten der Clusterverbindungen und der Erforschung ihrer Bindungseigenschaften, bilden mögliche Anwendungen ein Hauptmotiv dieser Studien. Es wurde vermutet, dass Übergangsmetallcluster als effektive Katalysatoren wirken, die eine Lücke zwischen einkernigen Spezies und kolloidalen (oder heterogenen) Katalysatoren ausfüllen und neue Möglichkeiten für Katalyse und organische Synthese bieten.^[2]

Studien an der Schnittstelle zwischen der Clusterchemie früher und später Übergangsmetalle sind spärlich zu finden, wenn auch Polyoxometallate mit metallorganischen Fragmenten kombiniert wurden^[3] und Bindungen zwischen späten und frühen Übergangsmetallen wohlbekannt sind.^[4] Weller et al. berichteten nun kürzlich über einen oktaedrischen Cluster des späten Übergangsmetalls Rhodium, der in

Struktur und Elektronenzahl den Clustern früher Übergangsmetalle ähnelt^[5] und damit eine Brücke zwischen diesen beiden sonst scharf abgegrenzten

Clustertypen schlägt. Die Synthese des Clusters ist bemerkenswert einfach und besteht aus der Reduktion des Komplexes $[\text{Rh}(\text{L}_2)(\text{nbd})]^+$ unter Wasserstoff (L ist ein Phosphanligand, nbd Norbornadien). Die Rhodium-Vorstufe gehört zu einer häufig eingesetzten Klasse von Hydrierungskatalysatoren, speziell für asymmetrische Reduktionen, wenn L_2 ein chiraler Bisphosphanligand ist.^[6] Es stellt sich deshalb die Frage, was das Besondere an der zu diesem ungewöhnlichen Cluster führenden Synthese ist (abgesehen von der Tatsache, dass im Reaktionsgemisch kein Substrat vorliegt). Eine endgültige Antwort hierauf steht noch aus, drei Faktoren scheinen aber maßgeblich zu sein: 1) Ausgangspunkt der Synthese war ein Rhodiumsalz eines schwach koordinierenden Anions, in diesem Fall 1-H-closo- $[\text{CB}_{11}\text{Me}_{11}]^-$ oder $[\text{B}(\text{Ar}_F)_4]^-$ ($\text{Ar}_F = 3,5\text{-Bis(trifluormethyl)phenyl}$). 2) Es wurden relativ schwach koordinierende Lösungsmittel verwendet ($\text{C}_6\text{H}_5\text{F}$ oder CH_2Cl_2). 3) Es wurde ein Phosphanligand verwendet, der die ideale räumliche Struktur hat, um eine Schutzhülle um den Cluster zu bilden (siehe unten). Die Synthese des betreffenden Clusters, $[\text{Rh}_6(\text{PiPr}_3)_6(\mu\text{-H})_{12}]^{2+}$, ist in Schema 1 dargestellt. Der Anteil des Clusters im Produkt entspricht etwa 20 % des Ausgangsmaterials – die übrigen Produkte wurden nicht charakterisiert.

Das $[\text{Rh}_6(\text{PiPr}_3)_6(\mu\text{-H})_{12}]^{2+}$ -Dikation hat die Struktur eines im Wesentlichen



Schema 1. Bildung des Clusters $[\text{Rh}_6(\text{PiPr}_3)_6(\mu\text{-H})_{12}]^{2+}$.

regelmäßigen Oktaeders. An jeder Ecke befindet sich ein Phosphanligand, und die Kanten sind jeweils durch Hydridliganden verbrückt (Abbildung 1). Die Ligandenanordnung erinnert an den Cluster $[\text{Zr}_6(\mu\text{-Cl})_{12}(\text{PMe}_2\text{Ph})_6(\text{H})_x]$ eines frühen Übergangsmetalls.^[7]

