

Aktivierung von Wasserstoff durch ungesättigte gemischte Metallcluster und -komplexe

Richard D. Adams* und Burjor Captain

Clusterverbindungen · H-H-Aktivierung ·
Hydrierungen · Wasserstoff

Im Gedenken an F. Albert Cotton

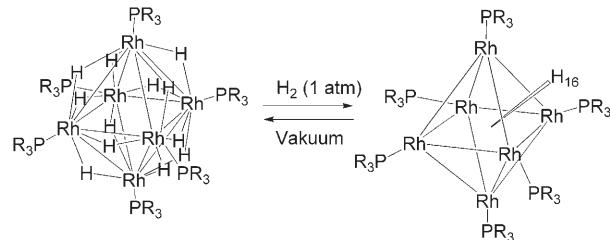
Als Folge des ständig steigenden Energiekonsums besteht ein wiederauflebendes Interesse an der Chemie des Wasserstoffs. Jüngste Studien haben elektronisch ungesättigte mehrkernige Metallkomplexe mit sperrigen Liganden hervorgebracht, die eine Vielzahl von Reaktionen mit Wasserstoff eingehen, so auch die einfache Addition und Eliminierung unter milden Bedingungen. Materialien, die große Wasserstoffmengen reversibel absorbieren, sind für die Wasserstoffspeicherung und die katalytische Hydrierung äußerst interessant. Dieser Kurzaufsatz fasst neuere Untersuchungen zu Reaktionen von Wasserstoff mit ungesättigten gemischten Metallclustern und -komplexen mit Platinzentren und sperrigen Phosphanliganden zusammen. Einige verwandte Studien zur Kooperativität in Dimetallkomplexen und zur Synthese von Trimetallnanopartikeln auf mesoporösen Trägern als hoch aktive und selektive Hydrierungskatalysatoren werden ebenfalls diskutiert.

1. Einleitung

Wasserstoff ist eines der wichtigsten Elemente für die chemische Forschung und Industrie. Die Speicherung von Wasserstoff wird für jegliche „Wasserstoffwirtschaft“ von entscheidender Bedeutung sein,^[1] und eine sichere und effiziente Energieerzeugung mit Wasserstoff kann nur mithilfe von Katalysatoren gelingen.^[2] Ein grundlegender Schritt bei fast allen katalytischen Hydrierungen ist die Aktivierung des Wasserstoffs durch Metalle.^[3]

Im Laufe der Jahre richtete sich die Aufmerksamkeit dabei auf wasserstoffreiche mehrkernige Metallkomplexe. In einigen Beispielen werden einkernige Metallkomplexe unter der Einwirkung von Wasserstoff kondensiert; dadurch entstehen Mehrkernkomplexe mit einer großen Zahl von Hydridliganden, z. B. $[\text{Rh}_6(\text{PR}_3)_6\text{H}_{12}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]_2$ ($\text{R} = \text{iPr}$, Cy; $\text{BAr}^{\text{F}}_4 = \text{B}\{\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2\}_4$),^[4a] $[\text{H}_8\text{Cu}_8(\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_3\text{PPh}_2)_4]$,^[4b] $[\text{Pt}_5(\text{PtBu}_2\text{Ph})_5\text{H}_8]$,^[4c] $[\text{Pt}_4\text{H}_8(\text{PiPr}_2\text{Ph})_4]$ ^[4d] und $[\{\text{Ir}_3\text{H}_6$

$(\text{PR}_3)_3\text{py}_3\}(\mu_3\text{-H})](\text{PF}_6)_2$ ($\text{R} = \text{Cy}$ oder iPr)^[4e] Interessanterweise ist auch $[\text{Rh}_6(\text{PR}_3)_6\text{H}_{12}][\text{BAr}^{\text{F}}_4]_2$ in der Lage, zwei Äquivalente Wasserstoff unter milden Bedingungen reversibel anzugelagern (Schema 1).



Schema 1.

Süss-Fink et al. zeigten, dass der ungesättigte kationische Tetra Rutheniumkomplex $[\text{Ru}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_4]^{2+}$ bei 59 atm und 55 °C ein Äquivalent H_2 anlagert und den Hexahydrido-komplex $[\text{Ru}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_6]^{2+}$ bildet, der einen verbrückenden H_2 -Liganden enthält.^[5]

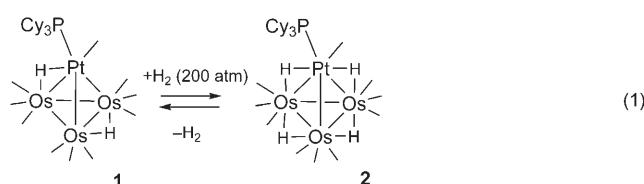
2. Ungesättigte gemischte Metallcluster zur Wasserstoffaktivierung

Die meisten der in der Einleitung genannten Verbindungen tragen sperrige Phosphanliganden. Es ist hinlänglich be-

