

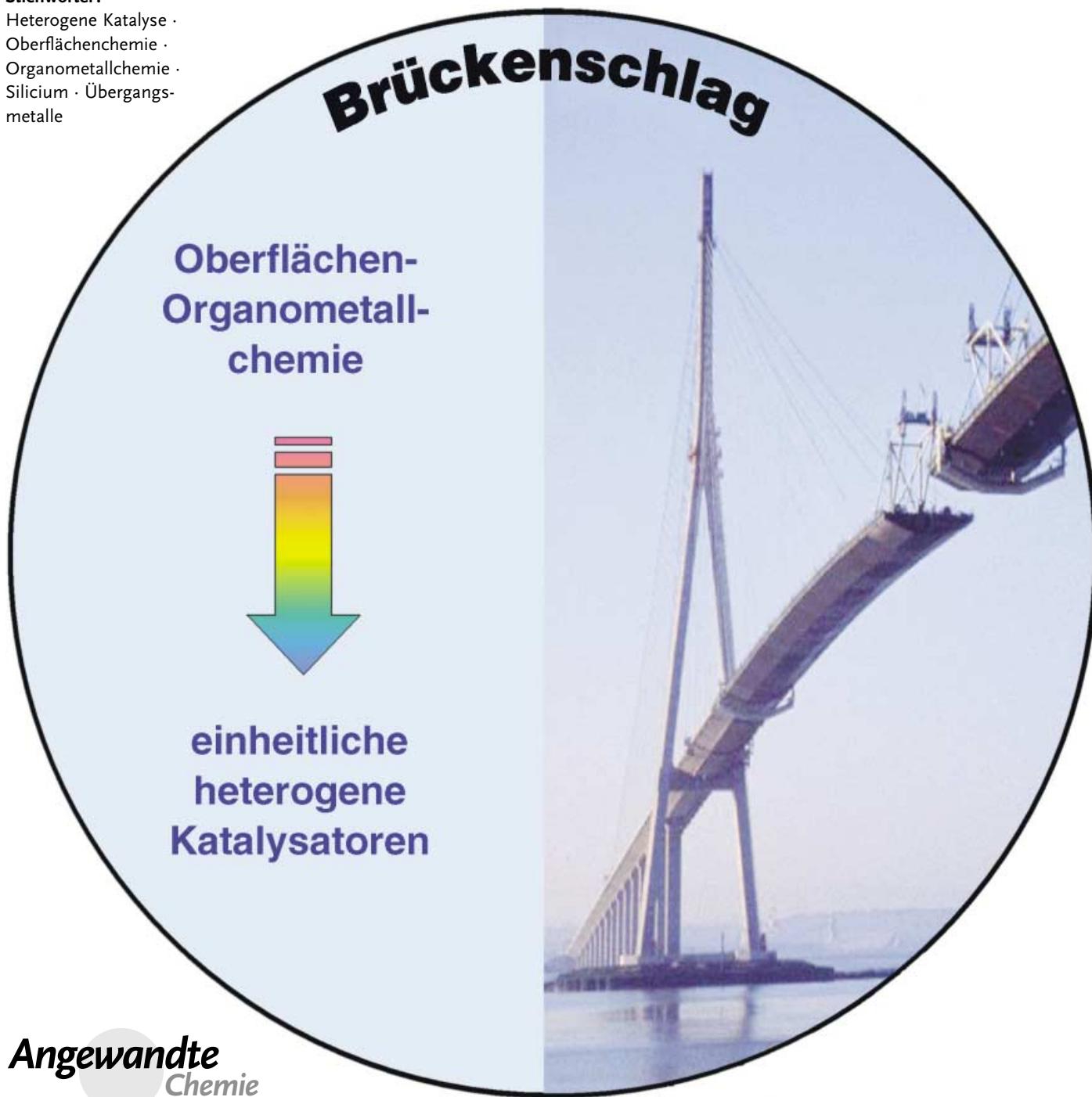
Oberflächen-Organometallchemie

Homogene und heterogene Katalyse – Brückenschlag durch Oberflächen-Organometallchemie

Christophe Copéret,* Mathieu Chabanas, Romain Petroff Saint-Arroman und Jean-Marie Basset*

Stichwörter:

Heterogene Katalyse ·
Oberflächenchemie ·
Organometallchemie ·
Silicium · Übergangs-
metalle



Die Oberflächen-Organometallchemie ist ein Gebiet der heterogenen Katalyse, das erst vor kurzem aus einer vergleichenden Analyse der homogenen und der heterogenen Katalyse hervorgegangen ist. In der chemischen Industrie wurde die heterogene Katalyse häufig bevorzugt, doch wurde die Entwicklung besserer Katalysatoren dadurch erschwert, dass zahlreiche verschiedene aktive Zentren vorliegen und diese zudem in zu geringer Zahl. Hierdurch wurde eine gezielte Verbesserung dieser Systeme verhindert – daher die empirische Natur der heterogenen Katalyse. Katalyse ist in erster Linie ein molekulares Phänomen, und es müssen wohldefinierte Organometallintermediate oder -übergangszustände auf Oberflächen beteiligt sein. Man muss daher in der Lage sein, ein wohldefiniertes aktives Zentrum aufzubauen, seine Katalysatorleistung zu testen und eine Struktur-Aktivitäts-Beziehung aufzustellen, die dann wiederum – wie bei der homogenen Katalyse – zur Entwicklung besserer Katalysatoren genutzt wird.

Die Oberflächen-Organometallchemie überträgt die Konzepte und Methoden der molekularen Organometallchemie auf Oberflächen. So können über das Verständnis der Reaktion von Organometallkomplexen mit dem Träger, der als starrer Ligand aufgefasst werden kann, wohldefinierte Oberflächenspezies hergestellt werden. Durch diesen neuartigen Ansatz der heterogenen Katalyse kann man auf molekularem Niveau Einsichten in das Design neuer Katalysatoren erhalten; sogar die Entdeckung neuartiger Reaktionen ist möglich (Ziegler-Natta-Depolymerisation und Alkanmetathese). Obwohl sie schon seit mehr als 100 Jahren bekannt ist, kann die heterogene Katalyse auch heute noch verbessert werden – sie wird eine entscheidende Rolle bei der Lösung einiger der gegenwärtigen gesellschaftlichen Probleme spielen. Sie verspricht eine Antwort auf ökonomische und ökologische Probleme, denen sich die Industrie bei der Herstellung von Chemikalien (Agrochemikalien, Petrochemikalien, Pharmazeutika, Polymeren, Grundchemikalien) gegenüber sieht.

1. Einleitung

Die Katalyse ist wegen ihrer Bedeutung für Industrie, Energiefragen, Umwelt, Lebenswissenschaften usw. nach wie vor ein strategisch wichtiges Gebiet der Chemie. Ob sie homogen oder heterogen (oder gar enzymatisch) abläuft – Katalyse ist in erster Linie ein molekulares Phänomen, da sie die chemische Umwandlung von Molekülen beinhaltet. Obwohl schon viele Versuche unternommen wurden, die Lücke zwischen diesen beiden wichtigen Gebieten der Chemie endgültig zu schließen, gehören sie auch zu Beginn des 21. Jahrhunderts noch immer verschiedenen wissenschaftlichen Bereichen an: Die homogene Katalyse ist Teil der molekularen Organometallchemie, während die heterogene Katalyse näher bei den Oberflächenwissenschaften und der Festkörperfchemie angesiedelt ist.

Obgleich bei den physikalisch-chemischen Methoden der Oberflächenwissenschaften in den letzten Jahrzehnten ge-

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	165
2. Methoden der Oberflächen-Organometallchemie	167
3. Oberflächen-Organometallchemie auf Kieselgel	168
4. Die Anwendung der Oberflächen-Organometallchemie in der heterogenen Katalyse	178
5. Zusammenfassung und Ausblick	187

waltige Fortschritte erzielt wurden, ist das Verständnis der heterogenen Katalyse noch immer begrenzt, vor allem gegenüber dem der molekularen Organometallchemie und der homogenen Katalyse. Einer der Hauptgründe für die Schwierigkeit, in der heterogenen Katalyse Zusammenhänge herzustellen, liegt vielleicht in der geringen Zahl der aktiven Zentren – ein 1926 von Taylor eingeführtes Konzept.^[1] Auch mit der inzwischen beeindruckenden Zahl von physikalisch-chemischen Methoden (siehe Abschnitt 2.) ist eine eindeutige Bestimmung aktiver Zentren noch immer nicht mög-

lich, und in den meisten Fällen konnte auch der an diesen aktiven Zentren ablaufende Mechanismus nicht genau geklärt werden. Mit Mechanismus ist hier nicht Diffusion durch die Poren zur Oberfläche hin, an der Oberfläche selbst usw. gemeint, sondern die Molekülumwandlungen oder Elementarschritte, in denen die reagierenden Moleküle an den aktiven Zentren der Bildung oder dem Bruch von Bindungen unterliegen.

[*] Dr. C. Copéret, Dr. J.-M. Basset, M. Chabanas, R. Petroff Saint-Arroman
Laboratoire de Chimie Organométallique de Surface
UMR 9986 CNRS/CPE Lyon
43 Bd du 11 Novembre 1918, 69616 Villeurbanne Cedex (Frankreich)
Fax: (+ 33) 4-7243-1795
E-mail: coperet@cpe.fr
basset@cpe.fr

Um dieser Herausforderung zu begegnen, die bereits seit einem Jahrhundert besteht^[2] und immer noch von strategischer Bedeutung ist (heterogene katalytische Prozesse bilden zu 90% die Grundlage der chemischen Industrie), wurde vor einiger Zeit die Oberflächen-Organometallchemie begründet. Diese Disziplin der Chemie soll die Konzepte und Methoden der molekularen Chemie, vor allem die der Organometallchemie, in die Oberflächenwissenschaften und die heterogene Katalyse einführen.

Einer der ersten Aspekte dieser Chemie war die Untersuchung der Reaktivität von Organometallmolekülen (von Hauptgruppenelementen, Übergangsmetallen, Lanthanoiden und Actinoiden) mit Oberflächen, besonders denen von Oxiden, Zeolithen, mesoporösen Materialien und Metallen (im Sinn von metallischen Materialien). Erste wegbereitende Arbeiten wurden zwar bereits in den sechziger Jahren von Polymerwissenschaftlern durchgeführt,^[3] doch ist dieses Gebiet der Chemie mit einer genauen Definition der Gesamtstruktur der aktiven Zentren in der gegenwärtigen Form völlig neu.

Zahlreiche Fragen sind mit dieser Chemie verknüpft:

- 1) Kann man die Konzepte der Molekülreaktivität auf die Reaktion einer Organometallverbindung mit einer Oberfläche anwenden? In vielen Fällen ist diese Frage mit ja zu beantworten.^[4] Die an der Oberfläche eines Oxids, eines Zeoliths oder gar eines Metallpartikels vorliegenden

funktionellen Gruppen zeigen eine ganz ähnliche chemische Reaktivität wie Moleküle und Organometallkomplexe in Lösung. Einige Parameter werden offenbar durch die Starrheit des Kristallgitters verändert, wodurch sonst in Lösung instabile Spezies stabilisiert werden.

- 2) Lassen sich molekulare Strukturen von Oberflächenkomplexen auf der gleichen Basis erklären wie bei Molekülen in Lösung? Alles deutet darauf hin, dass sich die Träger ähnlich ihren Molekülanaloga wie starre Liganden verhalten. Diese Ähnlichkeit ist entscheidend, da sie es ermöglicht, molekulare Oberflächenstrukturen auf der Basis einfacher Elektronenzahlrechnungen vorherzusagen, was bei der Bewertung und Vorhersage von katalytischem Verhalten besonders nützlich ist.
- 3) Lassen sich Elementarschritte der heterogenen Katalyse anhand der stöchiometrischen Reaktivität von Organometallfragmenten auf Oberflächen untersuchen? Dies ist vermutlich der wichtigste Aspekt der Oberflächen-Organometallchemie, denn wenn die Antwort auf diese Frage ja lautet und die Elementarschritte die gleichen sind wie bei der molekularen Organometallchemie, wird die Möglichkeit einer Übertragung mechanistischer Konzepte von der molekularen Organometallchemie auf die Oberflächenchemie offensichtlich und rasch durchführbar sein, sodass auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse ein wirklicher Durchbruch erwarten werden kann.



Christophe Copéret erwarb seinen Ingenieurgrad 1992 an der ESCIL (Chimie Lyon, Frankreich). Seit 1991, ein Jahr zuvor, war er PhD-Student an der Purdue University in Indiana (USA). Dort beschäftigte er sich unter der Anleitung von Professor E.-i. Negishi mit der Verbesserung der Synthesemethoden in der Organometallchemie und Katalyse. Nach seiner Promotion ging er 1996 an das Scripps Research Institute, um bei Professor K. B. Sharpless selektive Oxidationen zu untersuchen. 1998 nahm er eine Stelle beim CNRS an und befasst sich zur Zeit mit der Oberflächen-Organometallchemie von Übergangsmetallen auf Metalloxiiden mit dem Ziel, heterogene „Single-Site“-Katalysatoren zu entwickeln.



Mathieu Chabanas erwarb seinen Ingenieurgrad 1998 an der ESCPE Lyon, Frankreich. Ein Jahr seiner Studienzeit verbrachte er bei der Firma BASF AG (Ludwigshafen). Seinen Masterabschluss in Katalyse erhielt er am Laboratoire de Chimie Organométallique de Surface (LCOMS), Villeurbanne, wo er bei J. Thivolle-Cazat die Hydrogenolyse von Alkanen untersuchte. Anschließend arbeitete er an seiner Dissertation unter Anleitung von C. Copéret und J.-M. Basset über die Herstellung und Charakterisierung von heterogenen „Single-Site“-Katalysatoren. Seit kurzem ist er bei der BASF AG in Ludwigshafen beschäftigt.



Romain Petroff Saint-Arroman erwarb seinen Ingenieurgrad 1999 an der ESCPE Lyon, Frankreich. Während seiner Studienzeit verbrachte er ein Jahr bei der Firma Dow Chemicals bei C. Piechocki und erhielt einen Masterabschluss in Katalyse mit einer Arbeit über die Charakterisierung von Molybdän-Oberflächenkomplexen bei C. Copéret. Anschließend begann er im gleichen Labor bei F. Lefebvre und J.-M. Basset an seiner Dissertation über Oxidation zu arbeiten. Seit kurzem ist er bei Rhodia (Lyon, France) beschäftigt.



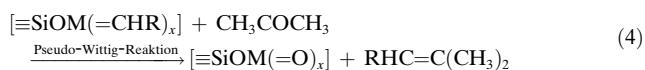
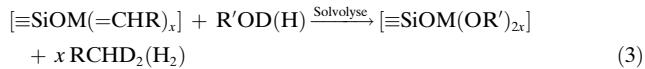
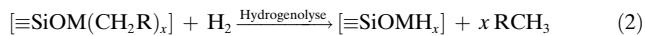
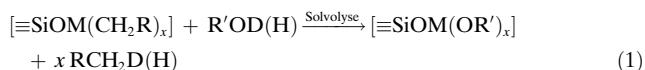
Jean-Marie Basset erwarb seinen Ingenieurgrad 1965 an der ESCIL Lyon, Frankreich. Anschließend ging er an das Institut de Recherche et de la Catalyse (IRC) in Lyon, wo er 1969 bei M. Prettre promovierte. Nach einem Postdoc-Aufenthalt an der University of Toronto von 1969 bis 1970 bei W. F. Gaydon kehrte er an das IRC zurück, wo er eine Forschungsgruppe für Olefinmetathese und die Organometallchemie von Oberflächen aufbaute. Er gründete 1993 an der ESCPE Lyon das Laboratoire de Chimie Organométallique de Surface (LCOMS). Er ist Mitglied der Académie française des sciences und der Académie française des technologies. Darüber hinaus ist er Autor von mehr als 300 Publikationen und Inhaber von 35 Patenten.

- 4) Das Ziel dieser Chemie ist es letztlich, unter Verwendung aller oben genannten Konzepte durch einen echten Molekül-Engineering-Ansatz die aktiven Zentren einheitlich hinsichtlich Zusammensetzung und Verteilung auf der Oberfläche zu konstruieren, um so zu einheitlichen heterogenen Katalysatoren zu gelangen. Erstmals vorgeschlagen wurde dieses Konzept in der Polymerchemie, als man feststellte, dass wohldefinierte „homogene“ Metallocenkatalysatoren steuerbar sind; diese verdrängten dann nach und nach die nicht steuerbaren klassischen heterogenen Ziegler-Natta-Katalysatoren.

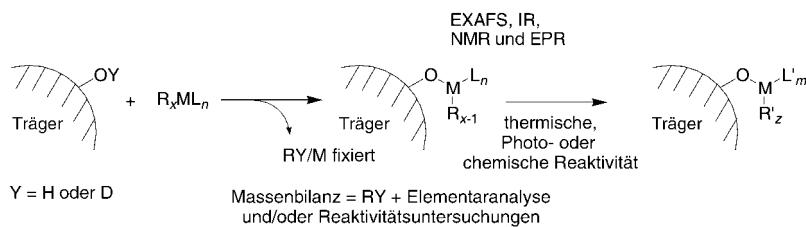
In diesem Aufsatz werden wir uns vorwiegend mit den jüngsten Fortschritten in der Oberflächen-Organometallchemie von d-Block-Übergangsmetallkomplexen mit Metalloxiden, insbesondere Siliciumdioxid (Kieselgel), beschäftigen.

