

# Wasserstoffschwamm? Ein heteronuclearer Cluster, der große Wasserstoffmengen absorbiert\*\*

Paul J. Dyson\* und J. Scott McIndoe\*

## Stichwörter:

Clusterverbindungen · Hydridliganden · Platin · Rhenium · Wasserstoffspeicher

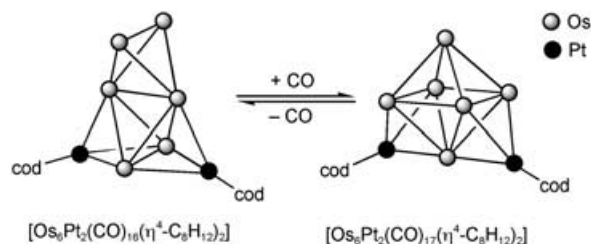
Cluster zeigen einzigartige Reaktivitätsmuster, die sich von denjenigen der Einkernkomplexe ebenso unterscheiden wie von denjenigen der Nanopartikel und der Metalle.<sup>[1]</sup> Während sowohl einkernige als auch Clusterspezies Ligandensubstitutionsreaktionen über assoziative, dissoziative oder intermediäre Mechanismen eingehen können, kann die Ligandensubstitution in Clustern auch über die Spaltung und anschließende Rückbildung von Metall-Metall-Bindungen verlaufen (was als ein Spezialfall einer assoziativen Reaktion angesehen werden könnte).<sup>[2]</sup> Zwar ist es denkbar, dass die Aktivierung durch Spaltung einer Metall-Metall-Bindung an der Oberfläche eines Nanoclusters stattfindet, ein derartiger Vorgang wäre experimentell jedoch schwierig zu beweisen. Dagegen sind Cluster in den üblichen organischen Solventien löslich und können daher durch hochauflösende Spektroskopieverfahren in situ untersucht werden.<sup>[3]</sup> Elektronisch ungesättigte Übergangsmetall-Carbonylclust-

ter eröffnen weitere Möglichkeiten, indem sie alternative Mechanismen zur Ligandenaddition, Substitution und zur Aktivierung von C-X-Bindungen (und anderen Bindungen) unterstützen. Diese Mechanismen können sich von denjenigen der Cluster unterscheiden, welche die üblichen Elektronenzählregeln

befolgen (Effective-Atomic-Number-(EAN)-Regel und Polyeder-Skelettelektronenpaar-Theorie (PSEPT)).<sup>[4]</sup>

$[\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_{10}]$  ist ein klassisches Beispiel für einen kleinen Cluster, der zwei Elektronen weniger enthält als gemäß der EAN-Regel erwartet. Dieser Cluster addiert beispielsweise Phosphane unter Bildung von  $[\text{Os}_3\text{H}_2(\text{CO})_{10}(\text{PR}_3)_2]$ . Mit dem funktionalisierten Phosphan  $\text{HMe}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PPh}_2$  geht er eine komplizierte Addition/Si-H-Bindungsaktivierung ein, die  $[\text{Os}_3\text{H}(\text{CO})_8(\text{Me}_2\text{SiC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{PPh}_2)_2]$  liefert.<sup>[5]</sup> Die Produkte beider Reaktionen sind Dreieckscluster, in denen sämtliche Os-Os-Bindungslängen typisch für Einfachbindungen sind.

Ein interessantes Beispiel für einen größeren Cluster mit zwei Elektronen weniger als erwartet ist  $[\text{Os}_6\text{Pt}_2(\text{CO})_{16}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})_2]$  (Schema 1).<sup>[6]</sup> Der Clusterkern wird am einfachsten als Struktur aus vier kondensierten Tetraedern beschrieben. Die Addition des Zweielektronenliganden CO resultiert nicht in einer einfachen Transformation, sondern sie führt durch eine einschneidende Umlagerung zu einem Cluster mit doppelt überdachtem oktaedrischem



**Schema 1.** Polyederumlagerung bei der Bildung von  $[\text{Os}_6\text{Pt}_2(\text{CO})_{17}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})_2]$  aus  $[\text{Os}_6\text{Pt}_2(\text{CO})_{16}(\eta^4\text{-C}_8\text{H}_{12})_2]$  als Folge der Addition eines CO-Liganden (cod = C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>; CO-Liganden sind der Übersicht halber nicht gezeigt).