[*] Prof. Dr. R. D. Adams, Dr. B. Captain
Department of Chemistry and Biochemistry
University of South Carolina
Columbia, SC 29208 (USA)
Fax: (+1) 803-777-6781
E-Mail: adams@mail.chem.sc.edu

kannt, dass große Liganden elektronisch ungesättigte Metallkomplexe stabilisieren können, indem sie andere Liganden daran hindern, in die Koordinationsphäre des Metallatoms einzutreten. Genau dieser Effekt führte zur Bildung der ersten Metallkomplexe mit molekularem Wasserstoff.^[6] Hier konzentrieren wir uns auf ungesättigte gemischte Metallcluster und -komplexe, die Wasserstoff aktivieren können, und mögliche Auswirkungen auf katalytische Hydrierungen.^[7]

Schon früh zeigten Stone und Mitarbeiter, dass der ungesättigte 58-Elektronen-Komplex $[\text{PtOs}_3(\text{CO})_{10}(\text{PCy}_3)(\mu\text{-H})_2]$ (**1**) Wasserstoff reversibel addiert und den Tetrahydridokomplex $[\text{PtOs}_3(\text{CO})_{10}(\text{PCy}_3)(\mu\text{-H})_4]$ (**2**) liefert. Die Addition erfordert jedoch einen Druck von 200 atm H_2 [Gl. (1)]; endständige CO-Liganden sind hier und im Folgenden als Striche dargestellt].^[8] Wird der H_2 -Druck verringert, wandelt sich **2** wieder in **1** um. Dieses System wäre aussichtsreich für die Wasserstoffspeicherung, wenn es nicht zu einem großen Gewichtsanteil aus Edelmetallen bestehen würde.



Wir konnten unlängst nachweisen, dass stabile, stark ungesättigte gemischte Metallcluster durch Umsetzung von $[\text{Pt}(\text{PtBu}_3)_2]$ mit mehrkernigen Metallcarbonylclustern zugänglich sind. Die Reaktion von $[\text{Pt}(\text{PtBu}_3)_2]$ mit $[\text{Re}_2(\text{CO})_{10}]$

lieferte zum Beispiel den stark ungesättigten gemischten Komplex $[\text{Pt}_3\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{PtBu}_3)_3]$ (**3**),^[9] dessen fünf Metallatome die Ecken einer trigonalen Bipyramide einnehmen: Die beiden $\{\text{Re}(\text{CO})_3\}$ -Gruppen besetzen die apikalen Positionen, und die äquatoriale Fläche wird durch die drei Pt-Atome mit jeweils einem großen PtBu_3 -Liganden festgelegt. **3** verfügt über nur 62 Valenzelektronen – dies sind 10 Elektronen weniger, als für einen trigonal-bipyramidalen Cluster mit fünf Metallatomen zu erwarten ist.^[10] Rechnungen ergaben, dass fünf tiefliegende Molekülorbitale an den Metallatomen die fehlenden 10 Elektronen aufnehmen können.

Der Komplex **3** nimmt schon bei Raumtemperatur nacheinander drei Äquivalente Wasserstoff auf und bildet dadurch die Dihydrido-, Tetrahydrido- und Hexahydridokomplexe $[\text{Pt}_3\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{PtBu}_3)_3(\mu\text{-H})_2]$ (**4**), $[\text{Pt}_3\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{PtBu}_3)_3(\mu\text{-H})_4]$ (**5**) bzw. $[\text{Pt}_3\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{PtBu}_3)_3(\mu\text{-H})_6]$ (**6**), in denen die Hydridoliganden Pt-Re-Bindungen überbrücken (Abbildung 1). Bis zu vier Hydridoliganden von **6** können unter UV/Vis-Bestrahlung abgespalten werden – der Hexahydridokomplex **6** gibt somit ein oder zwei Äquivalente Wasserstoff ab und geht in den Tetrahydridokomplex **5** bzw. den Dihydridokomplex **4** über.^[9a] Experimenten zufolge verläuft die Wasserstoffaddition ohne die Eliminierung eines vorhandenen Liganden; im Zuge der Wasserstoffaddition wird demnach keine freie Koordinationsstelle erzeugt. Wie das Kalottenmodell der Verbindung **3** in Abbildung 2 veranschaulicht, kann das H_2 -Molekül durch die Koordinationsphäre hindurch zu den Metallzentren vordringen, ohne dass zuvor ein Ligand abgespalten werden muss.