2. Methoden der Oberflächen-Organometallchemie

Eines der wichtigsten Ziele der Oberflächen-Organometallchemie ist es, Oberflächenspezies charakterisieren zu können, um Struktur-Aktivitäts-Beziehungen analog denen



in der homogenen Katalyse aufzustellen. Daher ist man in der Oberflächen-Organometallchemie ebenso wie in der molekularen Chemie stark von chemischen und spektrokopischen Methoden abhängig, um die Struktur von Oberflächeneinheiten zu verstehen. Die IR-Spektroskopie ist ein unentbehrliches Hilfsmittel, um den Fixierungsschritt zu verstehen und die Modifizierung der Spezies auf der Oberfläche durch verschiedene Umsetzungen (chemische, photochemische und thermische Reaktivität; Schema 1) beurteilen zu können. Kombiniert mit quantitativen Messungen der Produktbildung während der Fixierung und bei weiterer chemischer Behandlung des Oberflächenkomplexes kann dies ein schnelles, aber dennoch deutliches Bild des Oberflächenkomplexes über die Massenbilanzanalyse vermitteln. Im Zusammenhang mit dem letztgenannten Aspekt wurden im typischen Fall vor allem Hydrolysen, Alkoholysen, Hydrogenierungen und – in bestimmten Fällen – Pseudo-Wittig-Reaktionen (bei Vorliegen eines Alkylidenliganden) eingesetzt [Gl. (1)–(5)]. Zudem



Schema 1. Allgemeine Strategie zur Strukturaufklärung von Oberflächenkomplexen.

lassen sich durch Fixierung auf deuteriertem Kieselgel ($\equiv \text{SiOD}$) oder durch Deuterierung von Oberflächenkomplexen (oder Ähnliches) weitere Informationen über die Art der Fixierung und die Koordinationsphäre des fixierten Organometallkomplexes erhalten.

Die leistungsfähigsten und am häufigsten eingesetzten Hilfsmittel in der molekularen Organometallstrukturchemie sind die Röntgenkristallographie und die NMR-, IR- (Raman-) und EPR-Spektroskopie, die ein klares und detailliertes Bild der Koordinationsphäre um ein Metallzentrum vermitteln.

In der Oberflächen-Organometallchemie wurden deshalb die entsprechenden Methoden für amorphe Festkörper eingesetzt (Schema 2):^[5]

Molekulare Chemie	Oberflächen-Organometallchemie
Mit welchen Methoden wird eine Verbindung charakterisiert?	Mit welchen Methoden wird ein Oberflächenkomplex charakterisiert?
IR-(Raman-)Spektroskopie	ja
NMR-Spektroskopie	ja
EPR-Spektroskopie	ja
UV-Spektroskopie	ja
Elementaranalyse	ja
Massenspektrometrie	–
Röntgenkristallographie	EXAFS, XANES
Schmelzpunkt, Siedepunkt	–
→ Übertragung der Methoden	–
Dichte	–
Farbe	ja
chemische Charakterisierung (Reaktivität)	ja
	BET
	XPS
	Porosität
	Mikroskopie

Schema 2. Methoden zur Charakterisierung von heterogenen Katalysatoren in der Oberflächen-Organometallchemie im Vergleich zu Methoden der molekularen Chemie.

- 1) EXAFS-Spektroskopie, die sowohl Abstände als auch mittlere Koordinationszahlen liefert (die Anzahl der Nachbaratome in der ersten Koordinationsphäre, bis zu einem gewissen Grad die auch der zweiten)
- 2) IR-Spektroskopie (in der Regel *in situ*), mit der man die Modifizierung sowohl des Trägers (vor allem während der Fixierung) als auch des Oberflächenkomplexes bei der weiteren Umsetzung verfolgen kann
- 3) EPR- und XANES-Spektroskopie, die die Oxidationsstufe und die Struktur des Metallkomplexes aufklären können, falls sie anwendbar sind
- 4) Festkörper-NMR-Spektroskopie (ein- und zweidimensional), wahrscheinlich eine der leistungsfähigsten Strukturbestimmungsmethoden überhaupt

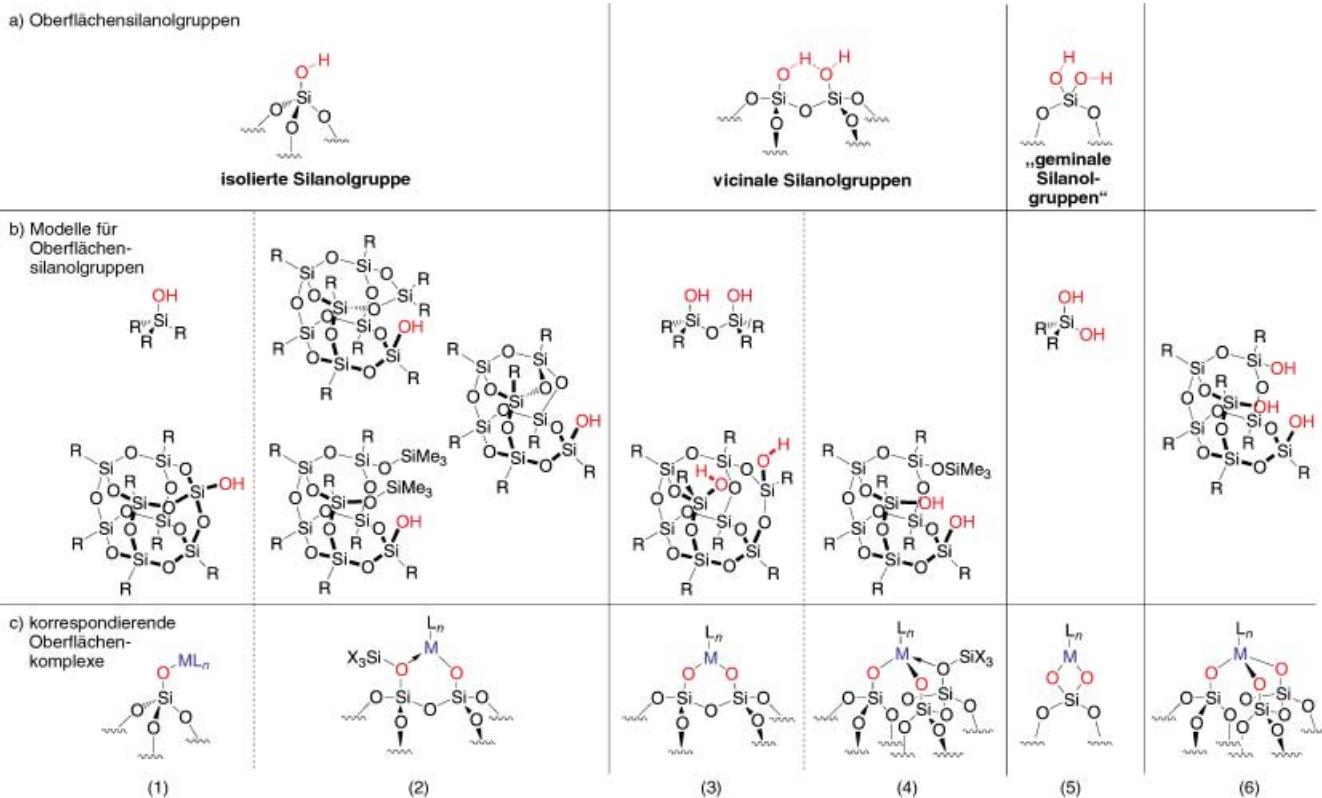
Neben diesen Festkörpermethoden können auch molekulare Modelle, mit denen man die Oberfläche von Kieselgel nachzuahmen versucht, z.B. polyedrische oligomere Silsesquioxane (POSS; Abschnitt 3.2.), viel zum Verständnis der Reaktion einer Organometallvorstufe mit einer Oberfläche (typischerweise mit Silanolgruppen) und zur Ermittlung der molekularen Struktur eines Oberflächenkomplexes beitragen (Abschnitt 3.2.). Da die Oberflächen-Organometallchemie sich mit Oberflächen befasst, setzt sie zudem auch andere wichtige Methoden der Oberflächenwissenschaften ein, z.B. XPS (Röntgenphotoelektronenspektroskopie) und spezifische Oberflächenmessungen (BET, Porenverteilung). All diese Stöchiometriebefunde und spektroskopischen Methoden tragen zum Verständnis der Struktur eines Oberflächenkomplexes bei. Zur Veranschaulichung dieses Ansatzes werden wir verschiedene Beispiele vorstellen und ihre jeweilige Relevanz für die Katalyse aufzeigen (Abschnitt 4.).^[6]

3. Oberflächen-Organometallchemie auf Kieselgel

3.1. Allgemeines zu Kieselgel

Eine Schlüsselkomponente in der Oberflächen-Organometallchemie ist der Träger. Es ist deshalb sehr wichtig, seinen Aufbau zu kennen, um seine Reaktivität (die Auswahl reaktiver funktioneller Gruppen) und damit die potenzielle

Struktur der geträgerten Organometallkomplexe steuern zu können. Bei einem Aerosil-Kieselgel von Degussa mit $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ besteht die Oberfläche aus Siloxanbrücken ($\equiv \text{SiOSi} \equiv$) und Silanolgruppen ($\equiv \text{SiOH}$). Ihre jeweilige Konzentration und Art hängt von der Vorbehandlungstemperatur ab.^[7,8] Siloxanbrücken sind durch ihre Größe (vier-, sechs-, acht-, ...-gliedriger Ring) charakterisiert, die mit steigender Vorbehandlungstemperatur abnimmt. Die Silanolgruppen liegen isoliert oder vicinal vor; es gibt aber auch „geminale Silanole“ (Si-Atom mit zwei geminalen OH-Gruppen; Schema 3a). Beim Erhitzen kondensieren Silanole zu Siloxanbrücken und Wasser, wodurch ihre Zahl abnimmt. Dieser Prozess, als partielle Dehydroxylierung bezeichnet, wandelt vicinale Silanolgruppen in isolierte um, die nach einer thermischen Behandlung bei 700°C die Hauptkomponenten bilden. Oberhalb von 800°C werden auch gespannte Siloxanbrücken mit viergliedrigem Ring gebildet, was mit einer signifikanten Abnahme der spezifischen Oberfläche (Sintern) einhergeht. Typischerweise findet man auf einem Kieselgel mit $200 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ca. 2.6, 1.2 und 0.7 ± 0.2 zugängliche OH-Gruppen nm^{-2} , nachdem es im Vakuum auf 200, 500 bzw. 700°C erhitzt wurde (das entspricht etwa 0.86, 0.42 und 0.23 mmol OH-Gruppen g^{-1} Kieselgel). Diese Angaben geben vermutlich eine ungefähre Vorstellung von der Zahl der für sperrige Organometallvorstufen zugänglichen Silanolgruppen. Insgesamt lässt sich sagen, dass die funktionellen Gruppen auf der Oberfläche von Kieselgel entweder Silanolgruppen oder Siloxanbrücken sind und ihre Konzentrationen



Schema 3. a) Verschiedene Arten von Oberflächensilanolgruppen. b) Molekulare Modelle, die die entsprechenden Silanole auf einer Kieselgeloberfläche nachahmen (für POSS-Derivate: R = Cyclopentyl oder -hexyl, für andere Modelle: R = tBu oder Ph). c) Die korrespondierenden Oberflächenkomplexe. POSS = polyedrische oligomere Silsesquioxane

stark von der Temperatur der partiellen Dehydroxylierung des Kieselgels abhängen. Zudem ist Kieselgel – verglichen mit anderen Trägermaterialien – trotz seiner amorphen Struktur recht homogen, was die Art der reaktiven funktionellen Gruppen ($\equiv\text{SiOH}$) und den pK_a -Wert betrifft. Daher ist Kieselgel wahrscheinlich der Träger der Wahl, wenn man wohldefinierte Oberflächen-Organometallkomplexe erhalten möchte.

3.2. Molekulare Kieselgelanaloga: ein weiterer Weg zum Verständnis der Chemie von Oberflächen

Die molekulare Chemie ist normalerweise schneller und einfacher, wenn es um die Charakterisierung der Struktur und das Verständnis der Reaktivität geht. Die Verwendung von molekularen Modellen, die die Oberfläche von Kieselgel nachahmen, kann dazu beitragen, Oberflächenreaktionen zu verstehen. Beispielsweise liefert die Reaktion von Organometallverbindungen mit diesen Modellverbindungen Metallkomplexe, die leichter zu charakterisieren sind und wichtige Daten liefern können, z. B. Bindungslängen (Röntgenstrukturanalyse und/oder EXAFS-Spektroskopie) und chemische Verschiebungen (Lösungs- und/oder Festkörper-NMR-Spektroskopie). Diese Daten können dann für einen Vergleich mit Daten von Oberflächen-Organometallkomplexen (aus Festkörper-NMR- und EXAFS-Spektroskopie) herangezogen werden.^[9,10]

Die reaktiven funktionellen Gruppen von Kieselgel sind Silanolgruppen und Siloxanbrücken. Man benötigt daher eine breite Palette von molekularen Modellen, um diese verschiedenen Zentren nachzubilden. Es wurden mehrere unterschiedliche Modelle genutzt, z. B. Trialkylsilanole und polyedrische oligomere Silsesquioxane (POSS). Oberflächensilanolgruppen wurden in drei unterschiedliche Typen eingeteilt: als isolierte, vicinale oder „geminale“ Silanole. Jeder Silanoltyp lässt sich durch ein entsprechendes molekulares Analogon nachahmen (Schema 3b). Während das molekulare Siloxanalogon mit drei Silanolgruppen (Schema 3b-(6)) wahrscheinlich kein gutes Modell für Kieselgel ist, imitieren seine entsprechenden Organometallderivate dreifach fixierte Oberflächenkomplexe (Schema 3c-(6)). Zudem gibt es verschiedene molekulare Modelle sowohl für Mono- als auch für Bis(siloxo)systeme. Diese können verwendet werden, um die unterschiedlichen lokalen Umgebungen von Kieselgel und die Umgebung der fixierten Metallzentren nachzuahmen (Schema 3b-c-(2)-(4)), z. B. diejenigen in der Nähe von Siloxanbrücken oder hydrophoben Gruppen (bei einem mit Alkylsilanen modifizierten Kieselgel). POSS und ihre Analoga eignen sich vermutlich am besten, da sie sowohl die Umgebung der unterschiedlichen Silanoltypen nachahmen können als auch ähnliche pK_a -Werte für $\equiv\text{SiOH}$ aufweisen wie Kieselgel.^[9n]

Der Einsatz dieser Analoga mit dem Ziel, Oberflächenreaktionen zu verstehen und Informationen über Oberflächenkomplexe zu gewinnen, wird in Zukunft wahrscheinlich systematischer erfolgen und sollte mit der parallelen Untersuchung der entsprechenden Oberflächenreaktionen verknüpft werden.

3.3. Oberflächen-Organometallkomplexe: Allgemeines und Beispiele

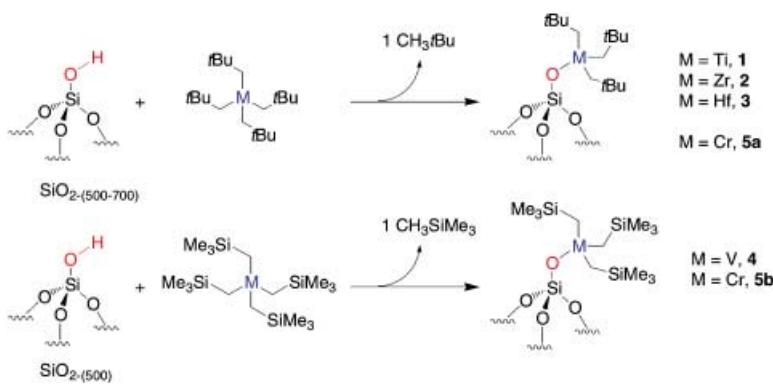
Die Wechselwirkung von Organometallkomplexen mit Kieselgel wird bereits seit einiger Zeit untersucht.^[3] Die Entwicklung der Oberflächen-Organometallchemie weist deutliche Parallelen auf zur Entdeckung und Entwicklung der Synthese von Organometallkomplexen der Übergangsmetalle. Tatsächlich handelte es sich bei den ersten auf diesem Gebiet untersuchten Organometallverbindungen um Allylderivate von Übergangsmetallen aus der 4. bis 10. Gruppe.^[3b,11] Jedoch waren diese wegbereitenden Untersuchungen eher auf die Entdeckung neuer Materialien und deren Reaktivität (in der Katalyse und besonders bei der Polymerisation) ausgerichtet als darauf, die geeignete Koordinationssphäre von geträgerten Metallkomplexen für eine spezifische Anwendung zu ermitteln. Dies ist wohl der Hauptunterschied zwischen den früheren und den gegenwärtigen Untersuchungen.

Im Folgenden untersuchen wir die Bildung einer breiten Palette von wohldefinierten Oberflächenkomplexen und klassifizieren sie nach der Zahl ihrer kovalenten Bindungen mit der Kieselgeloberfläche.