Kern. Cluster mit Elektronenüberschuss sind ebenfalls bekannt: Beispielfür hierfür ist das oktaedrische  $[\text{Ni}_6(\eta^5\text{-Cp})_6]$  (Cp = C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>), das 90 Elektronen enthält und somit 4 mehr als erwartet.<sup>[7]</sup>

Die kationischen tetraedrischen Platinhydridcluster  $[\text{Pt}_4\text{H}_2(\text{PtBu}_3)_4]^{2+}$  und  $[\text{Pt}_4\text{H}(\text{PtBu}_3)_4]^+$  reagieren schnell mit H<sub>2</sub> zum Heptahydridcluster  $[\text{Pt}_4\text{H}_7(\text{PtBu}_3)_4]^{2+}$ ; bei dieser Umwandlung wird eine Pt-Pt-Bindung aufgebrochen, sodass ein Schmetterlingscluster entsteht.<sup>[8]</sup> Der Vorgang kann durch Reaktion mit Ethen umgekehrt werden.

Kürzlich beschrieben Weller und Mitarbeiter einen Spätübergangsmetallcluster, dem nicht nur 2, sondern 10 Elektronen fehlen (dadurch ist er direkt vergleichbar mit dem Frühübergangsmetallcluster  $[\text{Nb}_6\text{Cl}_{18}]$ ).<sup>[9,10]</sup> Die Verbindung  $[\text{Rh}_6(\mu\text{-H})_{12}(\text{PiPr}_3)_6]^{2+}$  hat die Form eines gleichmäßigen Oktaeders, in dem jede Ecke einen Phosphanliganden trägt und jede Kante durch einen Hydridliganden verbrückt wird. Kurz darauf entdeckten Adams und Captain den bemerkenswerten Cluster  $[\text{Pt}_3\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{PtBu}_3)_3]$  (1), dem ebenfalls 10 Elektronen fehlen, der aber nur fünf Metallatome – drei Platin- und zwei

[\*] Prof. Dr. P. J. Dyson  
Institut des Sciences et  
Ingénierie Chimiques  
Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne  
(EPFL)

1015 Lausanne (Schweiz)  
Fax: (+41) 21-6939885  
E-mail: paul.dyson@epfl.ch

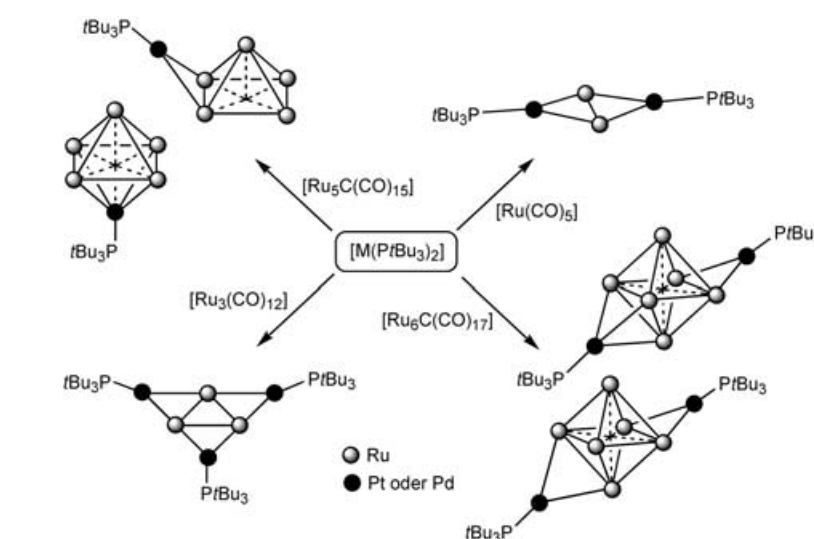
Prof. Dr. J. S. McIndoe  
Department of Chemistry  
University of Victoria  
P.O. Box 3065  
Victoria, BC V8W 3V6 (Kanada)  
Fax: (+1) 250-721-7147  
E-mail: mcindoe@uvic.ca

[\*\*] Wir danken Prof. Richard Adams für die Bereitstellung der im Inhaltsverzeichnis gezeigten Grafik.