Mögliche Mechanismen für die Addition von H_2 an **3** wurden mithilfe von Rechnungen überprüft.^[9a] Das Wasserstoffmolekül dringt in die Koordinationsphäre ein und ad-

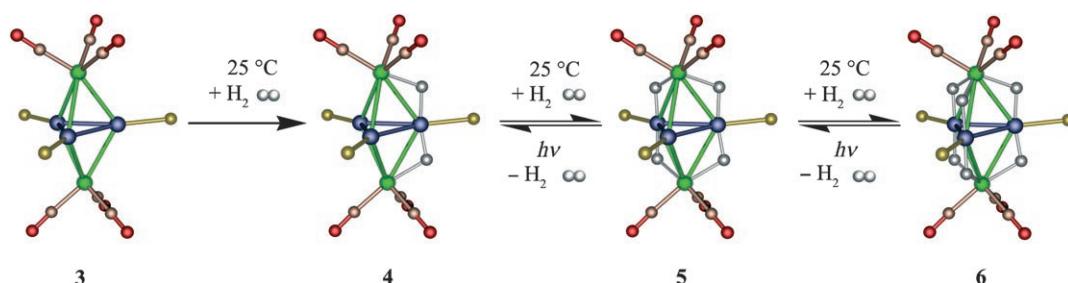


Abbildung 1. Reversible Addition von H_2 an den $\{\text{Pt}_3\text{Re}_2\}$ -Cluster **3**. Pt blau, Rh grün, P gelb, O rot, C hellbraun, H grau.



Richard D. Adams erlangte 1969 den Bachelor of Science an der Pennsylvania State University und promovierte 1973 in Chemie am MIT. Nach Tätigkeiten an der SUNY Buffalo, (1973–1975) und in Yale (1975–1984) wurde er 1984 Professor of Chemistry an der University of South Carolina, Arthur S. Williams Professor of Chemistry (1995–2005) und Carolina Distinguished Professor (2006). Er ist American Regional Editor des Journal of Organometallic Chemistry. Zu seinen Forschungsinteressen gehören die Synthese und Charakterisierung von Dimetallclustern, Nanopartikeln und Metalldisulfid-Komplexen.



Burjor Captain erhielt 1998 den BA in Chemie an der Ohio Wesleyan University und promovierte 2002 bei Prof. Richard D. Adams an der University of South Carolina. Er führte seine Arbeiten zunächst als Postdoktorand in derselben Gruppe weiter und wechselte im August 2007 an die University of Miami, Coral Gables. Seine Forschungsschwerpunkte sind die Chemie von Metallclustern und die Synthese von Organometallverbindungen.

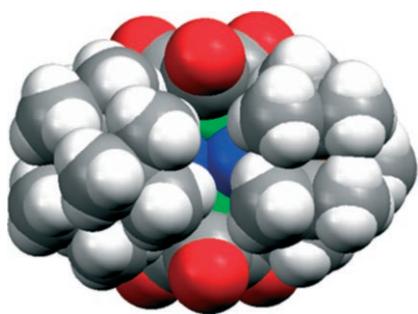


Abbildung 2. Das Kalottenmodell von **3** zeigt einen Kanal zwischen den Liganden hindurch zu den Metallatomen. Pt blau, Rh grün, O rot, C grau, H weiß.

dert dann wahrscheinlich zunächst an ein einzelnes Metallatom. Frühere theoretische Betrachtungen hatten schon gezeigt, dass die konzertierte Vierzentrenaddition von H_2 an zwei Metallatome (und die entsprechende Eliminierung) in einer Orientierung parallel zur Metall-Metall-Bindung als orbitalverbeterter Vorgang energetisch ungünstig ist.^[11] In Betracht gezogen wurden zwei Möglichkeiten der Wasserstoffaddition an **3**: an einem einzelnen Platin- oder Rheniumzentrum. Aus energetischer Sicht ist die Addition an beide Metallatome möglich, jedoch ist die Aktivierung an Platin ein wenig günstiger als die Addition an Rhenium. Abbildung 3

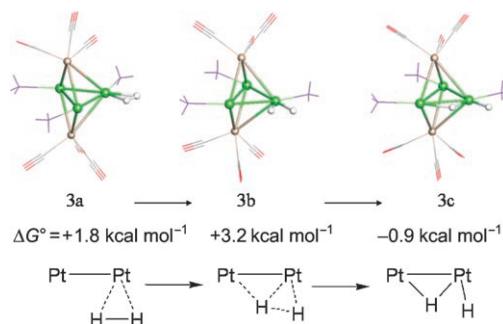


Abbildung 3. Die berechneten Strukturen von **3a–c** veranschaulichen einen möglichen Verlauf der Aktivierung von H_2 durch Platin in $[\text{Pt}_3\text{Re}_2(\text{CO})_6(\text{PtBu}_3)_3]$ (**3**). Pt grün, Rh beige, H weiß.

beschreibt den Verlauf der Wasserstoffaddition und die Spaltung der H-H-Bindung an einem Platinatom. Zunächst koordiniert das Wasserstoffmolekül als H_2 -Ligand im η^2 -Modus (Abbildung 3a),^[6] dann verschiebt sich dieser Ligand in Richtung eines der benachbarten Platinatome. Die H-H-Bindung wird länger und bricht schließlich (Abbildung 3b). Eines der so gebildeten Wasserstoffatome überbrückt als Hydridoligand eine Pt-Pt-Bindung, während das andere als terminaler Hydridoligand an dem Platinatom verbleibt, an das sich das H_2 -Moleköl ursprünglich angelagert hatte (Abbildung 3c). Die Abfolge der Schritte deutet darauf hin, dass die H-H-Bindungsspaltung durch Wechselwirkungen des H_2 -Liganden mit den benachbarten Platinatomen unterstützt wird. Dies könnte ein charakteristischer Vorteil der Wasserstoffaktivierung an ungesättigten mehrkernigen Metallkomplexen sein.