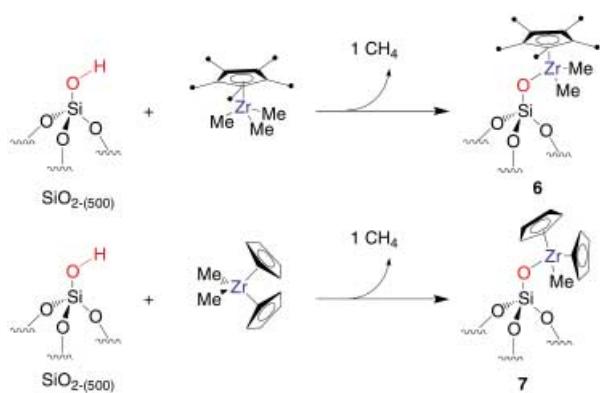
3.3.1. Einfach fixierte Monosiloxo-Organometallkomplexe $[\equiv\text{SiOML}_n]$

Der erste sowohl mit chemischen als auch spektroskopischen Methoden vollständig charakterisierte Oberflächenkomplex war die einfach fixierte Trisneopentylzirconiumverbindung **2** ($[\equiv\text{SiOZr}(\text{CH}_2\text{tBu})_3]$), die durch Fixieren im Vakuum auf der Oberfläche eines bei 500 °C vorbehandelten Kieselgels, $\text{SiO}_{2-(500)}$, erhalten wurde (Schema 4).^[12] Tatsächlich bildet sich bei der Fixierung von $[\text{Zr}(\text{CH}_2\text{tBu})_4]$ auf $\text{SiO}_{2-(500)}$ ein Äquivalent Neopantan, während den IR-Spektren zufolge gleichzeitig die Silanolgruppen auf der Kieselgeloberfläche vollständig verschwinden. Ferner stimmen die Elementaranalyse und die Hydrolyse von **2** mit dem Vorliegen von drei Neopentylgruppen am Zr überein; eine zusätzliche Bestätigung liefern die Auswertungen der Festkörper-NMR- (Tabelle 1) und EXAFS-Spektren (3 Zr-O-Bindungen mit 1.95 Å).^[13]

Auch mit den anderen Metallen der 4. Gruppe konnten Komplexe $[\equiv\text{SiOM}(\text{CH}_2\text{tBu})_3]$ hergestellt werden (Schema 4 und Tabelle 1), z. B. mit Titan (**1**)^[14,15] und Hafnium (**3**).^[16] Die Ausdehnung auf die Peralkylkomplexe mit den Übergangsmetallen aus der ersten Reihe war ebenfalls möglich, z. B. mit V^{IV} ($[\equiv\text{SiOV}(\text{CH}_2\text{SiMe}_3)_3]$, **4**) und Cr^{IV} ($[\equiv\text{SiOCr}(\text{CH}_2\text{E-}\text{Me}_3)_3]$; **5a**: $\text{E} = \text{C}$ und **5b**: $\text{E} = \text{Si}$).^[17] Cyclopentadienylzirconiumderivate wie $[\text{ZrCp}_2\text{Me}_2]$ und $[\text{ZrCp}^*\text{Me}_2]$ reagieren in ähnlicher Weise mit Kieselgel, d. h., sie bilden Monosiloxo-komplexe bei gleichzeitiger Freisetzung von einem Äquivalent Methan während der Fixierung (Schema 5). Die entsprechenden Oberflächenkomplexe wurden elementaranalytisch sowie durch IR- und NMR-Spektroskopie – einschließlich ^2H - und ^{13}C -Markierungsexperimenten (für IR- und NMR-Untersuchungen) – vollständig als $[\equiv\text{SiOZrCp}_2\text{Me}]$ **6** und $[\equiv\text{SiOZrCp}^*\text{Me}_2]$ **7** charakterisiert (Tabelle 1).^[18] Die Actinoidkomplexe $[\text{AnCp}^*\text{Me}_2]$ ($\text{An} = \text{Th, U}$) liefern dagegen

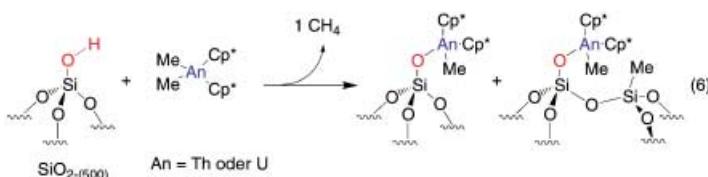


Schema 4. Oberflächenkomplexe der Metalle aus der 4. Gruppe und der ersten Übergangsmetallreihe (4. bis 6. Gruppe).



Schema 5. Oberflächenkomplexe von Metallocenen der 4. Gruppe.

bei ihrer Umsetzung mit Kieselgel ein komplexeres Gemisch von Oberflächenverbindungen; dabei reagieren sie – in Einklang mit ihrer stärkeren Elektrophilie und ihrem oxophil Charakter – sowohl mit Oberflächensilanolgruppen als auch -siloxanbrücken [Gl. (6)].^[19]



Man glaubte, die Reaktivität von Kieselgel verstanden zu haben, bis man versuchte, $[\text{Ta}(\text{CH}_2\text{tBu})(\text{CH}_2\text{tBu})_3]$ auf einem SiO_2 -(500) zu fixieren. Anders als mit den homoleptischen Peralkylkomplexen aus der 4. Gruppe und aus der ersten Übergangsmetallreihe, wurde beim Fixieren unter identischen Bedingungen mit einem SiO_2 -(500) gemäß der Massenbilanzanalyse (Neopantan-Entwicklung während des Fixierens und nach der Hydrolyse) ein 65:35-Gemisch von Monosiloxo- ($x = 1$, 8) und Bis(siloxo)-Oberflächenkomplexen ($x = 2$, 9), $[(\equiv\text{SiO})_x\text{Ta}(\text{CH}_2\text{tBu})(\text{CH}_2\text{tBu})_{3-x}]$ erhalten.^[20] Eine die Fixierung begleitende Deuteriummarkierungsstudie zeigte, dass $[\text{Ta}(\text{CH}_2\text{tBu})(\text{CH}_2\text{tBu})_3]$ mit deuteriertem Kieselgel reagiert: Teils wird ein Neopentyligand elektrophil

abgespalten ($\approx 20\%$), teils erfolgt eine Addition des $[\equiv\text{SiOD}]$ an die Alkylideneinheit unter Bildung eines Tetrakis(neopentyl)tantal-Oberflächenkomplexes $[(\equiv\text{SiO})\text{Ta}(\text{CH}_2\text{tBu})_4]$ 10 , aus dem dann durch eine α -H-Abstraktion 8 entsteht ($\approx 80\%$; Schema 6). Ein ähnliches Reaktivitätsmuster wurde für die Fixierung von $[\text{W}(\text{CH}_2\text{tBu})(\text{CH}_2\text{tBu})_3]$ auf SiO_2 -(500) beschrieben, wobei ein Gemisch von einfach und zweifach fixierten Oberflächenkomplexen mit verschiedenen Alkyl-, Alkyliden- und Alkylidinliganden entstand.^[21,22] Ihre Reaktivität und insbesondere die Pseudo-Wittig-Reaktion ließen auf das Vorliegen eines Alkylidinliganden schließen, doch ist dieses System für eine eingehendere Charakterisierung zu komplex.

Die beiden letztgenannten Beispiele erfüllen nicht das Kriterium einer homogenen molekularen Oberflächenstruktur! Eine Erhöhung der Temperatur der partiellen Dehydroxylierung von Kieselgel führt zu einer Isolierung der Silanolgruppen. Durch die Verwendung eines SiO_2 -(700) lässt sich daher selektiv der Monosiloxo-Komplex 8 herstellen ($> 95\%$).^[23] Dazu ist anzumerken, dass die Festkörper-NMR-spektroskopische Untersuchung von 8 ohne Isotopenreicherung wegen eines schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses kaum Informationen über direkt an das Metallzentrum gebundene Kohlenstoffatome liefert, insbesondere über Metall-Alkyliden-Kohlenstoffatome (normalerweise kann man nur die Methylgruppen des tBu -Fragments im Spektrum bestimmen). Daher ist in der Regel die Verwendung von partiell ^{13}C -angereicherten Organometallvorstufen erforderlich. In diesem Fall – d.h. mit $[\equiv\text{SiOTa}(\text{C}^*\text{H}_2\text{tBu})(\text{C}^*\text{H}_2\text{tBu})_2]$, das α -ständig zum Metallzentrum mit ^{13}C -Atomen angereichert ist (bezeichnet mit *), – ist im Festkörper-NMR-Spektrum deutlich zu erkennen, dass Neopentyl- und Neopentylidenliganden vorliegen. Die Struktur (Abbildung 1a) ist somit bestätigt.^[24] Auch durch die zweidimensionale HETCOR-Festkörper-NMR-Analyse kann die Zusammensetzung von 8 bestätigt werden: So besteht z.B. eine eindeutige Korrelation zwischen dem Carbenproton (4.2 ppm) und dem Carbenkohlenstoffatom (246 ppm, Abbildung 1c-d). Die EXAFS-Daten sind ebenfalls vollständig in Einklang mit der Struktur von 8 ; demnach umgeben vier Atome in einem Abstand von 2.15 Å (2Ta-C) oder 1.87 Å (1Ta-O, Ta=C) das Ta-Zentrum. Zudem zeigt ein entsprechender Komplex $[(\text{C}_5\text{H}_9)_7(\text{Si}_7\text{O}_{12})\text{SiOTa}(\text{CH}_2\text{tBu})(\text{CH}_2\text{tBu})_2]$ 8m (hergestellt durch die Reaktion mit einem molekularen Analogon einer isolierten Kieselgel-Silanolgruppe) sowohl im ^1H - als auch ^{13}C -Spektrum chemische Verschiebungen, die mit denen von 8 fast oder völlig übereinstimmen (Schema 7). Diese Reaktion, die sich leicht NMR-spektroskopisch verfolgen lässt, ermöglichte den Nachweis eines Reaktionszwischenprodukts 10m , $[(\text{C}_5\text{H}_9)_7(\text{Si}_7\text{O}_{12})\text{SiOTa}(\text{CH}_2\text{tBu})_4]$, das dem Produkt der Addition des Silanols an die Carbeneinheit von $[\text{Ta}(\text{CH}_2\text{tBu})(\text{CH}_2\text{tBu})_3]$ entspricht und sich langsam über eine α -H-Abstraktion zu 8m zerstetzt. Dies führte zur Festkörper-NMR-spektroskopischen Beobachtung des entsprechenden Zwischenprodukts 10 auf der Kieselgeloberfläche, sobald die Reaktion von $[\text{Ta}(\text{CH}_2\text{tBu})(\text{CH}_2\text{tBu})_3]$ mit

Tabelle 1: Festkörper-NMR-Daten für ausgewählte Monosiloxylkomplexe.^[a]

Struktur	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]	Zuordnung	$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]	Zuordnung
[(≡SiO)Ti(CH ₂ tBu) ₃] 1	2.1	CH ₂ tBu	115	CH ₂ tBu
	0.8	CH ₂ C(CH ₃) ₃	34 38	CH ₂ C(CH ₃) ₃
[(≡SiO)Zr(CH ₂ tBu) ₃] 2	—	CH ₂ tBu	96	CH ₂ tBu
	1.1	CH ₂ C(CH ₃) ₃	— 35	CH ₂ C(CH ₃) ₃
[(≡SiO)Hf(CH ₂ tBu) ₃] 3	—	CH ₂ tBu	108	CH ₂ tBu
	0.8	CH ₂ C(CH ₃) ₃	36	CH ₂ C(CH ₃) ₃
[(≡SiO)Zr(CH ₃)Cp ₂] 6	0.2	CH ₃	22	CH ₃
	5.8	C ₅ H ₅	—	C ₅ H ₅
[(≡SiO)Zr(CH ₃) ₂ Cp*] 7	−0.3	CH ₃	37	CH ₃
	1.7	C ₅ (CH ₃) ₅	120 9	C ₅ (CH ₃) ₅
[(≡SiO)Ta(=CHtBu)(CH ₂ tBu) ₂] 8 ^[b]	1.0	CH ₂ tBu	96	CH ₂ tBu
	1.0	CH ₂ C(CH ₃) ₃	30	CH ₂ C(CH ₃) ₃
	4.2	=CHtBu	246	=CHtBu
	1.0	=CHC(CH ₃) ₃	30	=CHC(CH ₃) ₃
[(≡SiO)Mo(≡CtBu)(CH ₂ tBu) ₂] 11 ^[b]	1.1	CH ₂ tBu	32	CH ₂ C(CH ₃) ₃
	2.8	—	—	CH ₂ C(CH ₃) ₃
	1.1	CH ₂ C(CH ₃) ₃	329	≡CtBu
	1.3	≡CC(CH ₃) ₃	28 54 90	≡CC(CH ₃) ₃ ≡CC(CH ₃) ₃ CH ₂ Bu
[(≡SiO)W(≡CtBu)(CH ₂ tBu) ₂] 12	—	CH ₂ tBu	32	CH ₂ C(CH ₃) ₃
	—	—	—	CH ₂ C(CH ₃) ₃
	1.1	CH ₂ C(CH ₃) ₃	318	≡CtBu
	1.3	≡CC(CH ₃) ₃	32 54 95	≡CC(CH ₃) ₃ ≡CC(CH ₃) ₃ CH ₂ C(CH ₃) ₃
[(≡SiO)Re(≡CtBu)(=CHtBu)(CH ₂ tBu)] 13 ^[b]	2.6	CH ₂ tBu	49	CH ₂ tBu
	3.1	—	32	CH ₂ C(CH ₃) ₃
	1.1	CH ₂ C(CH ₃) ₃	35	CH ₂ C(CH ₃) ₃
	11.1	=CHtBu	247	=CHtBu
	1.25	=CHC(CH ₃) ₃	31 45	=CHC(CH ₃) ₃ =CHC(CH ₃) ₃
	1.4	≡CC(CH ₃) ₃	291 29 53	≡CtBu ≡CC(CH ₃) ₃ ≡CC(CH ₃) ₃

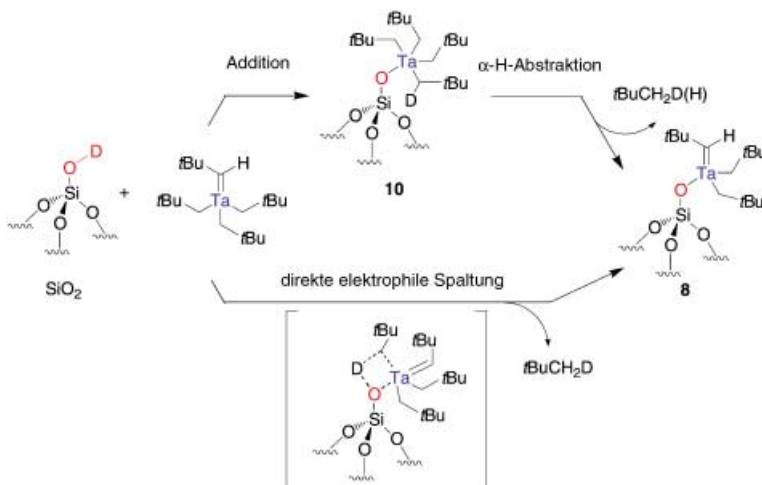
[a] Die Strukturen sämtlicher hier beschriebener Verbindungen sind in Einklang mit der Massenbilanzanalyse, d. h. mit der Bildung von einem Alkanmolekül pro fixiertem Metallatom während der Fixierung und der Bildung des komplementären Alkangehalts bei der Hydrolyse und Hydrogenolyse des Oberflächenkomplexes. [b] Vollständig charakterisiert durch zweidimensionale HETCOR-Festkörper-NMR-Spektroskopie.

Kieselgel bei tiefen Temperaturen und kurzen Verdampfungszeiten durchgeführt wurde (Abbildung 1b).

Die Untersuchung zur Reaktivität von Übergangsmetallen mit SiO₂(700) wurde auch auf die der 6. und 7. Gruppe ausgeweitet, d. h. auf [M(≡CtBu)(CH₂tBu)₃] (M = Mo oder W) und [Re(≡CtBu)(=CHtBu)(CH₂tBu)₂]. Die Komplexe reagieren auch hier wieder zu einem wohldefinierten Mono-

siloxyl-Oberflächenkomplex, wie aus der Gasentwicklung und der Elementaranalyse geschlossen werden kann, d. h. unter Bildung eines Neopentanmoleküls pro fixiertem Metallatom und unter Retention der komplementären Liganden am Metallzentrum (Schema 8). In diesen Fällen (Ta, Mo, W und Re) spielte die NMR-Spektroskopie eine entscheidende Rolle für die Strukturbestimmung der Oberflächenkomplexe, da die molekularen Ausgangskomplexe eine komplexe Struktur haben (anders als homoleptische Komplexe wie [M(CH₂tBu)₄]). Bei Verwendung von ¹³C-angereicherten Komplexen zeigte daher das eindimensionale Festkörper-NMR-Spektrum bei den folgenden Strukturen eindeutig das Vorliegen unterschiedlicher Ligandentypen an: [≡SiOM(≡CtBu)(CH₂tBu)₂] (11: M = Mo^[25], 12: M = W^[26]) und [≡SiORE(≡CtBu)(=CHtBu)(CH₂tBu)] 13 (Tabelle 1 und Schema 8).^[27,28] Noch wichtiger ist aber bei diesen Systemen vermutlich die zweidimensionale HETCOR-Festkörper-NMR-Spektroskopie. In der Tat führt das Vorliegen unterschiedlicher Liganden zum Auftreten zahlreicher Signale sowohl in den ¹H- als auch in den ¹³C-NMR-Spektren. Die chemischen Verschiebungen dieser verschiedenen zum Metallzentrum α -ständigen Kohlenstoffatome sind normalerweise unterschiedlich genug, um die Signale zuordnen und eine Struktur postulieren zu können. Ein Korrelationspektrum kann diese Zuordnungen jedoch bestätigen, und es lassen sich daraus möglicherweise weitere Informationen gewinnen, die eine eindimensionale NMR-Untersuchung nicht so leicht liefern kann. So wurden beispielsweise die beiden Signale bei 2.6 und 3.1 ppm im ¹H-NMR-Spektrum von 13 auf Basis der NMR-Daten, die von dem

entsprechenden molekularen Komplex erhalten wurden, vorläufig den beiden diastereotopen Methylenprotonen des Neopentylfragments zugeordnet.^[28] Der Korrelationspeak im zweidimensionalen HETCOR-Festkörper-NMR-Spektrum zwischen diesen beiden Signalen und dem Methylenkohlenstoffatom ermöglicht eine eindeutige Zuordnung, die auch durch die ähnlichen chemischen Verschiebungen im ¹H-



Schema 6. Oberflächenchemie der Fixierung von $[\text{Ta}(\text{=CHtBu})(\text{CH}_2\text{tBu})_3]$ auf Kieselgel.