Rheniumatome – enthält.<sup>[11]</sup> Der Cluster wurde nach der Reaktion von  $[\text{Pt}(\text{PtBu}_3)_2]$  mit  $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$  in siedendem Octan in 18 % Ausbeute isoliert. Abbildung 1 a zeigt die trigonal-bipyramidale Struktur des Clusters. Die Carbonyl- und Phosphanliganden an der Oberfläche umschließen den Metallkern so gut wie vollständig (siehe das Kalottenmodell in Abbildung 1 b).

In Gegenwart von  $\text{H}_2$  reagiert der Cluster **1** bei Raumtemperatur zu  $[\text{Pt}_3\text{Re}_2(\mu\text{-H})_6(\text{CO})_6(\text{PtBu}_3)_3]$  (**2**), wobei er seine Struktur einschließlich des trigonal-bipyramidalen Kerns im Wesentlichen beibehält. Im Kristall sind alle sechs Re-Pt-Bindungen von **2** durch Hydridliganden überbrückt. Diese Liganden wurden durch eine hochqualitative Röntgenstrukturanalyse lokalisiert, und darüber hinaus sind die Pt-Re-Bindungen beträchtlich verlängert (von durchschnittlich 2.648 in **1** auf 2.909 Å in **2**).

Den 14-Valenzelektronen-Komplex  $[\text{Pt}(\text{PtBu}_3)_2]$  und sein Palladiumanalogon verwendeten Adams und Mitarbeiter zur Synthese einer Reihe faszinierender neuer heteronuclearer Cluster, darunter viele mit ungewöhnlicher Elektronenzahl. Zunächst beschrieben sie die Reaktion von  $[\text{Pd}(\text{PtBu}_3)_2]$  mit  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}]$  zu dem bemerkenswerten, fast planaren Cluster  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}\{\text{Pd}(\text{PtBu}_3)_3\}]$  (Schema 2).<sup>[12]</sup> Der Nutzen der reaktiven Vorstufe zeigte sich weiterhin in der Reaktion mit  $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}]$  zu  $[\text{Ru}_6\text{C}(\text{CO})_{17}\{\text{Pd}(\text{PtBu}_3)_2\}]$ , das im festen Zustand in Form zweier Isomere vorliegt, und in der Umsetzung mit  $[\text{Ru}(\text{CO})_5]$ , die zum Komplex  $[\text{Ru}_2(\text{CO})_9\{\text{Pd}(\text{PtBu}_3)_2\}]$  führt, einem

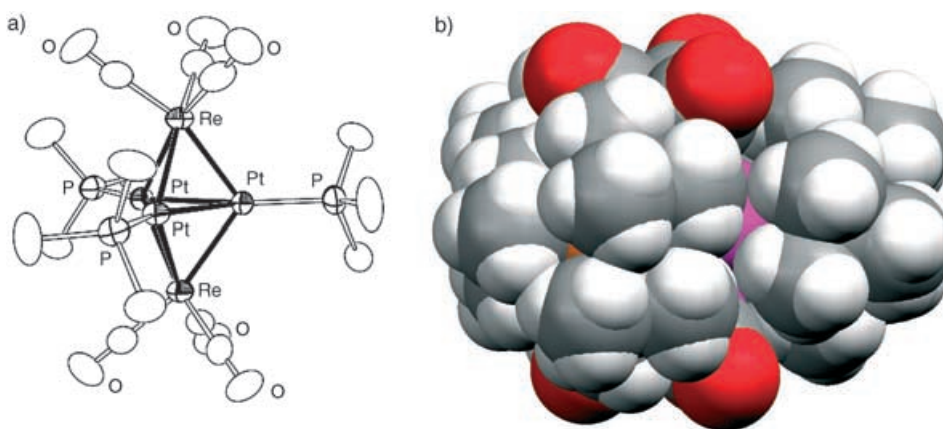


**Schema 2.** Kondensationsreaktionen der hoch reaktiven 14-Valenzelektronen-Komplexe  $[\text{M}(\text{PtBu}_3)_2]$  ( $\text{M} = \text{Pd}$  oder  $\text{Pt}$ ) mit verschiedenen Rutheniumcarbonylverbindungen, die kürzlich von Adams und Mitarbeitern beschrieben wurden (CO-Liganden sind der Übersicht halber nicht gezeigt).