Ein weiterer interessanter, stark ungesättigter gemischter Metallcluster ist der 54-Elektronen-Komplex $[\text{Pt}_2\text{Re}_2(\text{CO})_7(\text{PtBu}_3)_2(\mu\text{-H})_2]$ (**7**), den wir vor kurzem durch die Reaktion von $[\text{Pt}(\text{PrBu}_3)_2]$ mit $[\text{PtRe}_2(\text{CO})_9(\text{PtBu}_3)(\mu\text{-H})_2]$ erhielten.^[12] (Elektronisch gesättigte Cluster mit vier Metallatomen sollten 60 Valenzelektronen enthalten.^[10]) Der Komplex **7** addiert bei Raumtemperatur und 1 atm H_2 ebenfalls Wasserstoff – im Unterschied zur Umsetzung von **3** wird aber nur ein Äquivalent H_2 an **7** angelagert, und es entsteht der 56-Elektronen-Tetrahydridocluster $[\text{Pt}_2\text{Re}_2(\text{CO})_7(\text{PtBu}_3)_2(\mu\text{-H})_4]$ (**8**, Abbildung 4). Die Addition von H_2 an **7** ist vollständig re-

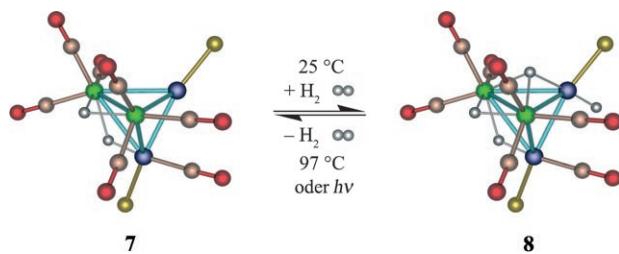


Abbildung 4. Reversible Addition von Wasserstoff an den $\{\text{Pt}_2\text{Re}_2\}$ -Cluster **7** (Farbcode wie in Abbildung 1).

versibel: Beim Erhitzen auf 97°C oder unter UV/Vis-Bestrahlung bei 25°C verliert **8** ein Äquivalent Wasserstoff, und **7** wird in hoher Ausbeute zurückgebildet. Die Platinatome in **7** unterscheiden sich erheblich: Eines trägt einen Phosphan- und einen CO-Liganden, das andere dagegen nur einen Phosphanliganden. Es überrascht daher nicht, dass Rechnungen zum Mechanismus der Wasserstoffaktivierung durch **7** eine Addition und Aktivierung des Wasserstoffmoleküls an dem Platinatom ohne CO-Liganden vorhersagen.

Weiterhin stellten wir kürzlich durch Umsetzung von $[\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{NCMe})_2]$ mit $[\text{Pt}(\text{PrBu}_3)_2]$ den 68-Elektronen-Cluster $[\text{Pt}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{PtBu}_3)_2]$ (**9**) mit fünf Metallatomen her.^[13] Anders als in **3** besetzen die Platinatome in diesem trigonal-bipyramidalen Cluster die axialen Positionen, und ein Dreieck aus Osmiumatomen spannt die äquatoriale Fläche auf (Abbildung 5). Auch der Komplex **9** ist eine Elek-

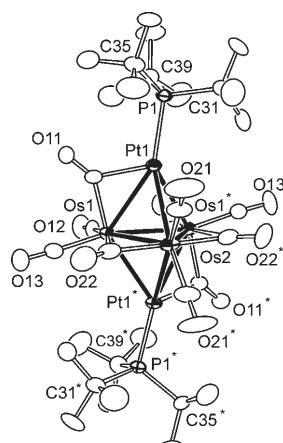
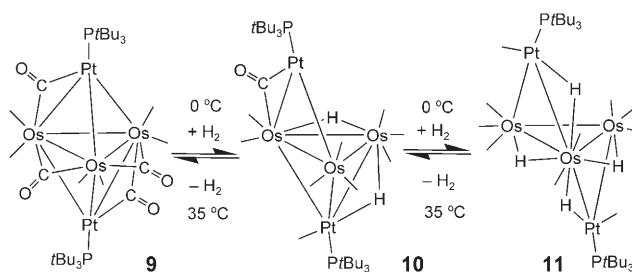


Abbildung 5. Die Molekülstruktur von **9**.