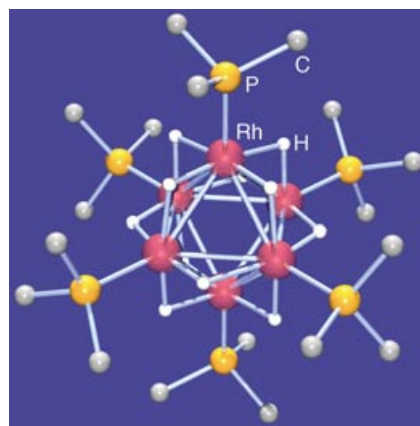


Abbildung 1. Kugel-Stab-Modell der Struktur von $[\text{Rh}_6(\text{PiPr}_3)_6(\mu\text{-H})_{12}]^{2+}$. Isopropylgruppen sind zur besseren Übersicht durch ein einzelnes Kohlenstoffatom dargestellt. Das Diagramm wurde mit POV-RAY unter Verwendung von ORTEP-3.8 erstellt.^[8]

Wie das Kalottenmodell in Abbildung 2 illustriert, wird der Metallkern fast vollständig von den Isopropylgruppen der Phosphanliganden ummantelt, was möglicherweise die Stabilität des Clusters erklärt. Von den etwa 90 bekannten Beispielen strukturell charak-

[*] Prof. Dr. P. J. Dyson
Institut des Sciences et
Ingénierie Chimiques
Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne
EPFL-BCH, 1015 Lausanne (Schweiz)
Fax: (+41) 21-693-9885
E-mail: paul.dyson@epfl.ch
Prof. Dr. J. S. McIndoe
Department of Chemistry
University of Victoria
P.O. Box 3065
Victoria BC V8W 3V6 (Kanada)
Fax: (+1) 250-721-7147
E-mail: mcindoe@uvic.ca.

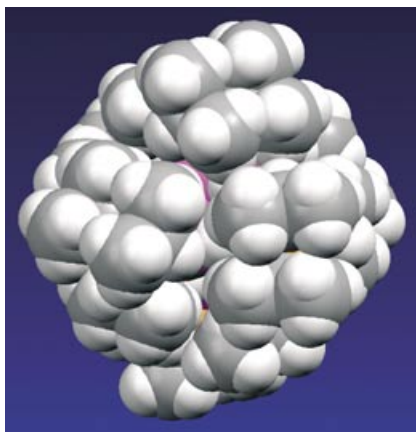


Abbildung 2. Kalottenmodell der Struktur von $[\text{Rh}_6(\text{PiPr}_3)_6(\mu\text{-H})_{12}]^{2+}$.

terisierter $[\text{M}_6(\text{PR}_3)_6\text{L}_x]$ -Cluster enthalten die meisten sterisch wenig anspruchsvollen Liganden (typischerweise PEt_3). Mit $[\text{W}_6(\mu_3\text{-S})_8(\text{PCy}_3)_6]$ (Cy = Cyclohexyl)^[9] ist nur ein Cluster aus dieser Gruppe bekannt, der einen voluminöseren Liganden als PiPr_3 enthält. Infolge der Anordnung von sechs sperrigen Phosphanliganden um den Kern des Clusters wird die Oktaedergeometrie gestört, vermutlich trägt die effiziente Packung aber wesentlich zur Stabilisierung der vielen labilen Hydridliganden bei.

Hinsichtlich seiner Elektronenstruktur ähnelt der Cluster eher den Clustern früher Übergangsmetalle mit π -Donorliganden als den Clustern später Übergangsmetalle mit π -Acceptorliganden. Die meisten oktaedrischen Cluster mit π -Acceptorliganden haben 86 Elektronen. Ausnahmen davon finden sich bei späten Übergangsmetallen selten und beschränken sich auf Cluster mit ungewöhnlichen Ligandenanordnungen und/oder Metallen der Gruppen 10 und 11; ein Beispiel ist $[\text{Ni}_6(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_6]$ mit 90 Elektronen.^[10] Cluster des Typs $[\text{M}_6(\mu_3\text{-E})_8(\text{PR}_3)_6]$ (M = Metall der Gruppe 6–9; E = S, Se oder Te) früher und später Übergangsmetalle sind vielfach bekannt^[11] und haben Elektronenzahlen^[12] zwischen 79 für $[\text{W}_6(\mu_3\text{-S})_8(\text{PEt}_3)_6]^+]$ ^[13] und 98 für $[\text{Co}_6(\mu_3\text{-S})_8(\text{PEt}_3)_6]$.^[14] Demgegenüber besitzt $[\text{Rh}_6(\text{PiPr}_3)_6(\mu\text{-H})_{12}]^{2+}$ nur 76 Elektronen, eine Zahl, die bei späten Übergangsmetallen ohne Beispiel ist und bei frühen Übergangsmetallen nur von Halogenidclustern wie $[\text{M}_6(\mu\text{-Cl})_{12}\text{Cl}_6]^{4-}$ (M = Nb, Ta; ebenfalls 76 Elektronen) erreicht wird.