Dipalladiumaddukt des instabilen  $[\text{Ru}_2(\text{CO})_9]$ . Zu den weiteren nachfolgend veröffentlichten Verbindungen gehören  $[\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{15}\{\text{Pt}(\text{PtBu}_3)_3\}]$ , dessen beide Isomere sich in Lösung ineinander umwandeln,<sup>[13]</sup> sowie einige Rhodium-Platin-<sup>[14]</sup> und Iridium-Platin-Cluster<sup>[15]</sup> mit bis zu 12 Metallatomen.

Da kostengünstige und erneuerbare Energiequellen weltweit dringend benötigt werden, ist die effiziente Produktion und Speicherung von Wasserstoff von erheblicher Bedeutung. Obgleich Cluster wahrscheinlich nicht zur Wasserstoffspeicherung einsetzbar sind, können sie mit Sicherheit als ausgezeichnete Modelle für diesen Prozess dienen. In Brennstoffzellen könnten zu-

dem Nanocluster durch molekulare Cluster ersetzt werden, und Verbindungen wie  $[\text{Pd}_{28}(\text{CO})_{27}(\text{H})_{12}\{\text{Pt}(\text{PMe}_3)\}_2\{\text{Pt}(\text{PPh}_3)\}_{12}]$ ,<sup>[16]</sup>  $[\text{Pt}_4\text{H}_8(\text{PPh}_2)_4]$ ,<sup>[17]</sup>  $[\text{Rh}_6(\mu\text{-H})_{12}(\text{P}i\text{Pr}_3)_6]^{2+}$  und  $[\text{Pt}_3\text{Re}_2(\mu\text{-H})_6(\text{CO})_6(\text{PtBu}_3)_3]$  treiben derartige Überlegungen voran. Naturgemäß sind die schweren Übergangsmetalle keine aussichtsreichen Anwärter für die  $\text{H}_2$ -Speicherung: Abgesehen davon, dass sie zu den seltensten und teuersten Elementen gehören, müsste pro Metallatom eine Vielzahl Wasserstoffmoleküle reversibel absorbiert werden, um der Empfehlung des US-Ministeriums für Energie zu genügen, die bei mobilen Anwendungen 6 Gew.-% Wasserstoff vorschreibt.<sup>[18]</sup> Die Geschwindigkeit



**Abbildung 1.** Die Struktur von **1**; a) ORTEP-Darstellung, b) Kalottenmodell.

und das Ausmaß der Adsorption von H<sub>2</sub> an aussichtsreichere Substrate (leichte und billige Materialien mit großer Oberfläche, z. B. Kohlenstoff) könnte durch Metallpartikel erhöht werden, die die Wasserstoffspeicherung durch Wasserstoff-Spillover verbessern.<sup>[19]</sup> Metallnanopartikel mit ausgeprägter Neigung zur Wasserstoffabsorption könnten sich als nützliche Modelle und/oder Vorstufen für diesen Prozess erweisen. Weiterhin besteht auch über mobile Anwendungen hinaus ein Bedarf an Wasserstoffspeichermedien.