tronenmangelverbindung, in diesem Fall fehlen allerdings nur vier Elektronen. Dennoch addiert **9** nacheinander reversibel zwei Äquivalente Wasserstoff und bildet schon bei 0°C glatt die Di- und Tetrahydridocluster $[\text{Pt}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{PtBu}_3)_2(\mu\text{-H})_2]$ (**10**) bzw. $[\text{Pt}_2\text{Os}_3(\text{CO})_{10}(\text{PtBu}_3)_2(\mu\text{-H})_4]$ (**11**). Im Unterschied zur Addition von Wasserstoff an **3** und **7** wird dabei aber eine Metall-Metall-Bindung von **9** gespalten (eine Platin-Osmium-Bindung). Deshalb ist **10** als tetraedrischer $\{\text{Os}_3\text{Pt}\}$ -Cluster zu beschreiben, in dem eine $\{\text{Pt}(\text{PtBu}_3)\}$ -Gruppe eine Os-Os-Kante überbrückt. Verbindung **11**, ein $\{\text{Os}_3\}$ -Dreieck mit zwei kantenverbrückenden $\{\text{Pt}(\text{PtBu}_3)\text{-}(\text{CO})\}$ -Gruppen, entsteht durch die Spaltung zweier Pt-Os-Bindungen. Beim Erwärmen geben **10** und **11** Wasserstoff in Form von H_2 ab, und der geschlossene Cluster **9** wird zurückgebildet (Schema 2). Die Wasserstoffaddition verläuft in



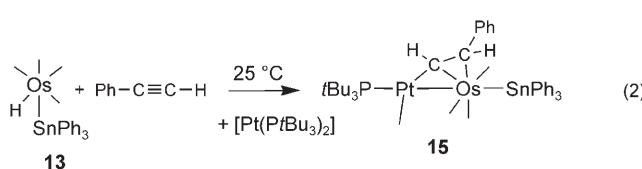
Schema 2.

diesem Beispiel zwar glatt, doch die erzeugten Cluster sind aufgrund der Spaltung von Metall-Metall-Bindungen weniger stabil, und sie zerfallen wesentlich leichter als die Platin-Rhenium-Hydride **4–6**, die durch Wasserstoffaddition ohne Spaltung von Metall-Metall-Bindungen entstehen.

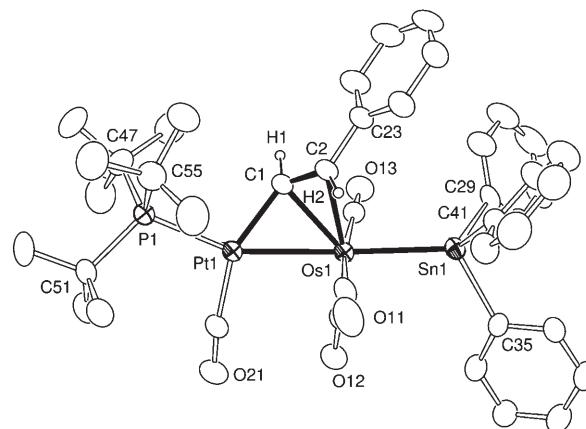
3. Aktivierung von Metall-Wasserstoff-Bindungen durch Platin für die Insertion von Alkinen

Darüber hinaus zeigten wir, dass die $\{\text{Pt}(\text{PtBu}_3)\}$ -Gruppe Metallhydridkomplexe für Alkininsertionen aktivieren kann. Die Insertion ungesättigter Kohlenwasserstoffe in Metall-Wasserstoff-Bindungen ist ein fester Bestandteil katalytischer Hydrierungsreaktionen.^[3a]

Wir synthetisierten $[\text{HM}(\text{CO})_4\text{SnPh}_3]$ ($\text{M} = \text{Ru}$ (**12**) und Os (**13**)),^[14] diese Metallhydridkomplexe mit Zinnliganden und einer 18-Elektronen-Konfiguration reagierten unter milden Bedingungen nicht mit Alkinen wie PhC_2H . In Gegenwart von $[\text{Pt}(\text{PtBu}_3)_2]$ erfolgte indes bei Raumtemperatur eine schnelle Reaktion von **12** und **13** mit PhC_2H zu den Dimetallkomplexen $[\text{PtM}(\text{CO})_4(\text{SnPh}_3)(\text{PtBu}_3)\{\mu\text{-HC}_2(\text{H})\text{Ph}\}]$ [$\text{M} = \text{Ru}$ (**14**) und Os (**15**), Gl. (2)].^[14]

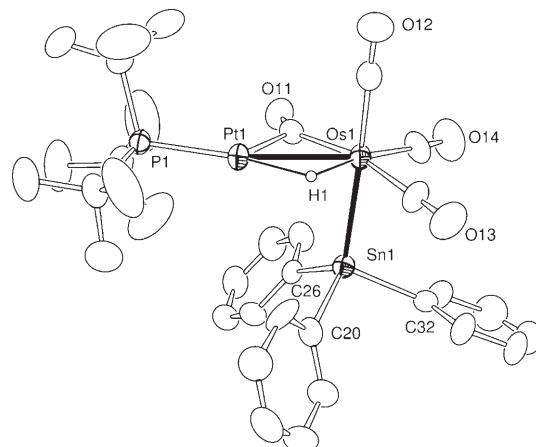


Die Molekülstruktur von **15** (Abbildung 6) entspricht einem Dimetallkomplex, in dem der Phenylalkenyl-Ligand ($\text{HC}_2(\text{H})\text{Ph}$) eine Pt-Os-Bindung überbrückt. Dieser Ligand