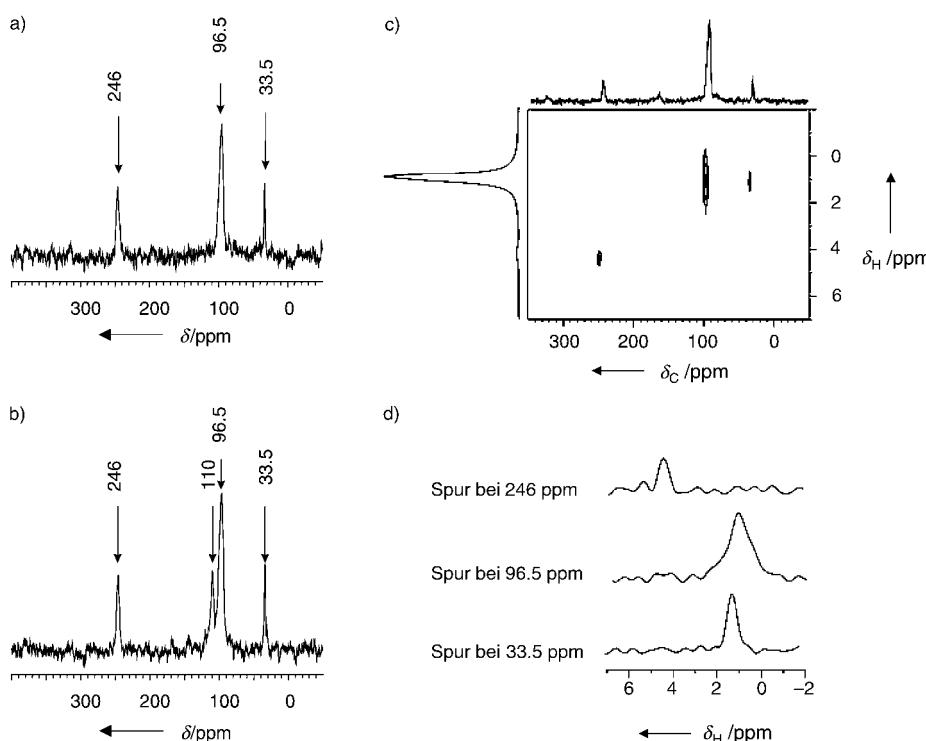


Abbildung 1. a) ^{13}C -CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektrum von **8**. b) ^{13}C -CP-MAS-Festkörper-NMR-Spektrum von **8** und **10**. c) Zweidimensionales ^1H - ^{13}C -HETCOR-Festkörper-NMR-Spektrum von **8** (2 ms Kontaktzeit). d) Protonenspuren der Signale bei 246, 96.5 und 33.5 ppm im zweidimensionalen ^1H - ^{13}C -HETCOR-Festkörper-NMR-Spektrum.

und im ^{13}C -NMR-Spektrum von molekularen Modellkomplexen bestätigt wird (Schema 8 und Tabelle 1). Des Weiteren „fehlen“ die ^1H -NMR-Signalen der Methylenprotonen (CH_2tBu) des Neopentylfragments im Spektrum von **8**^[24] (Abbildung 1) und **11**^[25]; Informationen hierzu lassen sich über ihre indirekte Beobachtung durch die ^{13}C -Dimension im zweidimensionalen NMR erhalten.

Auf $\text{SiO}_{2-(700)}$ sind die Silanolgruppen ausreichend isoliert voneinander, um – zumindest in allen bisher

bekannten Fällen – die Bildung von Monosiloxo-Oberflächenkomplexen zu ermöglichen. Tatsächlich bilden auch Metalle der 4. Gruppe auf $\text{SiO}_{2-(700)}$ Monosiloxo-Oberflächenkomplexe, allerdings mit einem niedrigeren Metallgewichtsgehalt als auf $\text{SiO}_{2-(500)}$, was auf die verringerte Oberflächen-dichte der Silanolgruppen auf $\text{SiO}_{2-(700)}$ zurückzuführen ist.^[29]

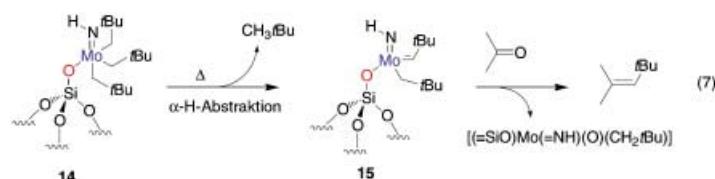
Erwähnenswert ist auch die Reaktion von $[\text{Mo}(\text{=N})(\text{CH}_2\text{tBu})_3]$ mit Kieselgel ($\text{SiO}_{2-(500)}$ oder $\text{SiO}_{2-(700)}$), die über die Addition der Silanolgruppe an den Nitridliganden $[\equiv\text{SiOMo}(\text{=NH})(\text{CH}_2\text{tBu})_3]$ **14** liefert, was sowohl IR- und NMR-spektroskopisch als auch durch Modelluntersuchungen (**14m**; Schema 9) nachgewiesen wurde.^[30] Ferner bildet sich beim Erhitzen auf 70°C durch eine α -H-Abstraktion $[\equiv\text{SiOMo}(\text{=NH})(\text{=CHtBu})(\text{CH}_2\text{tBu})]$ **15**, wobei ein Äquivalent Neopentan frei wird. Als Nachweis für das

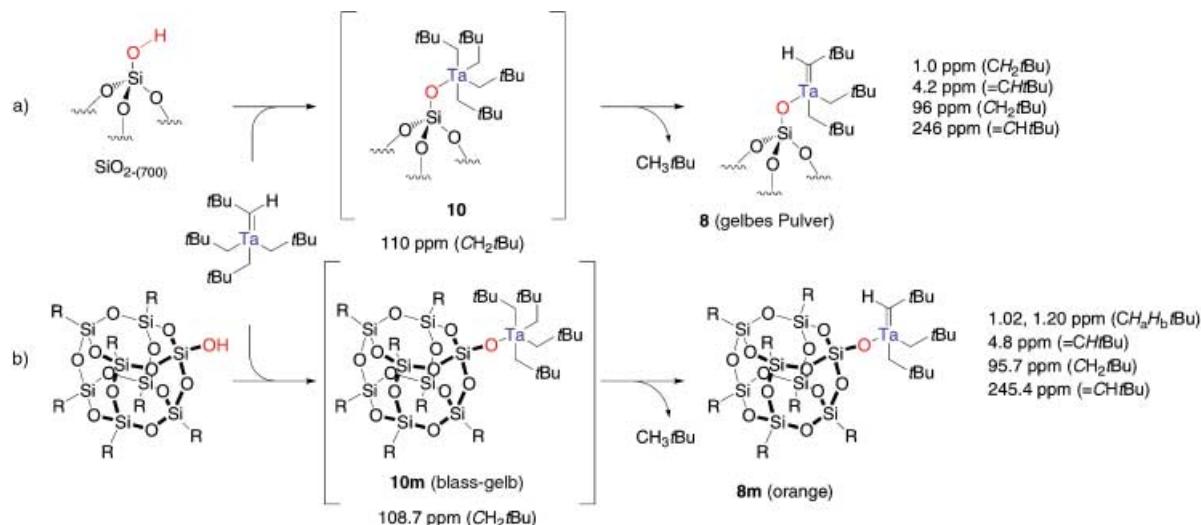
Vorliegen des Alkylidenliganden diente in diesem Fall die Bildung von ein Äquivalent 2,4,4-Trimethyl-2-penten über eine Pseudo-Wittig-Reaktion von **15** mit Aceton [Gl. (7)].^[30a]

Ein wichtiger Aspekt der molekularen Organometallchemie ist die Möglichkeit, die Zahl der Bindungen zwischen dem Metallzentrum und dem Liganden zu variieren. Es stellt sich daher die Frage, ob sich die Fixierungsreaktion so steuern lässt, dass man – wie bei Ta – ausschließlich einen zweifach fixierten Oberflächenkomplex erhält.

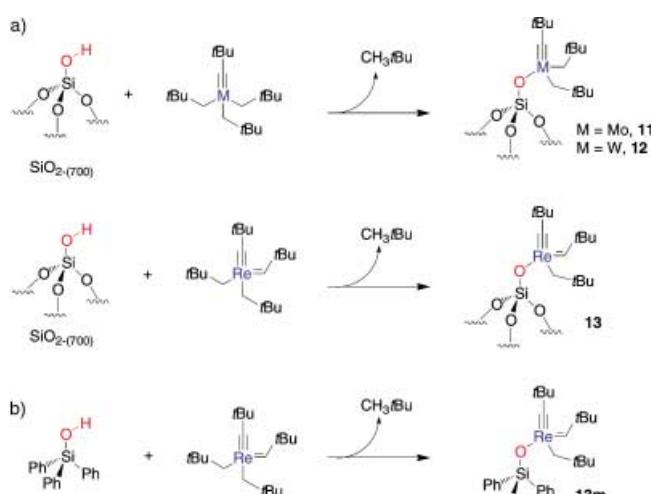
3.3.2. Zweifach fixierte Bis(siloxo)-Organometallkomplexe $[\equiv\text{SiO}_2\text{ML}_n]$

Bei höheren Temperaturen ($>500^\circ\text{C}$, z. B. 700°C) lassen sich isolierte Oberflächensilanolgruppen und damit einfach fixierte Spezies herstellen. Bei niedrigen Dehydroxylierungstemperaturen sollte dagegen der umgekehrte Effekt eintreten und die Bil-

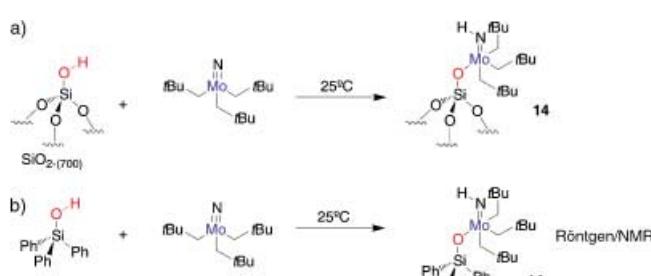




Schema 7 Vergleich der Oberflächen- und molekularen Chemie: Reaktion von $[\text{Ta}(\text{=CHtBu})(\text{CH}_2\text{tBu})_3]$ mit a) einem bei 700°C partiell dehydroxylierten Kieselgel und b) einem POSS ($\text{R} = c\text{-C}_5\text{H}_9$), einem Modell für die Kieselgeloberfläche (unten).



Schema 8. a) Oberflächenchemie von Metallkomplexen der 6. und 7. Gruppe auf einem bei 700°C partiell dehydroxyliertem Kieselgel und b) einem molekularen Analogon von **13**.

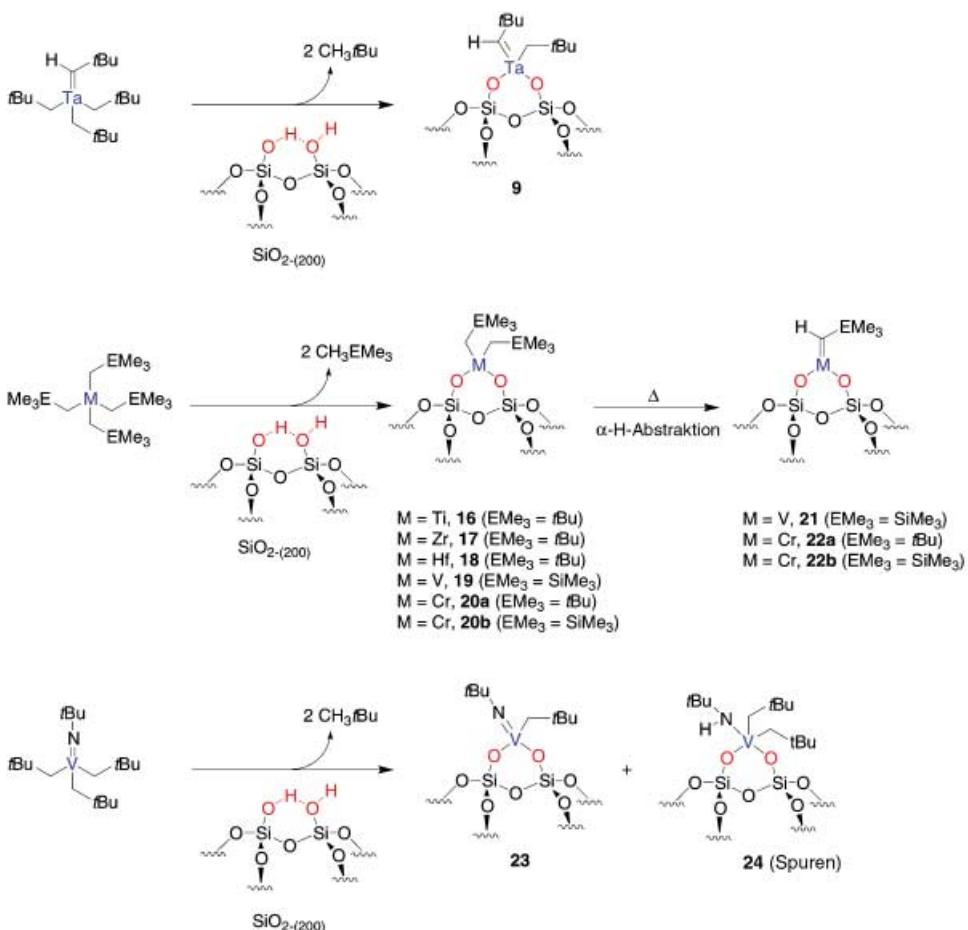


Schema 9. a) Oberflächenchemie von $[\text{Mo}(\equiv\text{N})(\text{CH}_2\text{tBu})_3]$ auf einem bei 700°C partiell dehydroxyliertem Kieselgel und b) einem molekularen Analogon von **14**.

dung von zweifach fixierten Metallkomplexen begünstigt sein. Allerdings ist zu beachten, dass eine zu niedrige Dehydroxylierungstemperatur zum Verbleib geringer Mengen von physisorbierten Wassermolekülen führen kann, was bei den Fixierungsstudien von Bedeutung sein könnte (Reaktion von Wasser mit dem Organometallkomplex während oder nach der Fixierung).

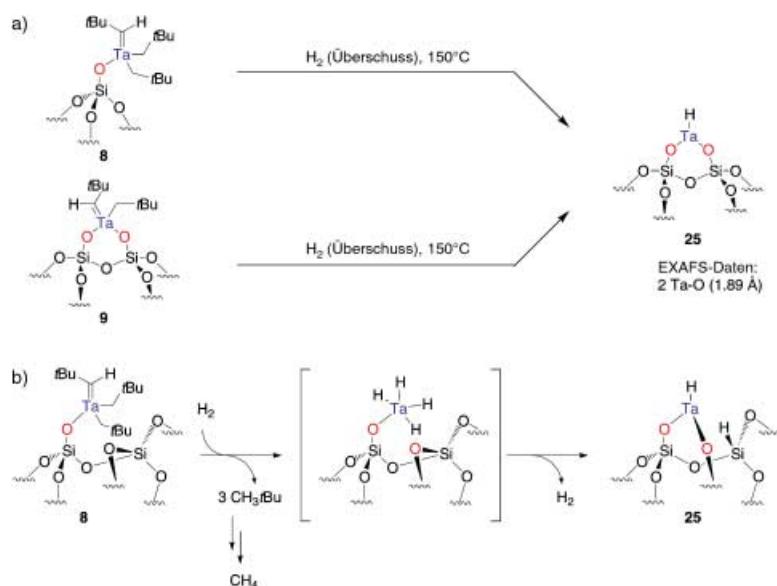
Die partielle Dehydroxylierung von Kieselgel bei 200°C zu $\text{SiO}_2(200)$ kann – der Massenbilanzanalysen zufolge – zur selektiven Bildung wohldefinierter Bis(siloxy)-Komplexe genutzt werden: $[(\equiv\text{SiO})_2\text{M}(\text{CH}_2\text{EMe}_3)_2]$ mit Zr (**17**, $\text{E} = \text{C}$),^[31] V^{IV} (**19**, $\text{E} = \text{Si}$) und Cr^{IV} (**20a** und **20b** für $\text{E} = \text{C}$ bzw. Si ; Schema 10).^[17,32, 33] Interessanterweise lassen sich die letzteren Komplexe durch Erwärmen auf 70°C in $[(\equiv\text{SiO})_2\text{M}(\text{=CHEMe}_3)]$ **21** ($\text{M} = \text{V}$ und $\text{E} = \text{Si}$), **22a** und **22b** ($\text{M} = \text{Cr}$ mit $\text{E} = \text{C}$ bzw. Si) umwandeln, wobei ein Äquivalent Neopentan oder Tetramethylsilan gebildet wird. Der Eliminierungsmechanismus von Neopentan wurde eindeutig als $\alpha\text{-H-Abstraktion}$ identifiziert; bei **20a** wurde dieser Reaktionsweg zusätzlich durch kinetische Untersuchungen bestätigt ($\Delta H^\ddagger = 11 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\Delta S^\ddagger = -43 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$).^[33] Auch die Fixierung von $[\text{Ta}(\text{=CHtBu})(\text{CH}_2\text{tBu})_3]$ auf einem $\text{SiO}_2(200)$ oder (300) liefert den Bis(siloxy)-Oberflächenkomplex $[(\equiv\text{SiO})_2\text{Ta}(\text{=CHtBu})(\text{CH}_2\text{tBu})]$ **9**.^[23] Erwähnenswert ist die Reaktion von $[\text{V}(\text{=NtBu})(\text{CH}_2\text{tBu})_3]$ mit $\text{SiO}_2(200)$, die $[(\equiv\text{SiO})_2\text{V}(\text{=NtBu})(\text{CH}_2\text{tBu})]$ **23** ergibt; $[\text{V}(\text{=NtBu})(\text{OEt})(\text{CH}_2\text{tBu})_2]$ reagiert im Gegensatz dazu nicht mit SiO_2 . Der Oberflächenkomplex **23** wurde ^{13}C - und ^{51}V -NMR-spektroskopisch charakterisiert; die Oberflächenchemie ist jedoch wegen des Imidoliganden recht komplex.^[34] So bildet sich z. B. in geringer Menge auch $[(\equiv\text{SiO})_2\text{V}(\text{NHtBu})(\text{CH}_2\text{tBu})_2]$, das aus der Addition einer Silanolgruppe an die Imidoeinheit des molekularen Komplexes stammt.

Es ist auch möglich, zweifach fixierte Oberflächenkomplexe aus einfach fixierten Komplexen zu erhalten, indem man diese in einer H_2 -Atmosphäre erwärmt. So liefert $[(\equiv\text{SiO})\text{Ta}(\text{=CHtBu})(\text{CH}_2\text{tBu})_2]$ **8** beispielsweise über eine

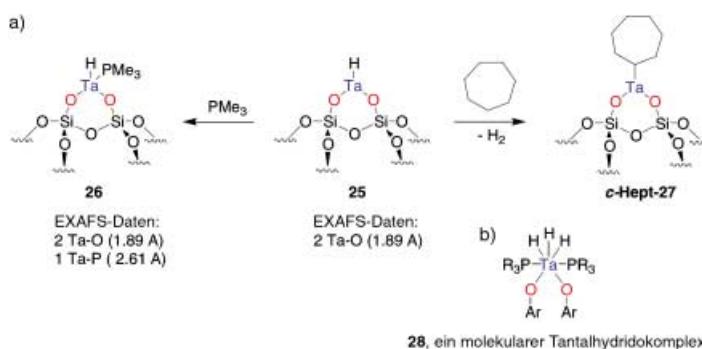


Schema 10. Oberflächenchemie von Übergangsmetallkomplexen der 4. und 5. Gruppe auf einem bei tiefen Temperaturen partiell dehydroxiertem Kieselgel ($< 300^\circ\text{C}$, im typischen Fall 200°C).