Die Wissenschaft folgt Trends, und bis vor kurzem waren molekulare Cluster en vogue – dies nicht nur aufgrund ihrer faszinierenden Strukturen, sondern auch weil sie die Katalyse revolutioniert haben und sich durch neuartige Materialeigenschaften auszeichneten. Zwar hat die Zahl an Veröffentlichungen auf diesem Gebiet seit einem Höhepunkt in den späten 1980er Jahren abgenommen, es werden jedoch fortwährend neue faszinierende Entdeckungen gemacht. Zu den namhaften Entwicklungen der Clusterchemie zählen die Isolierung eines nanometergroßen, dreischaligen sphärischen Pd<sub>145</sub>-Clusters,<sup>[20]</sup> riesige Polyoxomolybdat-Räder,<sup>[21]</sup> ein eindrucksvoller Mo<sub>368</sub>-„Igel“,<sup>[22]</sup> der in seiner Größe Proteinen vergleichbar ist, und die exotischen anorganischen Fullerene [P<sub>60</sub>-(FeCp\*)<sub>12</sub>Cu<sub>25</sub>Cl<sub>25</sub>(MeCN)<sub>10</sub>]<sup>[23]</sup> (Cp\* = C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub>) und [As@Ni<sub>12</sub>@As<sub>20</sub>]<sup>3-</sup>.<sup>[24]</sup> Cluster haben sich zudem in eleganten Synthesen als Vorstufen für wohldefinierte gebundene Nanopartikel bewährt.<sup>[25]</sup> Das erneute Aufleben der Chemie von molekularen Clustern ist teilweise auf die Entwicklung der Nanotechnologie zurückzuführen. Dies verwundert nicht, beschäftigt sich dieses Forschungsgebiet doch vorrangig mit Teilchen von 0.1 bis 100 nm Größe – und die größeren molekularen Cluster sind bereits am unteren Ende dieses Bereichs anzusiedeln. Während die Nanotechnologie derzeit im Trend liegt, und zwar in einer Größenordnung, die molekulare Cluster nie erreichten (metaphorisch und in Bezug auf ihre absolute Größe), sind viele Forschungsziele wie Katalyse und Materialforschung geblieben; aber auch die Gebiete Diagnostik und Medizin werden zunehmend erschlossen. Mögliche biomedizinische Anwendungen wurden

auch für Cluster erkannt,<sup>[26]</sup> und wenn sich der Trend zur Miniaturisierung fortsetzt, könnten Cluster die ursprünglich in sie gesetzten Erwartungen in einem unerwarteten Zusammenhang erfüllen.

Es wird interessant sein zu sehen, was Adams und Captain aus ihrer Entdeckung machen können. Ein offensichtliches Ziel ist das Palladium-Analogon, wenn man davon ausgeht, dass [Pd(PrBu<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] analog zum Platinkomplex reagiert. Die Funktion von Palladiummetall als Wasserstoffschwamm liefert dazu einen zusätzlichen Anstoß. Der Cluster **1** nimmt etwa das 75fache seines Volumens an H<sub>2</sub> auf (was 10 % der Effizienz von Palladiummetall bei einer Stöchiometrie von PdH<sub>0.6</sub> entspricht. Dieser Unterschied beruht größtenteils auf der höheren Dichte von Pd – der Wasserstoffanteil beträgt 0.33 Gew.-% bei **1** und 0.56 Gew.-% bei PdH<sub>0.6</sub>.) und ein Weg, diesen Vorgang reversibel zu gestalten, wäre ein entscheidender Fortschritt. Der trigonal-bipyramidale Cluster **1** könnte noch zwei Äquivalente H<sub>2</sub> mehr aufnehmen, ohne die zulässige Elektronenzahl zu überschreiten. (Adams und Captain zufolge besitzt **1** fünf tiefliegende unbesetzte Molekülorbitale, von denen drei bei der Bildung von **2** aufgefüllt werden). Ob diesen vier Hydridliganden genügend Raum zur Verfügung steht, ist weniger klar – gewiss könnten drei die verbleibenden nicht überbrückten M-M-Kanten besetzen, für den vierten ist aber keine bevorzugte Position ersichtlich. Untersuchungen von Weller et al. zeigten dagegen, dass oktaedrische Rhodiumcluster bis zu 16 Hydridliganden enthalten können,<sup>[27]</sup> sodass durchaus mehr Wasserstoffatome angelagert werden können als Kanten vorhanden sind. Ferner sind wasserstoffreiche Cluster mit terminalen und überbrückenden Hydridliganden bekannt.<sup>[17]</sup> In solchen Fällen sind Neutronenbeugungsexperimente wünschenswert, um die genauen Positionen der Hydridliganden festzustellen. Die Chemie eines ungesättigten Clusters wie **1** wirft viele Fragen auf. Können anderen Substrate als Wasserstoff oxidativ addiert werden? Vorstellbar ist beispielsweise, dass auf die oxidative Addition oder Anlagerung solcher Substrate an das Clustergerüst eine neuartige Rekombination folgt, die bei den ge-

genwärtig bekannten Systemen noch nicht beobachtet wurde.