Abbildung 6. Die Molekülstruktur von **15**.

entsteht durch die Insertion von PhC_2H in die Os-H-Bindung unter Übertragung des Wasserstoffatoms auf das phenylsubstituierte Kohlenstoffatom des Alkins. Die *E*-Konfiguration des Phenylalkenyl-Liganden ist mit einer *cis*-Insertion des Alkins in die Metall-Wasserstoff-Bindung über einen klassischen Vierzentrenübergangszustand in Einklang.

Um den Verlauf der Aktivierung der Os-H-Bindung durch die $\{\text{Pt}(\text{PtBu}_3)\}$ -Gruppe zu verstehen, untersuchten wir die Reaktion von **13** mit $[\text{Pt}(\text{PtBu}_3)_2]$ in Abwesenheit von PhC_2H . Aus dieser Umsetzung isolierten wir den Komplex $[\text{PtOs}(\text{CO})_4(\text{SnPh}_3)(\text{PtBu}_3)(\mu\text{-H})]$ (**16**, Abbildung 7), in dem

Abbildung 7. Die Molekülstruktur von **16**.

eine $\{\text{Pt}(\text{PtBu}_3)\}$ -Gruppe an das Osmiumatom von **13** addiert ist. Dabei entsteht eine Pt-Os-Bindung, die durch einen Hydridoligand und einen CO-Ligand überbrückt wird. Nach der Zugabe von Phenylacetylen ging **16** in hoher Ausbeute in **15** über; folglich ist der Komplex **16** eine Zwischenstufe bei der Bildung von **15** nach Gleichung (2). Die Struktur von **16** zeigt,

dass die $\{\text{Pt}(\text{PtBu}_3)\}$ -Gruppe die Os-H-Bindung aktiviert, indem sie sowohl mit dem Metallatom als auch mit dem Hydridoliganden wechselwirkt. Die Os-H-Bindung in **16** ist um 0.20 Å länger und vermutlich schwächer als in **13**.

Der Dimetallkomplex **16** ist zudem elektronisch ungesättigt, da er lediglich 30 Valenzelektronen enthält. Mithilfe von Molekülorbitalrechnungen untersuchten wir die elektronische Struktur von **16**; dabei fanden wir ein tiefliegendes leerer Atomorbital am Platinatom, das einen günstigen Reaktionsweg für die Koordination des Phenylacetylenmoleküls an den Komplex eröffnen könnte. Das niedrigste unbesetzte Molekülorbital (LUMO) von **16** (Abbildung 8, links) enthält

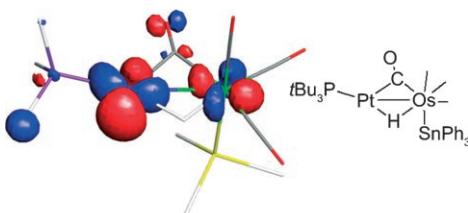
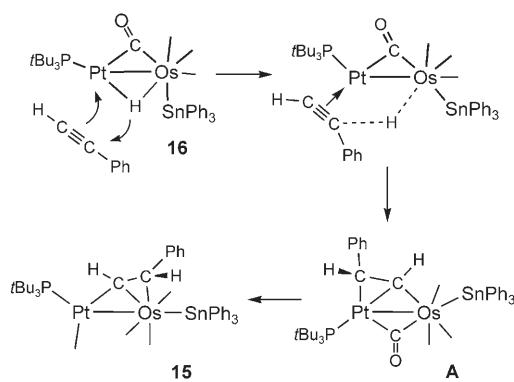


Abbildung 8. Das LUMO von **16**.

eine d-Orbital-Komponente am Platinatom. Ein möglicher Mechanismus für die durch Platin unterstützte Addition und Insertion von PhC_2H an **13** ist in Schema 3 gezeigt. Die C-C-Dreifachbindung des PhC_2H -Moleküls wird in einer Weise an das Platinatom angelagert, dass der verbrückende Hydrido-



Schema 3.

ligand auf das phenylsubstituierte Kohlenstoffatom übertragen werden kann. So entsteht eine Zwischenstufe mit einem π -koordinierten $\text{HC}_2(\text{H})\text{Ph}$ -Ligand am Platinzentrum (z.B. **A**), die anschließend zum Produkt **15** isomerisiert. Die Kooperativität von Metallzentren – sichtbar in der Reaktion von **16** mit PhC_2H – ist möglicherweise ein allgemeines Prinzip, dem eine wichtige Rolle bei vielfältigen Aktivierungsprozessen in der homogenen Katalyse zukommen könnte.