Hydrogenolyse der Liganden und eine anschließende Reaktion mit den Siloxanbrücken $[(\equiv\text{SiO})_2\text{TaH}]$ 25 und Oberflächen-(SiH)-Einheiten (Schema 11).^[35] Die Bildung der $(\equiv\text{SiH})$ -Bindungen an der Oberfläche ist mittlerweile eine geläufige Beobachtung – sie findet immer dann statt, wenn ein Kieselgel-geträgertes Polyalkylderivat eines frühen Übergangsmetalls (4. bis 6. Gruppe) bei mäßigen bis hohen Temperaturen (typischerweise 50 bis 300°C) mit Wasserstoff behandelt wird. Im Verlauf dieser Umsetzung werden die Alkylgruppen des fixierten Metalls in Hydridliganden umgewandelt, die wiederum $(\equiv\text{SiOSi}\equiv)$ -Brücken spalten können, wahrscheinlich über eine σ -Bindungsmetathese. Somit ergibt sich sowohl eine zusätzliche $(\equiv\text{SiOM})$ -Bindung als auch eine $(\equiv\text{SiH})$ -Bindung. Dieses Phänomen hängt wahrscheinlich mit der bezogen auf Si stärkeren Oxophilie des Metallzentrums zusammen. Umgekehrt wird auch $[(\equiv\text{SiO})_2\text{Ta}(\text{CH}_3\text{tBu})(\text{CH}_2\text{tBu})]$ 9 unter den gleichen Bedingungen in 25 umgewandelt. Sogar ein Gemisch von 8 und 9



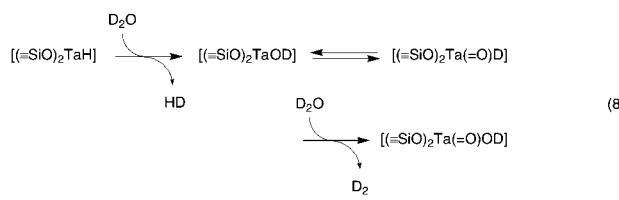
Schema 11. a) Herstellung von Kieselgel-geträgertem Tantalhydrid 25 und b) der hierfür vorgeschlagener Bildungsmechanismus.



Schema 12. a) Reaktivität von **25** mit PMe_3 und Cycloheptan; b) Vergleich der Struktur von **25** mit der des molekularen Analogons **28**.

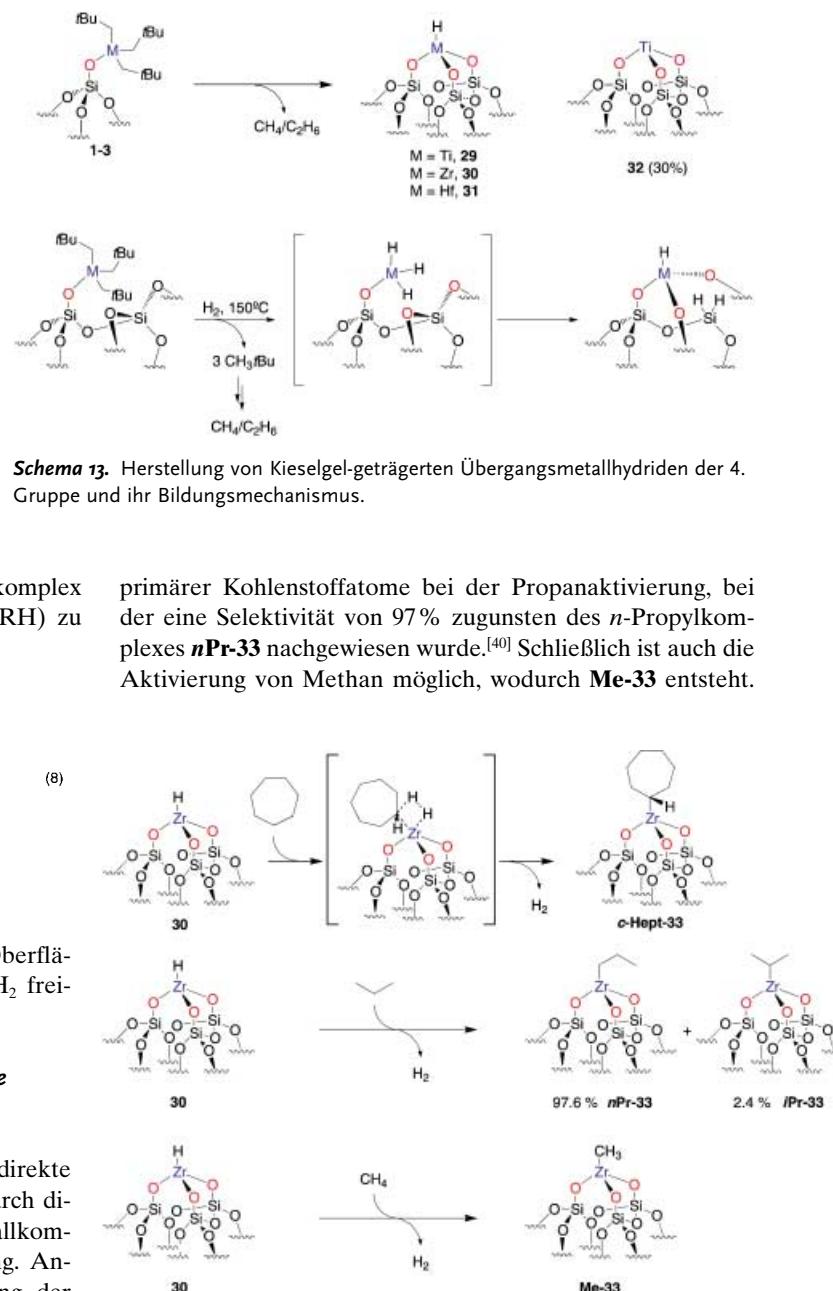
wird in die gleiche Oberflächenspezies **25** umgewandelt. EXAFS-Daten bestätigen das Vorliegen von zwei Sauerstoffatomen im Abstand von 1.89 Å vom Ta-Zentrum. Zudem ist das Vorliegen eines äquimolaren Gemisches von D_2 und HD nach der Reaktion von **25** mit D_2O eindeutig mit einem Ta^{III} -Zentrum in Einklang [Gl. (8)].

Die Reaktion von PMe_3 mit **25** ergibt nach IR-, ^{13}C - und ^{31}P -NMR- sowie EXAFS-Untersuchungen das Monophosphoran-Addukt $[(\equiv\text{SiO})_2\text{TaH}(\text{PMe}_3)]$ **26**.^[36] Man beachte, dass die Strukturen von **25** und **26** nicht völlig der des molekularen Komplexes $[(\text{ArO})_2\text{TaH}_3(\text{PMe}_3)_2]$ **28** entsprechen, der zusätzliche Phosphoran- und Hydridliganden enthält (Schema 12).^[37] Das Vorliegen eines einzelnen Phosphoranliganden hängt wahrscheinlich mit der sterisch anspruchsvollen Oberfläche zusammen, die selbst die Rolle eines Liganden (Siloxanbrücken) spielen kann. Interessanterweise reagiert der Oberflächenkomplex **25** bei Raumtemperatur leicht mit Cycloalkanen (RH) zu



$[(\equiv\text{SiO})_3\text{MH}]$ (**29**: $\text{M} = \text{Ti}$,^[14] **30**: $\text{M} = \text{Zr}$,^[12, 13, 39] **31**: $\text{M} = \text{Hf}$,^[16] Schema 13). Hierbei findet eine Hydrogenolyse der M-C- zu M-H-Bindungen und eine anschließende Reaktion mit den Oberflächensiloxanbrücken unter Bildung von neuen Metall-Träger(M-O)-Bindungen und gleichzeitig von Si-H-Bindungen statt.^[35b] Interessant ist der Fall von Ti, bei dem neben **29** noch 30% $[(\equiv\text{SiO})_3\text{M}^{\text{III}}]$ **32** entstehen.

Die Hydridokomplexe reagieren leicht mit Alkanen zu stabilen Oberflächenalkylkomplexen und H_2 . So ergibt beispielsweise die Reaktion von Cycloheptan mit **30** den entsprechenden Monocycloheptyl-Oberflächenkomplex **c-Hept-33** (Schema 14).^[39] Erwähnt werden soll auch die hohe Selektivität für die Aktivierung



Schema 14. Alkanaktivierung durch $[(\equiv\text{SiO})_3\text{ZrH}]$.

Durch die thermische Behandlung in H₂-Atmosphäre werden die dreifach fixierten oder tripodalen Systeme zugänglich, die sich nicht einfach über eine direkte Wechselwirkung von Organometallkomplexen mit Kieselgel – gleich welcher Dehydroxylierungstemperatur – erhalten lassen. Überdies ergibt diese Behandlung stark elektronendefizitäre Oberflächenkomplexe (**29–32** ebenso wie **25**), die die C–H-Bindung von Alkanen bei tiefen Temperaturen leicht aktivieren. Zudem gehen diese Komplexe auch katalytische Reaktionen ein, die eine C–C-Bindungsaktivierung als Schlüsselschritt beinhalten; dies wird in Abschnitt 4.4. diskutiert.

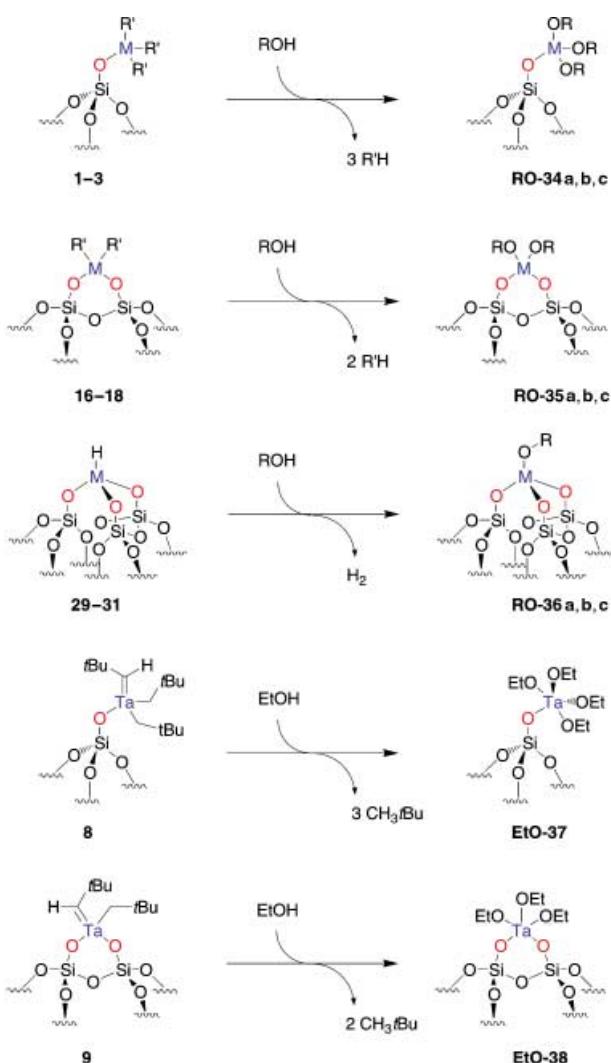
3.3.4. Mit Alkoxiden gebildete Oberflächen-Organometallkomplexe

Das Verständnis der Oberflächenreaktion von Organometallverbindungen mit Kieselgel ermöglicht die selektive Synthese von Monosiloxy- ($x=1$), Bis(siloxy)- ($x=2$) oder Tris(siloxy)-Oberflächenkomplexen ($x=3$) $[(\equiv\text{SiO})_x\text{MY}]$ (Y = H oder R'), die sich über einfache Metathesereaktionen mit den entsprechenden Alkoholen (ROH) in Alkoxyderivate $[(\equiv\text{SiO})_x\text{MOR}]$ umwandeln lassen (Schema 15).

Mithilfe dieser Strategie können sowohl $[(\equiv\text{SiO})_3\text{TiOR}]$ (**RO-36a**; R = Me oder *t*Bu) als auch $[(\equiv\text{SiO})\text{Ti}(\text{OR})_3]$ -Oberflächenkomplexe (**RO-34a**; R = Me oder *t*Bu) hergestellt werden, indem man die entsprechenden Monohydrido- **29** und Tris(neopentyl)-Oberflächenkomplexe **1** mit verschiedenen Alkoholen umsetzt, z. B. Methanol und *t*-Butanol.^[41] Der gleiche Reaktionstyp kann zur Bildung anderer Oberflächen-Alkoxykomplexe der 4. Gruppe (**RO-34–36b** M = Zr) und der 5. Gruppe genutzt werden. So ergibt die Ethanolyse von **8** und/oder **9** die entsprechenden Alkoxyderivate $[(\equiv\text{SiO})\text{Ta}(\text{OEt})_4]$ **EtO-37** und $[(\equiv\text{SiO})_2\text{Ta}(\text{OEt})_3]$ **EtO-38**.^[42]

Die Herstellung von Alkoxyderivaten sollte auch ohne Organometallkomplexe direkt durch Reaktion mit Metallalkoxiden möglich sein. Dieser Aspekt der Oberflächen-Organometallchemie steckt noch in den Kinderschuhen, doch wurden bereits diverse einkernige Oberflächenalkoxyderivate postuliert. Hervorzuheben ist, dass molekulare Vorstufen einen großen Einfluss auf die Struktur der gebildeten Oberflächenkomplexe haben können. So ergibt z. B. $[\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4]$ gemäß der Elementaranalyse das Dimer **iPrO-39**, während durch die Reaktion von $[\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4]$ mit Kieselgel und die anschließende Umsetzung mit *i*PrOH das Monomer **iPrO-34a**, $[(\equiv\text{SiO})\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_3]$, hergestellt werden kann (Schema 16).^[43] Tatsächlich liefert auch die Reaktion von **iPrO-34a** mit $[\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4]$ das Dimer **iPrO-39**. Ähnlich ist es unter Verwendung von $\text{SiO}_{2-(200)}$ möglich, selektiv $[(\equiv\text{SiO})_2\text{Ti}(\text{NR}_2)_2]$ **41** zu erzeugen, das dann in **iPrO-35a** $[(\equiv\text{SiO})_2\text{Ti}(\text{OR})_2]$ umgewandelt werden kann. Die gebildeten Alkoxykomplexe enthalten allerdings noch restliche Alkoholmoleküle in ihrer Koordinationsphäre. Besonders interessant ist daher die Bildung von **iPrO-34a** durch die Reaktion von Kieselgel mit $[\text{CH}_3\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_3]$ unter Entwicklung von einem Äquivalent Methan: Da hier kein Alkohol gebildet wird, sollte man basenfreie Metallalkoxy-OberflächenSpezies erhalten.^[44]

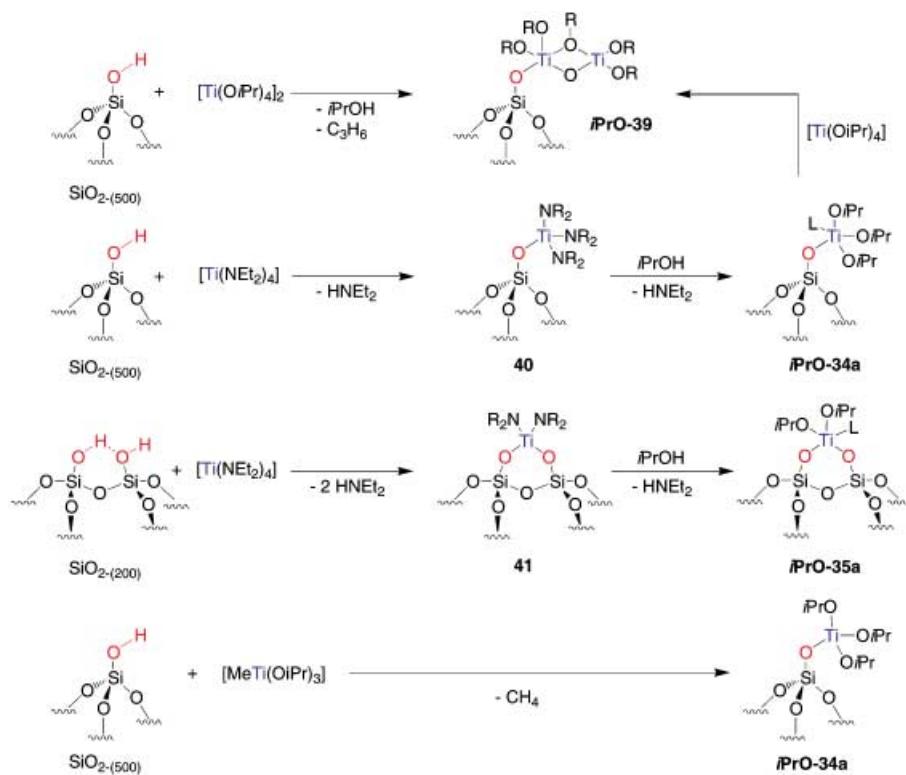
Die Fixierung von $[\text{V}(\text{O})(\text{O}i\text{Pr})_3]$ oder $[\text{V}(\text{O})\text{Cl}_3]$ ergibt gemäß der Massenbilanzanalyse sowie IR- und



Schema 15. Alkoholyse von geträgerten Organometallkomplexen der 4. und 5. Gruppe, eine glatte Methode zur Herstellung von Oberflächen-alkoxyverbindungen. Verbindung a: M = Ti, Verbindung b: M = Zr, Verbindung c: M = Hf.