Online veröffentlicht am 18. August 2005

- [1] *Metal Clusters in Chemistry* (Hrsg.: P. Braunstein, L. A. Oro, P. R. Raithby), Wiley, New York, **1999**.
- [2] D. H. Farrar, A. J. Poe, Y. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6252.
- [3] a) Ein neueres Beispiel für ein derartiges Verfahren: D. Blazina, S. B. Duckett, P. J. Dyson, J. A. B. Lohman, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 1045; b) B. F. G. Johnson, J. S. McIndoe, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *200–202*, 901.
- [4] D. M. P. Mingos, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 114.
- [5] H. G. Ang, B. Chang, W. L. Kwik, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 2161.
- [6] C. Couture, D. H. Farrar, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1986**, 1395.
- [7] M. S. Paquette, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 6621.
- [8] R. J. Goodfellow, E. M. Hamon, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, D. G. Turner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1604.
- [9] M. J. Ingleson, M. F. Mahon, P. R. Raithby, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4784.
- [10] P. J. Dyson, J. S. McIndoe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 6152; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 6028.
- [11] R. D. Adams, B. Captain, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2587; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2531.
- [12] a) R. D. Adams, B. Captain, W. Fu, M. D. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5628; b) 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.
- [13] R. D. Adams, B. Captain, W. Fu, P. J. Pellechia, M. D. Smith, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 2094.
- [14] R. D. Adams, B. Captain, P. J. Pellechia, M. D. Smith, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3921.
- [15] R. D. Adams, B. Captain, M. B. Hall, J. L. Smith, Jr., C. E. Webster, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 1007.
- [16] J. M. Bemis, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4545.
- [17] P. W. Frost, J. A. K. Howard, J. L. Spencer, D. G. Turner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 1104.
- [18] United States Department of Energy, Hydrogen Posture Plan, Februar **2004**. Online: [http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/hydrogen\\_posture\\_plan.pdf](http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/pdfs/hydrogen_posture_plan.pdf) (geprüft April 2005). Übergangsziele von 6 % für 2010 und von 9 % für 2015.
- [19] A. D. Lueking, R. T. Yang, *Appl. Catal. A* **2004**, *265*, 259.



- [20] N. T. Tran, D. R. Powell, L. F. Dahl, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 4287; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 4121.
- [21] A. Müller, C. Serain, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 2.
- [22] A. Müller, E. Beckmann, H. Bögge, M. Schmidtman, A. Dress, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1210; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 1162.
- [23] J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Science* **2003**, *300*, 781.
- [24] M. J. Moses, J. C. Fetting, B. W. Eichhorn, *Science* **2003**, *300*, 778.
- [25] Beispiele: a) F. Schwyer-Tihay, P. Braunstein, C. Estournes, J. L. Guille, B. Lebeau, J. L. Paillaud, M. Richard-Plouet, J. Rose, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 57; b) J. M. Thomas, B. F. G. Johnson, R. Raja, G. Sankar, M. A. Midgley, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 20.
- [26] Beispiele: C. S. Allardyce, A. Dorcier, C. Scolaro, P. J. Dyson, *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, *19*, 1.
- [27] S. K. Brayshaw, M. Ingleson, J. C. Green, P. R. Raithby, G. Kociok-Köhn, J. S. McIndoe, A. S. Weller, *Angew. Chem.* **2005**, *117*; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, im Druck.

# Chemie

## rund um die Uhr

### Das Buch zum Jahr der Chemie

Das offizielle Buch der Gesellschaft Deutscher Chemiker und des BMBF ist ein wahrer Lesespaß und Augenschmaus.



Bundesministerium  
für Bildung  
und Forschung

Wiley-VCH, Kundenservice  
Postfach 10 11 61, 69451 Weinheim  
Tel.: +49 (0) 6201 606-400, Fax: +49 (0) 6201 606-184  
E-Mail: service@wiley-vch.de, www.wiley-vch.de



Mädefessel-Herrmann, K. /  
Hammar, F. /  
Quadbeck-Seeger, H.-J.  
Herausgegeben von der  
Gesellschaft Deutscher  
Chemiker  
2004. X, 244 Seiten, mehr  
als 300 Abbildungen kom-  
plett in Farbe. Gebunden.  
€ 19,90 / sFr 32,-  
ISBN 3-527-30970-5



WILEY-VCH

15792411-gu