4. Gemischte Metallnanopartikel für die heterogene Katalyse

Kürzlich haben wir in Zusammenarbeit mit Thomas und Raja gezeigt, dass Clusterkomplexe aus Platin, Ruthenium und Zinn außergewöhnlich aktive und selektive Nanopartikel

für heterogenkatalytische Hydrierungen liefern können, wenn sie auf mesoporösen Trägermaterialien abgeschieden und zur Entfernung der Liganden thermisch aktiviert werden.^[15] Die resultierenden Metallnanopartikel sind elektrisch ungesättigt und hoch reaktiv gegenüber Wasserstoff sowie ausgewählten Substraten. Sperrige Phosphanliganden sind für die Funktion dieser Katalysatoren nicht mehr erforderlich, stattdessen werden die Cluster durch den Siliciumdioxidträger stabilisiert. Wir nehmen an, dass auch das oxophile Zinn dazu beiträgt, dispergierte Katalysatorpartikel zu stabilisieren,^[15–17] da es die Bindung der Metallpartikel an die Sauerstoffatome des Trägermaterials vermittelt.

In ersten Untersuchungen demonstrierten wir die ausgezeichneten katalytischen Eigenschaften gemischter Metallnanopartikel, die aus dem Clusterkomplex $[\text{PtRu}_5(\text{SnPh}_2)(\text{CO})_{15}(\mu_6-\text{C})]$ hervorgehen. Ausgehend von dieser Vorstufe erhielten wir den Trimetallkatalysator PtSnRu_5 in Form von 1–2-nm großen Partikeln auf einem mesoporösen Siliciumdioxidträger (Abbildung 9).^[15] Die Nanopartikel er-

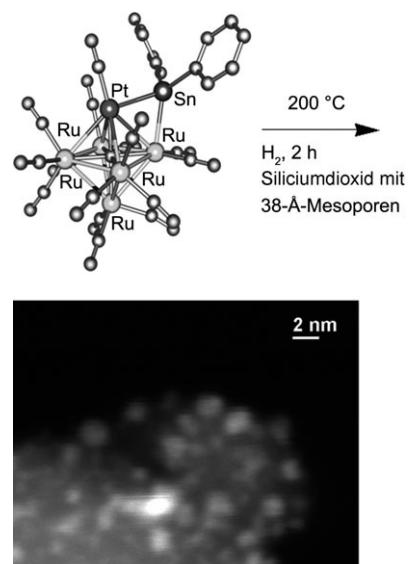
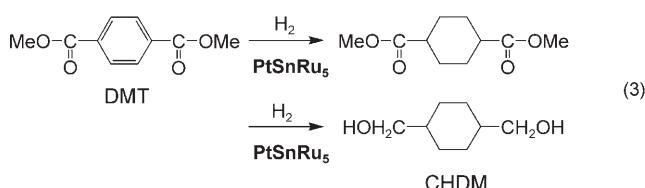


Abbildung 9. Die Aktivierung von $[\text{PtRu}_5(\text{SnPh}_2)(\text{CO})_{15}(\mu_6-\text{C})]$ auf mesoporösem Siliciumdioxid ergibt PtRu_5Sn -Nanopartikel.

wiesen sich als bislang aktivster Katalysator für die schwierige Hydrierung von Dimethylterephthalat (DMT) zu Cyclohexanidmethanol (CHDM) bei 100°C und 20 atm H_2 [Gl. (3)].^[15] (Aus DMT und CHDM werden im industriellen Maßstab wertvolle Copolymeren hergestellt.^[18]) Der neuartige Nanokatalysator enthält die Metalle im selben Verhältnis wie die Komplexvorstufe und bleibt während der gesamten ka-



talytischen Reaktion hoch dispergiert. Eines der wichtigsten Merkmale dieses Katalysators besteht darin, ungesättigte oxygenierte funktionelle Gruppen zu reduzieren ohne C-O-Bindungen zu spalten. Diese Eigenschaft ist entscheidend, wenn Produkte mit OH-Gruppen erwünscht sind.

5. Zusammenfassung

Wie wir zeigten, kann die Einführung von $\{\text{Pt}(\text{Ptbu}_3)\}$ -Gruppen in mehrkernige Metalcarbonylcluster zu stark ungesättigten gemischten Metallclustern und -komplexen führen, die Wasserstoff unter milden Bedingungen reversibel aktivieren. Die $\{\text{Pt}(\text{Ptbu}_3)\}$ -Gruppe kann außerdem Metall-Wasserstoff-Bindungen in Metallhydridkomplexen aktivieren. Mit diesen gemischten Komplexen als Vorstufen für Metallkatalysatoren wird eine innige Vermischung der verschiedenen Metalle erreicht, und die Katalysatorzusammensetzung kann besser gesteuert werden. Daher könnten sie den Weg bahnen für eine neue Generation von gemischten Metallkatalysatoren auf mesoporösen Trägermaterialien.^[15]

Unsere Forschung wurde unterstützt vom Office of Basic Energy Sciences des US Department of Energy, Grant No. DE-FG02-00ER14980. Unser Dank gilt den Professoren Michael Hall (TAMU), Sir John Meurig Thomas (Cambridge) und Robert Raja (Southampton) sowie Drs. Chad Beddie, Paul Midgley, Ana Hungria und Lei Zhu für ihre Beiträge zu dieser Arbeit.