⁵¹V-MAS-NMR-spektroskopischen Untersuchungen zufolge die Monosiloxy-Oberflächenkomplexe $[(\equiv\text{SiO})\text{V}(\text{O})(\text{OR})_2]$ **42** und $[(\equiv\text{SiO})\text{V}(\text{O})\text{Cl}_2]$ **43**, und zwar unabhängig von der Temperatur, bei der das Kieselgel vorbehandelt wurde (25–500 °C). Mit der ⁵¹V-MAS-NMR-Spektroskopie lässt sich sogar die Zahl der Cl- oder OR-Liganden am Metallzentrum feststellen (Schema 17).^[45] Interessant ist der Ligandenaustausch mit Alkoholen an **43**. Während man bei Raumtemperatur sogar mit großem Alkoholüberschuss eine Einfachsubstitution beobachtet (die $[(\equiv\text{SiO})\text{V}(\text{O})(\text{OR})\text{Cl}]$ **44** ergibt), erfolgt bei höheren Temperaturen (70 °C) eine vollständige Substitution unter Bildung von $[(\equiv\text{SiO})\text{V}(\text{O})(\text{OR})_2]$ **42**.^[46]

Auch Acetylacetonat(acac)-Zirconiumderivate auf einem Kieselgelträger lassen sich herstellen. So ergibt beispielsweise die Reaktion von $[\text{Zr}(\text{acac})_4]$ mit $\text{SiO}_{2-(500)}$ auf direktem Weg $[(\equiv\text{SiO})\text{Zr}(\text{acac})_3]$ **45**, während $[(\equiv\text{SiO})_2\text{Zr}(\text{acac})]$ **46** durch die Reaktion von $[(\equiv\text{SiO})_3\text{ZrH}]$ **30** mit Acetylaceton erhalten wurde (Schema 18). Beide Oberflächenkomplexe wurden



Schema 16. Oberflächenchemie von molekularen Titanalkoxiden $[\text{Ti}(\text{O}i\text{Pr})_4]$ und -amiden $[\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4]$ mit Kieselgel ($\text{L} = i\text{PrOH}$ oder HNEt_2).

durch Elementaranalyse sowie EXAFS- und Festkörper-NMR-Spektroskopie vollständig charakterisiert. Die letzteren Daten waren mit den durch Untersuchungen an molekularen Modellen (**45m** und **46m**) erhaltenen Daten vollständig in Einklang.^[47]

Die Reaktion von Übergangsmetallalkoxiden (-amiden) mit Kieselgel ist im Allgemeinen schwieriger zu untersuchen als die von Alkylderivaten. Einer der Gründe dafür ist, dass die während der Fixierung gebildeten Alkohole (Amine) zumindest teilweise am Kieselgel adsorbiert werden (oder ein Basenaddukt mit dem Metallzentrum bilden), wodurch das Aufstellen einer Massenbilanz erschwert wird. Bei Alkylderivaten ist dies in der Regel nicht der Fall, da Alkane nicht basisch sind! Vermutlich wird diese Oberflächenreaktion mit Alkoxiden nur mithilfe detaillierter spektroskopischer Untersuchungen und Massenbilanzanalysen aufzuklären sein.

3.3.5. Schlussfolgerungen

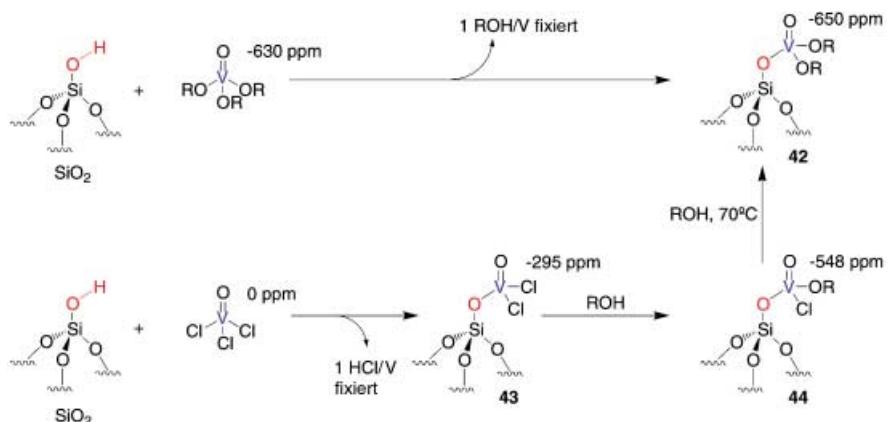
Die vorgestellten Untersuchungen zeigen, dass die Art der Fixierung von Übergangsmetallen auf Kieselgel von der Temperatur der thermischen Vorbehandlung des Trägers abhängt (Tabelle 2). Im Großen und Ganzen können sowohl die Art der „molekularen“ Liganden (d.h. Alkyl-, Hydrid-, Carben-, Carbin-, Cyclopentadienyl-, Alkoxy-, Amid-, Imid-

, ...) als auch die Zahl der Bindungen zwischen dem „festen Liganden“ und dem Übergangsmetall beeinflusst werden. Kieselgel kann in dieser Hinsicht als steuerbarer „Ligand“ fungieren, der – abhängig von seiner thermischen Vorbehandlung – entweder η^1 - oder η^2 -gebunden auftreten kann. Zusätzlich bietet die Hydrogenolyse von Alkylderivaten bei Temperaturen von etwa 150°C einen einfachen Zugang zu zwei- oder dreifach fixierten Übergangsmetallkomplexen, in der Regel über die unter diesen Bedingungen begünstigte Weiterreaktion der Oberflächenkomplexe mit den Siloxanbrücken der Kieselgeloberfläche.

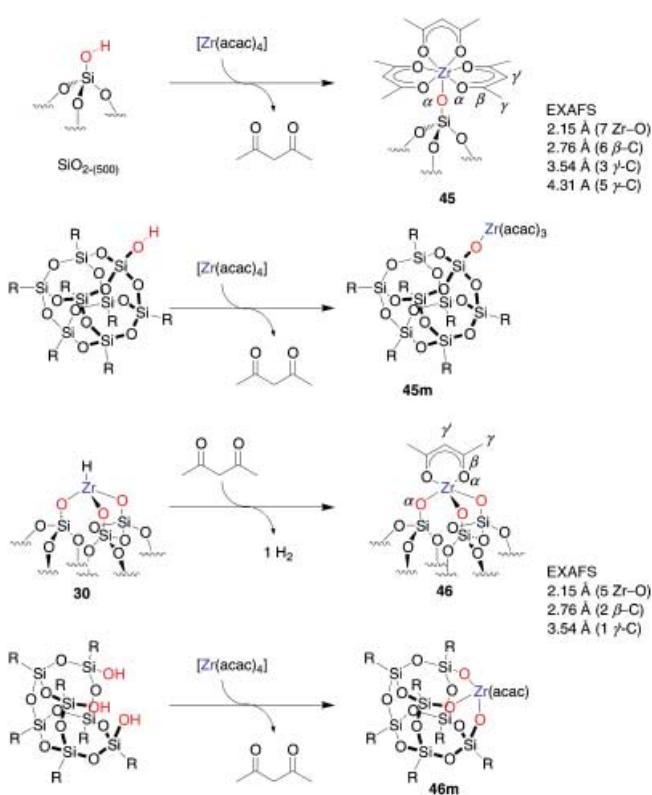
Schließlich können alle diese Systeme glatt in Alkoxy- und acido-Derivate überführt werden. Es wurden direkte Synthesewege zu Alkoxyderivaten skizziert; es scheint jedoch, als habe die Struktur der Vorstufen einen großen Einfluss auf die gebildeten Oberflächenkomplexe.

Die Oberflächen-Organometallchemie ermöglicht die Synthese

vieler wohldefinierter Oberflächenkomplexe, die als Katalysatoren eingesetzt werden können. Es gibt zwar weitgehende Strukturanalogen mit molekularen Strukturen in Lösung; viele der Komplexe haben jedoch eine Struktur, die von der üblicherweise in Lösung erhaltenen abweicht. Ihrer Elektronenzahl zufolge (erhalten durch die klassische formale Zählweise unter Anwendung des klassischen Formalismus) lassen sich elektronisch stark ungesättigte Spezies erhalten. Dies liegt vermutlich am starren Charakter der Oberfläche, welcher bimolekulare Reaktionen und damit die Bildung von Dimeren aus hochgradig koordinativ ungesättigten und reaktiven Intermediaten verhindert.



Schema 17. Oberflächenchemie von molekularen Oxovanadiumalkoxiden und -chloriden unter Einsatz der ^{51}V -MAS-NMR-Spektroskopie zur Unterscheidung von Oberflächenkomplexen.



Schema 18. Herstellung und Charakterisierung von a) einfach und b) dreifach fixierten Zirconiumacetylacetonat-Oberflächenkomplexen ($R = c\text{-C}_5\text{H}_5$).

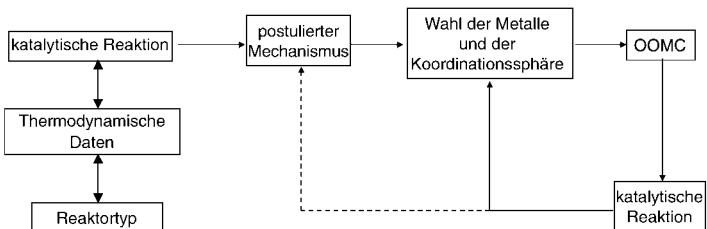


Abbildung 2. Gezielte Verbesserung von heterogenen Katalysatoren durch Oberflächen-Organometallchemie (OOMC).

Tabelle 2: Einfluss der Temperatur der partiellen Dehydroxylierung auf die Struktur der fixierten Komplexe.^[a]

molekulare Komplexe	SiO ₂ (700)	SiO ₂ (500)	SiO ₂ (200)
[Ti(CH ₂ tBu) ₄]	Mono (1)	Mono (1)	–
[Zr(CH ₂ tBu) ₄]	Mono (2)	Mono (2)	Bis (17)
[Hf(CH ₂ tBu) ₄]	Mono (3)	Mono (3)	–
[V(CH ₂ SiMe ₃) ₄]	–	Mono (4)	Bis (19)
[Ta(=CHtBu)(CH ₂ tBu) ₃]	Mono (8)	Gemisch (8/9)	Bis (9)
[Cr(CH ₂ tBu) ₄]	–	Mono (5a)	Bis (20a)
[Cr(CH ₂ SiMe ₃) ₄]	–	Mono (5b)	Bis (20b)
[Mo(=CHtBu)(CH ₂ tBu) ₃]	Mono (11)	–	–
[W(=CtBu)(CH ₂ tBu) ₃]	Mono (12)	Gemisch ^[b]	–
[Re(=CtBu)(=CHtBu)(CH ₂ tBu) ₂]	Mono (13)	–	–

[a] Mono, Bis und Gemisch bezieht sich auf einfach und zweifach fixierte Spezies bzw. ein Gemisch von beiden, was in allen Fällen durch eine Massenbilanzanalyse bestätigt wurde. [b] Nicht bestimmte Gemische der Oberflächenkomplexe.

Die Kenntnis der Strukturen von Oberflächenkomplexen sollte von Vorteil sein, wenn man Struktur-Aktivitäts-Beziehungen zur Verbesserung der Katalysatorleistung aufstellen möchte. Im nächsten Abschnitt werden Beispiele für die Verwendung dieser Oberflächenkomplexe als Katalysatoren für bekannte und bisher unbekannte Reaktionen vorgestellt.

4. Die Anwendung der Oberflächen-Organometallchemie in der heterogenen Katalyse

Ein wichtiges Ziel der Oberflächen-Organometallchemie ist es, wohldefinierte heterogene Katalysatoren herzustellen, die letztlich nur eine Art von aktiven Zentren aufweisen („Single-Site“-Katalysatoren oder einheitliche Katalysatoren). Man geht in der Regel wie folgt vor: Möchte man eine katalytische Reaktion entwickeln, wird im ersten Schritt ein Mechanismus entworfen, der aus bereits bekannten Elementarschritten hergeleitet wird. Mithilfe dieses mechanistischen Schemas kann anschließend eine Koordinationssphäre für das Metall mit einer geeigneten Ligandenumgebung – einschließlich der Oberflächensauerstoffatome – skizziert werden. Dann baut man diesen Oberflächen-Organometallkomplex durch Oberflächen-Organometallchemie auf der Oberfläche auf. Dieser Schritt ist vermutlich der zeitaufwändigste, da er Kenntnisse sowohl der Oberflächenwissenschaften als auch der Methoden der molekularen Organometallchemie voraussetzt. Sind die Oberflächen-Organometallkomplexe hergestellt und ausreichend charakterisiert worden, wird die Katalyse durchgeführt. Die Ergebnisse werden in zwei Kategorien eingeteilt: Im ersten Fall wird die Aktivität und Selektivität der erwartete Reaktion beobachtet. Das weitere Vorgehen besteht dann darin, die Koordinationssphäre so zu modifizieren, dass Aktivität, Selektivität und Lebensdauer gesteigert werden. Somit wird der Katalysator stetig verbessert (Abbildung 2). Im anderen Fall findet die erwartete Reaktion nicht statt. Stattdessen beobachtet man eine unerwartete katalytische Reaktion, die manchmal sogar interessantere Resultate liefert, z. B. die Entdeckung der Alkanmetathese (Abschnitt 4.4.).

4.1. Olefinpolymerisation

Das Vorliegen von Metall-Kohlenstoff- oder Metall-Hydrid-Bindung(en) in Oberflächen-Organometallkomplexen macht Letztere zu guten Kandidaten für Polymerisationskatalysatoren.^[3,6,48] Dies war sogar einer der Gründe, warum die frühen Arbeiten zur Oberflächen-Organometallchemie in der Polymerforschung durchgeführt wurden. Das Ziel war damals, neue heterogene Katalysatoren für die Polymerisation zu finden.^[3] Mit Ausnahme der Phillips-Katalysatoren, bei denen sich einige $\text{Cp}_2\text{Cr}^{\text{II}}$ -

Vorstufen verwenden lassen (zumindest wurden diese beschrieben),^[49] fand die erste Generation von geträgerten Metallhydrido-, Metallalkyl- oder Metallcyclopentadienyl-Komplexen keine kommerzielle Anwendung.

Eine der herausragendsten Entwicklungen in der homogenen Katalyse auf dem Gebiet der Olefinpolymerisation war die Entdeckung der Metallocenkatalysatoren^[50] und die damit verbundene Möglichkeit, die Mikrostruktur und die Eigenschaften von Polymeren über die richtige Wahl der Liganden und Cokatalysatoren, insbesondere Methylaluminoxan (MAO), zu steuern.^[51] Um Polymerisationskatalysatoren zu erhalten, wandte man verschiedene Strategien zur Fixierung von Metallocenen auf Oberflächen an:

- 1) Zunächst wurde untersucht, ob man die den Metallocenen entsprechenden wohldefinierten geträgerten Oberflächenkomplexe wie $[(\equiv\text{SiO})\text{ZrCp}_2\text{Me}]$ **6** und $[(\equiv\text{SiO})\text{ZrCp}^*\text{Me}_2]$ **7** herstellen konnte.^[18, 52, 53] Die fixierten Komplexe zeigten jedoch wenig Aktivität bei der Polymerisation (Tabelle 3). Dies ist nicht allzu überraschend, wenn man bedenkt, dass es sich um neutrale Komplexe handelt, während aktive homogene Katalysatoren aus der 4. Gruppe in der Regel kationisch sind.^[53] Durch verschiedene Ansätze hat man versucht, dieses Problem zu lösen:
- 2) Der Träger kann zunächst mit Alkylierungsmitteln wie MAO oder Alkylaluminiumverbindungen behandelt werden, um OH-Gruppen zu eliminieren und gleichzeitig das Alkylierungsmittel auf dem Träger zu fixieren. Anschließend wird das so modifizierte Kieselgel in Kontakt mit dem Metallocenkomplex gebracht. Letztlich ist der Metallocenkomplex nicht wirklich an die Oberfläche gebunden,^[54] sondern „schwimmt“ gewissermaßen als kationische Spezies auf der Oberfläche, indem er eine Art Ionenpaar mit der anionischen Oberfläche bildet. Die Komplexität dieser Oberflächenchemie wurde durch Modelluntersuchungen erforscht, welche auch die vielfältigen Reaktionsmöglichkeiten von Oberflächen-Alkylaluminiumderivaten mit Übergangsmetallkomplexen bestätigten.^[55]

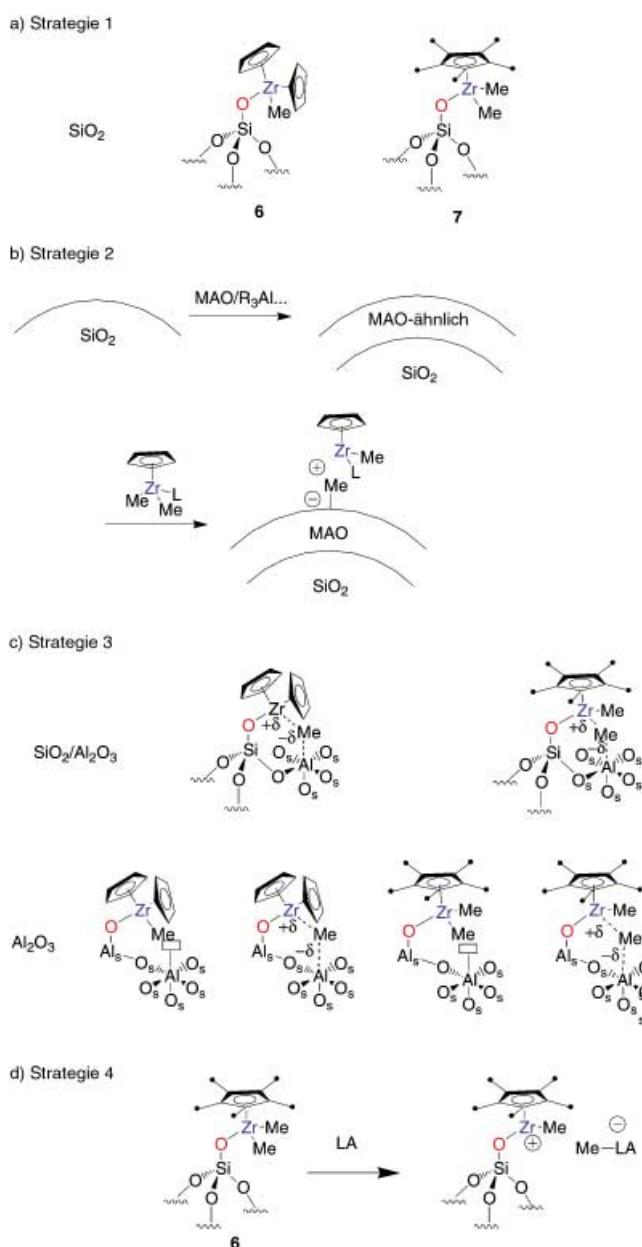
Tabelle 3: Polymerisation von Ethylen mit fixierten Metallocenkatalysatoren, die durch Methoden der Oberflächen-Organometallochemie hergestellt wurden.