Das Hydrid/Rhodium-Verhältnis ist bemerkenswert – eines der höchsten bislang beobachteten. Hohe Hydrid-Metall-Verhältnisse sind für die Wasserstoff-Speicherung interessant und spielen eine Rolle bei der katalytischen Hydrierung (Beschleunigung von Reduktionen durch Freisetzung von Wasserstoff).^[15]

Wahrscheinlich darf man davon sprechen, dass die Popularität der Clusterchemie seit ihrem Höhenpunkt in den späten 80er Jahren gesunken ist. Aber auch ohne die hochgesteckten Erwartungen von damals bleibt sie ein fruchtbares Gebiet, und einige hervorragende Arbeiten sind seither ausgeführt worden. Vielkernige Cluster wie $[\text{Os}_{20}(\text{CO})_{40}]^{2-}$,^[16] $[\text{Ni}_{35}\text{Pt}_9(\text{CO})_{48}]^{6-}$,^[17] $[\text{Pd}_{145}(\text{CO})_x(\text{PET}_3)_{30}]^{18} und $[\text{Cu}_{146}\text{Se}_{73}(\text{PPh}_3)_{30}]^{19} wurden hergestellt und kristallographisch charakterisiert – einige davon übertreffen die Größe vieler Kolloide. Es wurde über eine faszinierende Reihe von Ruthenium-Palladium- und Ruthenium-Platin-Clustern berichtet, die durch Kondensation vorgefertigter Ruthenium-Cluster mit der $\{\text{M}(\text{PiBu}_3)_3\}$ -Einheit (ebenfalls eine aktive Katalysator-Vorstufe, allerdings für C-C-Kupplungen) zugänglich sind.^[20] Verwandte Verbindungen wurden als Vorstufen für hochaktive trägerfixierte Nanopartikelkatalysatoren eingesetzt.^[21] Auch wurde die anhaltende Frage, ob intakte Cluster als Katalysatoren wirken können, letztendlich geklärt, wenigstens für Hydrierungen. Der Beweis für eine Aktivität wurde mit NMR-Spektroskopie in Gegenwart von Parawasserstoff erbracht, allerdings ist der Prozess in hohem Maße lösungsmittelabhängig, was die kontroverse Behandlung dieses Themas in der Literatur erklären mag.^[22] Die Entstehung von $[\text{Rh}_6(\text{PiPr}_3)_6(\mu\text{-H})_{12}]^{2+}$ aus $[\text{Rh}(\text{PiPr}_3)_2(\text{nbd})]^+$ unter einer Wasserstoffatmosphäre wirft noch eine weitere Frage auf: Könnte es sein, dass Cluster, speziell solche, die elektronisch so ungesättigt und mutmaßlich reaktiv sind wie $[\text{Rh}_6(\text{PiPr}_3)_6(\mu\text{-H})_{12}]^{2+}$, die aktiven Katalysatoren in Hydrierungen mit den häufig verwendeten $[\text{Rh}(\text{PiPr}_3)_2(\text{nbd})]^+$ -Vorstufen sind? Schließlich werden diese Hydrierungen unter Bedingungen geführt, die denen bei der Synthese von $[\text{Rh}_6(\text{PiPr}_3)_6(\mu\text{-H})_{12}]^{2+}$ entsprechen, mit dem einzigen Unterschied, dass ein$$

Substrat anwesend ist. Es ist bereits bekannt, dass sich homogene (einkernige) Präkatalysatoren oft zu Nanopartikeln zersetzen, die dann als aktive Katalysatoren wirken.^[23] Wenig Aufmerksamkeit wurde aber den Mechanismen gewidmet und der Frage, ob molekulare Clusterintermediate eine maßgebliche Rolle dabei spielen. Es ist durchaus möglich, dass die charakteristischen spektroskopischen Eigenschaften von $[\text{Rh}_6(\text{PiPr}_3)_6(\mu\text{-H})_{12}]^{2+}$ derartige Untersuchungen vorantreiben.