Eingegangen am 4. Juni 2007

Online veröffentlicht am 6. November 2007

Übersetzt von Dr. Klaus Rabe, Kiel

- [1] a) G. W. Crabtree, M. S. Dresselhaus, M. V. Buchanan, *Phys. Today* **2004**, 57, 39–44; b) J. M. Ogden, *Phys. Today* **2002**, 55, 69–75; c) President's Hydrogen Fuel Initiative: A Clean and Secure Energy Future, US Department of Energy; http://www.hydrogen.energy.gov/presidents_initiative.html; d) J. M. Ogden, *Sci. Am.* **2006**, 295, 94–101; e) The Hydrogen Economy: Opportunities, Costs, Barriers and R&D Needs, National Research Council and the National Academy of Engineering, National Academies Press, 2004; http://www.nap.edu/catalog.php?record_id=10922#toc; f) US DOE, „Hydrogen, Fuel Cells & Infrastructure Technologies Program“; <http://www.eere.energy.gov/hydrogenandfuelcells/storage/>; g) P. P. Edwards, V. L. Kuznetsov, W. I. F. David, *Philos. Trans. R. Soc. London Ser. A* **2007**, 365, 1043–1056.

- [2] a) J. N. Armor, *Catal. Lett.* **2005**, 101, 131–135; b) J. M. Thomas, R. Raja, B. F. G. Johnson, S. Hermans, M. D. Jones, T. Khimyak, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 1563–1570.
- [3] a) J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, Mill Valley, **1987**, Kap. 10; b) „Catalysis by Metals and Alloys“: V. Ponec, G. C. Bond, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1995**, 95.
- [4] a) S. K. Brayshaw, M. J. Ingleson, J. C. Green, J. S. McIndoe, P. R. Raithby, G. Kociok-Köhne, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 6247–6263; b) T. H. Lemmen, K. Folting, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, 107, 7774; c) D. Gregson, J. A. K. Howard, M. Murray, J. L. Spencer, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 716; d) P. W. Frost, J. A. K. Howard, M. Murray, J. L. Spencer, D. Gregson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1981**, 1104; e) D. F. Chodosh, R. H. Crabtree, H. Felkin, S. Morehouse, G. E. Morris, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 1307–1311.
- [5] G. Süss-Fink, L. Plasseraud, A. Maisse-Francois, H. Stoeckli-Evans, H. Berke, T. Fox, R. Gautier, J.-Y. Saillard, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 609, 196–203.
- [6] G. J. Kubas, *Metal Dihydrogen and σ-Bond Complexes*, Kluwer/Plenum, New York, **2001**.
- [7] P. J. Dyson, J. S. McIndoe, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 5918–5921; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5772–5774.
- [8] L. J. Farrugia, M. Green, D. R. Hankey, A. G. Orpen, F. G. A. Stone, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 310–312.
- [9] a) R. D. Adams, B. Captain, C. Beddie, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 986–1000; b) R. D. Adams, B. Captain, *Angew. Chem.* **2005**, 117, 2587–2589; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2531–2533.
- [10] D. M. P. Mingos, *Acc. Chem. Res.* **1984**, 17, 311–319.
- [11] G. Trinquier, R. Hoffmann, *Organometallics* **1984**, 3, 370–380.
- [12] a) R. D. Adams, B. Captain, M. D. Smith, C. Beddie, M. B. Hall, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 5981–5991; b) R. D. Adams, B. Captain, M. D. Smith, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 1127–1130; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 1109–1112.
- [13] R. D. Adams, B. Captain, L. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 2454–2455.
- [14] a) R. D. Adams, B. Captain, E. Trufan, L. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 7545–7556; b) R. D. Adams, B. Captain, L. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 13672–13673.
- [15] A. B. Hungria, R. Raja, R. D. Adams, B. Captain, J. M. Thomas, P. A. Midgley, V. Golenko, B. F. G. Johnson, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4900–4903; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4782–4785.
- [16] a) J. M. Thomas, B. F. G. Johnson, R. Raja, G. Sankar, P. A. Midgley, *Acc. Chem. Res.* **2003**, 36, 20–30; b) O. Alexeev, B. C. Gates, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2003**, 42, 1571–1587.
- [17] a) B. F. G. Johnson, S. A. Raynor, D. B. Brown, D. S. Shephard, T. Mashmeyer, J. M. Thomas, S. Hermans, R. Raja, G. Sankar, *J. Mol. Catal. A* **2002**, 182–183, 89; b) J. M. Thomas, R. Raja, G. Sankar, B. F. G. Johnson, D. W. Lewis, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 2973.
- [18] S. R. Turner, *J. Polym. Sci.* **2004**, 42, 5847.