Katalysator	Co-Katalysator	maximale Aktivität [kg(PE) mol(Zr) ⁻¹ h ⁻¹]	Leistung ^[b] [kg(PE) mol(Zr) ⁻¹ h ⁻¹]
ZrCp ₂ Me ₂ /SiO ₂₋₍₅₀₀₎ (6)	–	0	–
ZrCp ₂ Me ₂ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃₋₍₅₀₀₎	–	0	–
ZrCp ₂ Me ₂ /Al ₂ O ₃₋₍₅₀₀₎	–	3 ^[a]	–
ZrCp ₂ Me ₂ /Al ₂ O ₃₋₍₅₀₀₎	–	20 ^[b]	13
ZrCp ₂ Me ₂ /Al ₂ O ₃₋₍₁₀₀₀₎	–	0	–
ZrCp [*] Me ₃ /SiO ₂₋₍₅₀₀₎ (7)	–	0 ^[a,b]	–
ZrCp [*] Me ₃ /SiO ₂₋₍₅₀₀₎ (7)	MAO	260 ^[b]	230
ZrCp [*] Me ₃ /SiO ₂₋₍₅₀₀₎ (7)	B(C ₆ F ₅) ₃	<1 ^[b]	9
ZrCp [*] Me ₃ /SiO ₂ -Al ₂ O ₃₋₍₅₀₀₎	–	0	–
ZrCp [*] Me ₃ /Al ₂ O ₃₋₍₅₀₀₎	–	20 ^[a]	–
ZrCp [*] Me ₃ /Al ₂ O ₃₋₍₅₀₀₎	–	76–109 ^[b]	50–90
ZrCp [*] Me ₃ /Al ₂ O ₃₋₍₁₀₀₀₎	–	13 ^[a]	–

[a] Gasphasenpolymerisation (0.3 bar Ethylen). Umsatz IR-spektroskopisch gemessen, Angabe in kg(PE) mol(Zr)⁻¹ h⁻¹ atm⁻¹. [b] Flüssigphasenpolymerisation (4 bar Ethylen). MAO = Methylaluminoxan.

- 3) Eine weitere Strategie besteht darin, das Metallocen nicht auf Kieselgel, sondern direkt auf anderen Trägern zu fixieren, die Lewis-Säure-Zentren enthalten wie Alumokieselgel (SiO₂/Al₂O₃) oder Aluminiumoxid (Al₂O₃). In diesem Fall kann das Zirconium einen partiellen kationischen Charakter annehmen, indem die Methylgruppe auf eine benachbarte freie Aluminiumkoordinationsstelle übertragen wird (Schema 19).^[18, 52, 53] Wir haben in unserem Labor die Ethylenpolymerisation mit den Alumokieselgel- oder Aluminiumoxid-Oberflächenkomplexen in Abwesenheit eines Cokatalysators untersucht. Hierfür wurden $[\text{ZrCp}^*\text{Me}_3\text{-SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3]$, $[\text{ZrCp}_2\text{Me}_2\text{-SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3]$, $[\text{ZrCp}^*\text{Me}_3\text{-Al}_2\text{O}_3]$ und $[\text{ZrCp}_2\text{Me}_2\text{-Al}_2\text{O}_3]$ eingesetzt, die zuvor IR-, NMR- und EXAFS-spektroskopisch charakterisiert worden waren. Die Aktivitäten der Aluminiumoxid-geträgerten Monocyclopentadienylzirconiumkomplexe waren in allen Fällen – unabhängig von der Art des verwendeten Oxids – höher als die der Bis(cyclopentadienyl)analoge (Tabelle 3). Unabhängig davon, ob der Zirconium-Ausgangskomplex zur Mono- oder Bis(cyclopentadienyl)-Reihe gehörte, wurde die Aktivität der Komplexe durch das Trägermaterial vorgegeben. Die nachstehende Reihenfolge der Aktivitäten wurde bestimmt: SiO₂/Al₂O₃₍₅₀₀₎ < Al₂O₃₍₁₀₀₀₎ < Al₂O₃₍₅₀₀₎. Dennoch war selbst beim besten Katalysator, $[\text{Cp}^*\text{ZrMe}_3\text{-Al}_2\text{O}_3(500)]$, die Aktivität im Vergleich zum Aktivitätsniveau der homogenen Systeme gering. Der gleiche Trend wurde von Marks et al. für die Aktivität von geträgerten Actinoiden beschrieben.^[19]
- 4) Eine weitere Möglichkeit besteht darin, eine externe molekulare nichtkoordinierende Lewis-Säure zu den neutralen fixierten Komplexen hinzuzufügen, um so eine „nichtschwimmende“ kationische Spezies herzustellen. In diesem Fall bleibt das Zirconium an die Oberfläche σ-gebunden und weist ein kationisches Kettenwachstumszentrum auf (z. B. eine Methylgruppe), das entsteht, indem die zugesetzte Lewis-Säure eine Methylgruppe aus der Koordinationssphäre abspalten und damit die kationische Spezies erzeugt. Wenn das Oxid einige saure Lewis-Zentren trug (MAO oder B(C₆F₅)₃), konnte man bei den resultierenden Oberflächen spezies LA-ZrMe₃Cp^{*}-SiO₂₍₅₀₀₎ und LA-ZrCp^{*}Me₃-Al₂O₃₍₅₀₀₎ eine erhöhte Aktivität beobachten (Tabelle 3; LA = Lewis-Säure). Doch zeigen auch diese Katalysatoren anders als ihre homogenen Analoga nur eine mäßige Aktivität. Dies könnte an einer p_π-d_π-Rückbindung zum Zirconium liegen, die die Elektrophilie des Zr-Zentrums und damit seine Aktivität senken würde.

Die EXXON Corporation hat vor kurzem auf eine sehr elegante Weise einen MAO-freien Weg aufgezeigt: Er beruht auf der Bildung



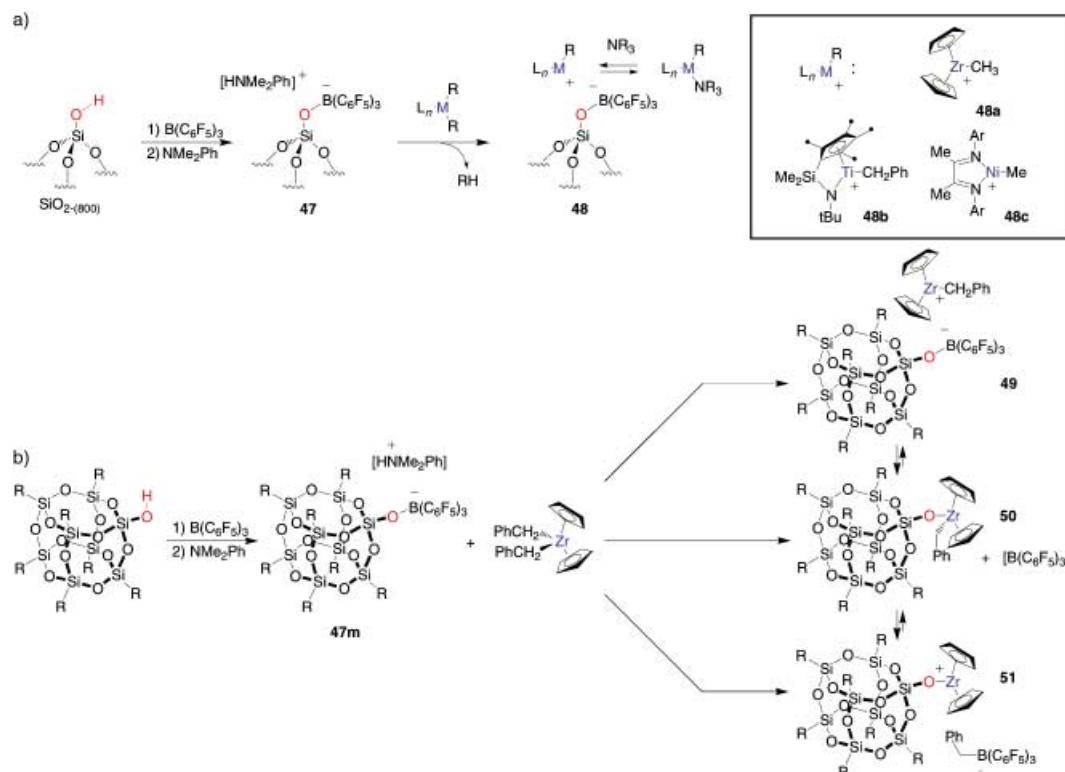
Schema 19. a) Strategie 1: direkte Fixierung von Alkylzirconium-Metallocenderivaten auf partiell dehydroxyliertem Kieselgel. b) Strategie 2: Aktivierung durch Passivierung der Kieselgeloberfläche mit MAO oder Alkylaluminiumreagentien. c) Strategie 3: Aktivierung über Trägereffekte. Vergleich von Oberflächenspezies, die durch Fixierung von Zirconium-Metallocenderivaten auf Kieselgel (Strategie 1), auf Alumokieselgel und auf Aluminiumdioxid erhalten wurden. d) Strategie 4: Aktivierung über Lewis-Säure-Zusatz zu Kieselgel-geträgerten Metallocenkatalysatoren. LA = Lewis-Säure.

von kationischen Metall-Alkyl-Oberflächenspezies, bei denen die Koordinationssphäre offenbar wohldefiniert ist und nur einheitliche aktive Zentren vorliegen. Die Methode basiert auf der schrittweisen Reaktion von Kieselgel mit $B(C_6F_5)_3$ und Dimethylanilin zu einem modifizierten Kieselgel mit funktionellen Siloxyboratoaniliniumgruppen auf der Oberfläche (**47**, Schema 20). Der so modifizierte Träger wird

anschließend mit Dialkyl-Übergangsmetallkomplexen zur „schwimmenden“ kationischen „Single-Site“-Spezies **48** umgesetzt.^[56,57] Diese Systeme zeigten in der Tat hohe Aktivitäten bei der Polymerisation von Ethylen und Propylen. Der erste Schritt, d. h. die Bildung des Boratoaniliniumkomplexes $[(\equiv SiOB(C_6F_5)_3)^-(HNMe_2Ph)^+]$ **47**, wurde am Modell (**47m**)^[58] und durch Oberflächenuntersuchungen bestätigt.^[59] Die Modelluntersuchungen machten die Bedeutung der Base in diesem System klar: Pyridin verhindert, dass der Boratokomplex gebildet wird; es wird ausschließlich das Pyridin- $B(C_6F_5)_3$ -Addukt gebildet. Zudem haben diese Modelluntersuchungen gezeigt, dass die Reaktion eines Organometallkomplexes mit **47m** einen hochaktiven Polymerisationskatalysator liefert. Die erwartete entsprechende „schwimmende“ kationische Spezies **49** wäre wahrscheinlich kurzlebig (wenn überhaupt existent), da **47m** mit $[Zr(CH_2Ph)_2Cp_2]$ zu **50** und **51** reagiert, die beide katalytisch völlig inaktiv hinsichtlich der Polymerisation sind. Wie von Duchateau et al. bereits diskutiert,^[58] könnte die katalytische Aktivität in diesen Systemen sogar ausschließlich auf die Reaktion von überschüssigem $B(C_6F_5)_3$ mit dem Organometallkomplex zurückzuführen sein. Falls das auch für die Oberflächenspezies gilt (die sich jedoch ganz anders verhalten kann), so unterstreicht dies doch, wie wichtig es ist, jeden Schritt in der Oberflächen-Organometallchemie zu durchschauen; hierfür ist die Verwendung von Modellen einen möglichen Ansatz. In der Tat ist auch notwendig, sowohl detaillierte Modelluntersuchungen als auch eine sorgfältige Analyse der Oberflächenspezies mit möglichst vielen der verfügbaren Methoden durchzuführen, um die Struktur der Oberflächenkomplexe zu klären.

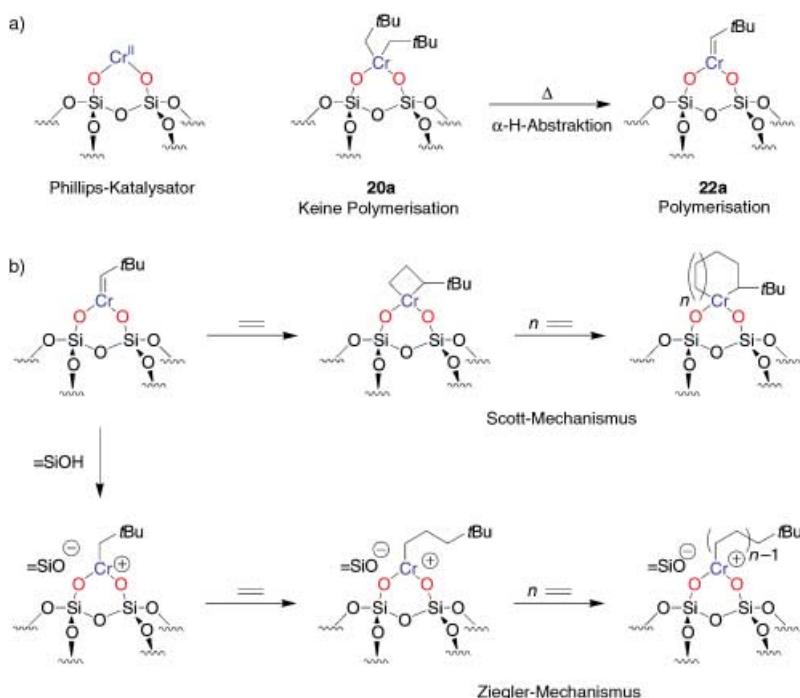
Andere wichtige Ethylenpolymerisationsprozesse verwenden Cr-Katalysatoren (Phillips-Prozess).^[60] Scott et al. haben $[(\equiv SiO)_2Cr(=CHtBu)_2]$ **22a** als Modell für den Phillips-Katalysator untersucht.^[61,62] Auf der Grundlage ihrer kinetischen Daten und ihrer Reaktivitätsdaten haben sie ein Polymerwachstum über die Insertion von Ethylen in einen wachsenden Metallacyclus vorgeschlagen (Schema 21). Ziegler et al. beschreiben dagegen auf der Grundlage von DFT-Rechnungen einen typischen Insertionsmechanismus über ein kationisches Chromalkylintermediat, da ein Mechanismus unter Beteiligung von Carbenen, wie der von Scott et al. vorgeschlagene, eine zu hohe kinetische Barriere hätte. Nach Ziegler et al. könnten diese kationischen Spezies über die Protonierung des Carbenintermediats durch eine Protonenquelle, z. B. am Kieselgel verbliebene Silanolgruppen, gebildet werden.^[63,64]

Insgesamt gesehen scheint es im Bereich der Polymerisation zahlreiche Beispiele zu geben, bei denen sämtliche Konzepte und Methoden der Oberflächen-Organometallchemie für die Entwicklung aktiver Katalysatoren eingesetzt werden. Die katalytischen Eigenschaften der entwickelten Katalysatoren können – so wie in der molekularen Chemie – genau gesteuert werden. Einige der Ergebnisse lassen sich sogar auf der Grundlage einfacher Konzepte, die durch die molekulare Organometallchemie eingebracht wurden, vorhersagen und daher zur Aufstellung von Struktur-Aktivitäts-Beziehungen heranziehen.



Schema 20. Modifizierung a) einer Kieselgeloberfläche und b) eines POSS mit Lewis-Säuren zur Herstellung von wohldefinierten kationischen Spezies ($R = c\text{-C}_5\text{H}_9$).

4.2. Olefinmetathese



Schema 21. a) Phillips-Katalysator und Herstellung von 22a als Modell für den Phillips-Katalysator (siehe auch Schema 10). b) Polymerisation von Ethylen mit dem wohldefinierten Cr^{IV} -Komplex 22a.

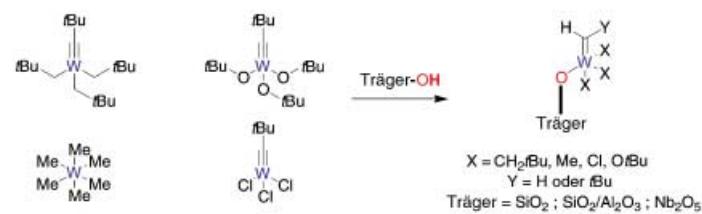
Die Olefinmetathese wurde erstmals beim Einsatz klassischer heterogener Katalysatoren auf der Basis von Übergangsmetallociden (vor allem MoO_3 und WO_3 auf Kieselgel- oder Aluminiumoxid-Trägern) beschrieben, die Propen in Ethen und Butene überführten.^[65] Ein wichtiger Durchbruch war die in den späten 60er Jahren des vorherigen Jahrhunderts folgende Entdeckung durch British Petroleum, dass diese Reaktion mit $\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$ bei Raumtemperatur möglich war. Zudem konnten nun auch funktionalisierte Olefine, z. B. Methyoleate, umgewandelt werden wenn ein Alkylierungsmittel wie Tetraalkylzinn eingesetzt wurde – allerdings mit niedrigem Umsatz und unter gleichzeitiger Bildung von katalytisch inaktiven Spezies, die nicht regenerierbar waren. Diese Systeme wurden für nichtfunktionalisierte Olefine zu industriellen Verfahren ausgearbeitet. In den folgenden 30 Jahren wurden jedoch keine entscheidenden Fortschritte in der heterogenen Katalyse erzielt, besonders im Hinblick auf funktionalisierte Olefine. Demgegenüber hat die molekulare Organometallchemie deutlich gezeigt, dass Metallcarbene die Schlüsselintermediate sind,^[66] und es wurden große Anstrengungen unternommen, um wohldefinierte Systeme

dieses Typs zu erhalten.^[67] Die jüngste Generation der homogenen Katalysatoren zeigt heute eine Aktivität, Selektivität und Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen, wie man sie bei der heterogenen Konkurrenz häufig nicht kennt (Schema 22).