Die einzigartige Clusterchemie, der Weller et al. einen Weg bereitet haben, lässt sich in viele Richtungen weiterentwickeln. Zusätzlich zu den Röntgenstrukturdaten wäre z. B. eine Neutronenbeugungsstudie zur exakten Bestimmung der Hydridpositionen sinnvoll. Das Strukturmotiv von $[\text{Rh}_6(\text{PiPr}_3)_6(\mu\text{-H})_{12}]^{2+}$ könnte auf andere späte Übergangsmetalle und andere sperrige Zweielektronendonoriganden übertragen werden, und möglicherweise lässt sich auch die Zahl der Hydridliganden verändern, woraus sich vielversprechende Ansätze für dieses neue Gebiet der Clusterchemie ergeben.

Online veröffentlicht am 10. November 2004

- [1] Beispiele hierzu: a) *Metal Clusters in Chemistry* (Hrsg.: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby), Wiley-VCH, New York, 1999; b) *Early Transition Metal Clusters with pi-Donor Ligands* (Hrsg.: M. H. Chisholm), Wiley-VCH, New York, 1995.
- [2] E. L. Muetterties, T. N. Rhodin, E. Band, C. Brucker, H. Pretzer, *Chem. Rev.* **1979**, 79, 91.
- [3] D. Laurencin, E. G. Fidalgo, R. Villeneuve, F. Villain, P. Herson, J. Pacifico, H. Stoeckli-Evans, M. Benard, M. M. Rohmer, G. Süß-Fink, A. Proust, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 208.
- [4] L. H. Gade, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 2768; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 2659.
- [5] M. J. Ingleson, M. F. Mahon, P. R. Raithby, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 4784.
- [6] H. U. Blaser, C. Malan, B. Pugin, F. Spindler, H. Steiner, M. Studer, *Adv. Synth. Catal.* **2003**, 345, 103.
- [7] F. A. Cotton, P. A. Kibala, W. J. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 298; L. Chen, F. A. Cotton, W. A. Wojtczak, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2050; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 1877.

- [8] L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, 30, 565.
- [9] S. Jin, D. Venkataraman, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 2747.
- [10] M. S. Paquette, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, 102, 6621.
- [11] I. Dance, K. Fisher, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, 41, 637.
- [12] P.-D. Fan, P. Deglmann, R. Ahlrichs, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1059.
- [13] L. I. Hill, S. Jin, R. Zhou, D. Venkataraman, F. J. DiSalvo, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2660.
- [14] F. Cecconi, C. A. Ghilardi, S. Midollini, A. Orlandini, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, 76, L183.
- [15] H. Gao, R. J. Angelici, *Organometallics* **1999**, 18, 989.
- [16] A. J. Amoroso, L. H. Gade, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, W.-T. Wong, *Angew. Chem.* **1991**, 103, 102; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, 30, 107.
- [17] C. Femoni, M. C. Iapalucci, G. Longoni, P. H. Svensson, P. Zanello, F. F. De Biani, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 2318.
- [18] N. T. Tran, D. R. Powell, L. F. Dahl, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 4287; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 4121.
- [19] H. Krautscheid, D. Fenske, G. Baum, M. Semmelmann, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1303; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1303.
- [20] R. D. Adams, B. Captain, W. Fu, M. B. Hall, J. Manson, M. D. Smith, C. E. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 5253.
- [21] J. M. Thomas, B. F. G. Johnson, R. Raja, G. Sankar, M. A. Midgley, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 20.
- [22] D. Blazina, S. B. Duckett, P. J. Dyson, J. A. B. Lohman, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 3992; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 3874.
- [23] P. J. Dyson, *Dalton Trans.* **2003**, 2964.

Quality counts...

The best of chemistry every week



Wiley-VCH

P.O. Box 10 11 61
69451 Weinheim
Germany
Phone +49 (0) 6201-606-400
Fax +49 (0) 6201-606-184
e-mail: angewandte@wiley-vch.de

www.angewandte.org

Angewandte Chemie International Edition is a journal of the GDCh, the German Chemical Society

GDCh



WILEY-VCH