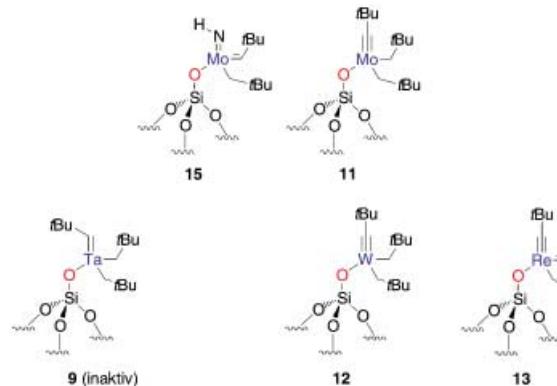
Schon sehr früh wurde versucht, Olefinmetathesekatalysatoren mithilfe der Oberflächen-Organometallchemie herzustellen.^[68,69] Den ersten gezielt entworfenen heterogenen Katalysator stellte man über die Fixierung von $[W(\equiv CtBu)(OEt)_3]$ auf Kieselgel her, um eine wohldefinierte Metallalkylenverbindung durch die Addition von Oberflächensilanolen an den Alkylidinliganden zu erhalten (Schema 23).^[21,22,70] Die Aktivitäten waren zwar gut (Tabelle 4), das Vorliegen von Alkylenliganden wurde allerdings nur aus der Reaktivität des Oberflächenkomplexes geschlossen, ohne dass solche Liganden direkt spektroskopisch nachgewiesen wurden. Weitere Untersuchungen zur Fixierung von $[W(\equiv CtBu)X_3]$ ($X = Cl, OEt$ und CH_2tBu) ergaben ebenfalls Olefinmetathesekatalysatoren, doch war eine eindeutige Identifizierung der Oberflächenspezies nicht möglich. Erst später wurden die Strukturen von **8**, **11–13** und **15** eindeutig bestimmt und die Aktivität der Komplexe in der Olefinmetathese untersucht. Während **8** keine bis wenig Aktivität in der Olefinmetathese zeigt, was bei einem Tantal-komplex nicht überrascht,^[71] fand man bei den wohldefinierten Alkylen-Oberflächenkomplexen $[(\equiv SiO)-Mo(\equiv CtBu)(CH_2tBu)_2]$ **11** und $[(\equiv SiO)W(\equiv CtBu)(CH_2tBu)_2]$ **12** eine gute Aktivität.^[72] Die Bildung der aktiven Spezies (Alkylenkettenwachstumszentrum) ist noch nicht geklärt. Erwähnenswert ist, dass die molekularen Vorstufen völlig inaktiv sind. Hinsichtlich des Einflusses der Oberflächen-siloxygruppe finden sich Parallelen zu den Ergebnissen, die Schrock et al. bei der Entwicklung von effizienten homogenen Katalysatoren $[(RO)_2M(=NAr)(=CHtBu)]$ für die Olefinmetathese über die Steuerung des Alkoxyliganden RO erhielt ($RO = OC(CH_3)_3, OC(CH_3)(CF_3)_2$; Aktivität: $OC(CH_3)_3 < OC(CH_3)(CF_3)_2$).^[73] Ein Oberflächen-Homolog, das dem Schrock-Katalysators bis heute am ähnlichsten ist, ist **15**.^[30] Es zeigt allerdings eine geringere Aktivität als $[(R_F)_2Mo(=NAr)(=CHtBu)]$ (Tabelle 4).

Im Gegensatz dazu zeigt der wohldefinierte Kieselgel-geträgte Alkylen-Re-Komplex **13** anders als alle bekannten heterogenen Katalysatoren auf Re-Basis^[74] und sogar einigen homogenen Katalysatoren^[75] eine bis dahin nicht

Erste Generation:



Zweite Generation:

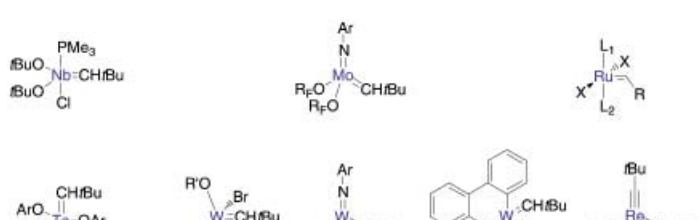


Schema 23. Erste und zweite Generation von heterogenen Katalysatoren für die Olefinmetathese, die durch Methoden der Oberflächen-Organometallchemie hergestellt wurden.

Tabelle 4: Anfangsgeschwindigkeiten für die Metathese von Propen mit verschiedenen heterogenen Katalysatoren.^[a]

Katalysator	TOF ^[b] [(Mol P) (Mol K) ⁻¹ s ⁻¹]	T [°C]	R ^[c]	Lit.
8	inaktiv	25	1000	[72]
11	0.53	25	500	[72]
12	0.23	25	1700	[72]
13	0.25	25	500	[27]
15	0.47	25	830	[30]
$[\text{Mo}(\text{allyl})_4]/\text{SiO}_2$	0.17	90	— ^[d]	[65b]
$[\text{W}(\text{allyl})_4]/\text{SiO}_2$	0.01–0.1	100	— ^[d]	[65b]
$[\text{W}(\equiv CtBu)(OEt)_3]/\text{SiO}_2$	> 1.5	69	10000 ^[e]	[70]
$[\text{WMe}_6]/\text{SiO}_2$	— ^[d]	25	— ^[d]	[68]
$\text{MoO}_3/\text{SiO}_2$	0.004	400	— ^[d]	[65b]
WO_3/SiO_2	— ^[d]	400	— ^[d]	[65b]
$\text{Re}_2\text{O}_7/\text{SiO}_2$	< 0.002	150	— ^[d]	[74]
$[\{\text{Re}(\text{CO})_3\text{OH}\}_4]/\text{SiO}_2$	0.00074	150	— ^[d]	[74]
$\text{MoO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.05–0.5	200	— ^[d]	[65b]
$\text{WO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.1–1.0	300	— ^[d]	[65b]
$\text{Re}_2\text{O}_7/\text{Al}_2\text{O}_3$	0.05–0.1	25–35	— ^[d]	[74f]

[a] Zum Vergleich: Katalysatoren vom Typ $[(R_F)_2M(=NAr)(=CHtBu)]$ zeigen bei der Metathese von (Z)-2-Penten Anfangsgeschwindigkeiten von 4–17 in Abhängigkeit von Metall und R. [b] TOF = Umsatzgeschwindigkeit. P = Produkt, K = Katalysator. [c] Verhältnis von Substrat zu Katalysator, bei dem die Reaktion wenigstens das thermodynamische Gleichgewicht erreicht. [d] Aus den veröffentlichten Daten nicht ohne Weiteres zu berechnen. [e] Für die Metathese von 1-Octen erhaltene Daten.



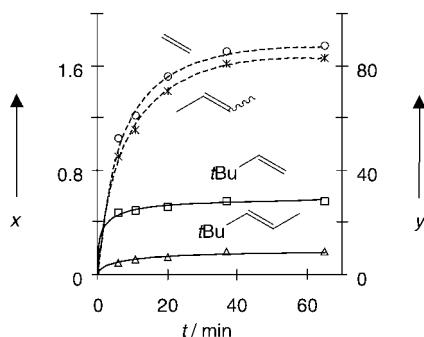


Abbildung 3. Quantifizierung von 3,3-Dimethylbuten und (E)-4,4-Dimethyl-2-penten in der Gasphase im Verlauf der Propenmetathese (500 Äquiv.), katalysiert durch **13** (1 Äquiv.) bei 25 °C. x = Kreuzmetatheseprodukte (3,3-Dimethylbuten und (E)-4,4-Dimethyl-2-penten) in Mol Produkt pro Mol Re-Komplex; y = Propenmetatheseprodukte (Ethen, Buten) in Mol Produkt pro Mol Re-Komplex.

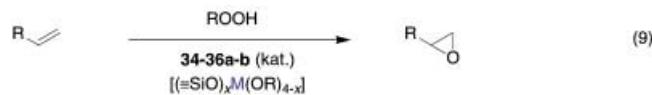
gekannte Aktivität in der Olefinmetathese.^[27,72] Noch interessanter wird dieses System dadurch, dass andere Re-Katalysatoren auf Kieselgel inaktiv sind, was schließen lässt, dass der Startschritt (die Bildung des Alkylidenkettenwachstumszentrums) vermutlich der entscheidende Schritt bei klassischen heterogenen Katalysatoren auf Kieselgel ist.^[74] Zudem konnte etwa ein Äquivalent der Kreuzmetatheseprodukte des Startschrittes beobachtet werden (Abbildung 3); bei der klassischen heterogenen Katalyse ist hingegen der Startschritt häufig nicht geklärt.

Insgesamt gesehen scheint die Herstellung einer neuen Generation von wohldefinierten Katalysatoren möglich. Diese Katalysatoren basieren auf geträgerten Carben- oder Carbin-Komplexen von Mo, W oder Re. Sie zeigen Aktivitäten, Selektivitäten und eine Lebensdauer, die in einigen Fällen die in der klassischen heterogenen und sogar in der homogenen Katalyse erzielten Ergebnisse übertreffen. Wahrscheinlich wird es noch eine Weile dauern, bis diese neue Katalysatorgeneration in der Industrie praktische Anwendung findet, da zuvor einige Probleme zu lösen sind – so ist es z.B. erforderlich, eine einfache Herstellungs- und Wiedergewinnungsmethode zu entwickeln. In Anbetracht der hohen Konkurrenzfähigkeit dieser Systeme hinsichtlich der Katalysatorleistung sollten diese chemischen Herausforderungen jedoch zweifellos möglichst bald angegangen werden.

4.3. Wohldefinierte Oberflächen-Alkoxyverbindungen als Oxidations- und Lewis-saure Katalysatoren

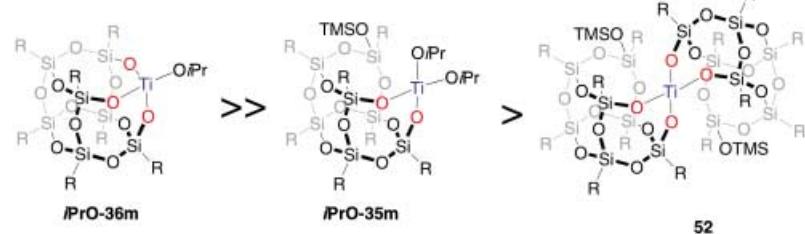
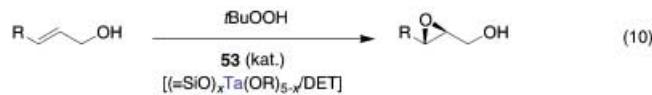
Übergangsmetallalkoxide sind bekannte wichtige Vorstufen für Epoxidierungskatalysatoren. Die Epoxidierung von Olefinen mit einem kombinierten $\text{TiX}_4/\text{SiO}_2$ -System^[76] wurde von der Firma Shell entwickelt und wird noch immer untersucht [Gl. (9)].^[44,77,78]

Eines der Hauptprobleme lag immer in der Herstellung eines „Single-Site“-Katalysators. Mithilfe der oben erwähnten Strategie (Ab-



schnitt 3.3.4. und Schema 15) ist es im Prinzip heute möglich, über die Steuerung sämtlicher Schritte von der Fixierung bis zur Alkoxyderivatbildung selektiv **RO-36a**, **RO-35a** und **RO-34a** zu bilden. Gemäß den Modelluntersuchungen mit POSS-Analoga zeigen die tripodalen Komplexe **RO-36m** eine bessere Aktivität und Selektivität als der entsprechende bipolare **RO-35m** oder der tetrapolare Fall **52**.^[79] Daraus lässt sich folgern, dass die beste Umgebung bei auf Kieselgel dispergiertem Ti vermutlich das tripolare System ist (Schema 24); dieses ist ein Kompromiss zwischen einem zugänglichen Titanzentrum und einer erhöhten Elektrophilie des Metallzentrums, die mit der Zahl der Siloxysubstituenten anzusteigen scheint. Bestätigt wurde dies bei der Verwendung der Oberflächenkomplexe **RO-34a**, **RO-35a** und **RO-36a**, die durch Oberflächen-Organometallchemie hergestellt und vollständig charakterisiert wurden.^[41] Hierbei zeigte sich, dass in allen Fällen das (Tris)siloxytanderivat **RO-36a** tatsächlich effizienter war (bezüglich Aktivität und Selektivität) als das Mono- **RO-34a** oder das Bis(siloxo)derivat **RO-35a** (Tabelle 5).^[80] Was mit den Modelluntersuchungen in Einklang ist,^[79] Choplin et al. haben gezeigt, dass diese Katalysatortypen (M = Ti und Zr) deutlich weniger selektiv sind, wenn man H_2O_2 als Oxidans verwendet.^[15,81] Einer der Schlüsselparameter war die Dispersion der Metallzentren auf dem Träger, vor allem bei Zr, das die Ringöffnung des Epoxids katalysiert. Die Verwendung von hydrophobem Kieselgel, d.h. einem partiell mit Trimethylsilylgruppen derivatisierten Kieselgel, trägt zur Verbesserung der Aktivität und der Selektivität in diesen Systemen bei.

Ein weiteres Beispiel entspricht einem Konzept für die Synthese eines geträgerten Sharpless-Epoxidierungskatalysators [Gl. (10)]. In dem homogenen System besteht die postulierte aktive Spezies vermutlich aus einem d^0 -Titanzentrum umgeben von dem zweizähnigen Tartratliganden, einem Allyloxyliganden (vom Allylalkohol) und einem *tert*-Butylperoxyliganden (von *tert*-Butylhydroperoxid: TBHP; Schema 25).^[82] Bei einer Fixierung eines Ti-Komplexes auf einem



Schema 24. Weg zum Verständnis des aktiven Zentrums von heterogenen $\text{TiX}_4/\text{SiO}_2$ -Epoxidierungskatalysatoren über die katalytische Effizienz der entsprechenden molekularen Analoga ($\text{R} = c\text{-C}_6\text{H}_{11}$).

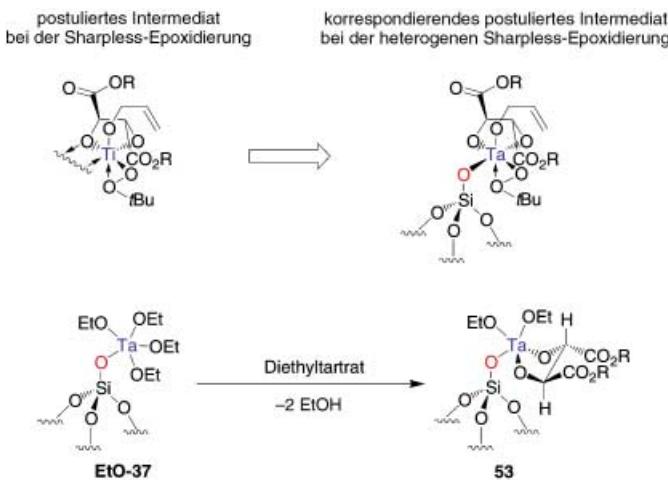
Tabelle 5: Einfluss der Struktur der Alkoxy-Ti-Oberflächenkomplexe auf die Epoxidierung von 1-Octen.^[a]

Komplex	Umsatzgeschw. ^[b]	Umsatz [%]	Selektivität [%]	Ausb. [%]
HO-34a	65	99	75	74
HO-36a ^[c]	174	99	>99	99
X-36a ^[d]	450	100	96	96
MeO-34a	200	99	99	98
MeO-36a	345	100	>99	>99
tBuO-34a	450	100	98	98
tBuO-36a	930	100	>99	>99

[a] Experimentelle Bedingungen: TBHP/1-Octen/Ti = 150/3000/1.

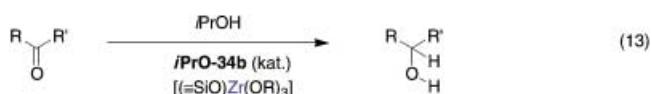
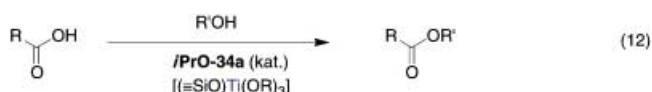
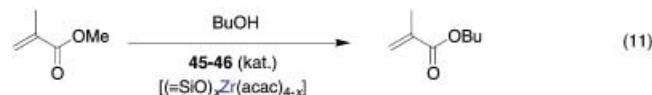
[b] Anfangsgeschwindigkeiten in [(Mol P) (Mol K)⁻¹ h⁻¹]; P = Produkt, K = Katalysator, TBHP = *tert*-Butylhydroperoxid. [c] Hergestellt aus Gemischen von **29** und **32** durch Hydrolyse. [d] Hergestellt aus Gemischen von **29** und **32** durch Kontakt mit trockenem O₂, wobei X nach der Zersetzung des Hydroperoxykomplexes vermutlich OH ist.

Metalloxidträger wäre es nicht möglich, die oben beschriebene Schlüsselkoordinationssphäre zu erhalten, ohne einen dieser drei Schlüsselliganden (den C₂-symmetrischen chiralen zweizähnigen Liganden, das Oxidans oder das Olefin) zu verlieren. Um eine ähnliche Koordinationssphäre zu erhalten wie bei der postulierten aktiven Spezies in der Sharpless-Epoxidierung, ist ein weiteres Valenzelektron erforderlich wie bei Tantal, einem Metall der 5. Gruppe. Am Tantalatom lassen sich alle für die asymmetrischen Epoxidierung benötigten Liganden unterbringen, einschließlich der der Kieselgel-Oberfläche. Die Ethanolysen von Gemischen aus **8** und **9** (geträgt auf SiO₂(500)) liefern ein Gemisch aus [(=SiO)Ta(OEt)₄] **EtO-37** und [(=SiO)₂Ta(OEt)₃] **EtO-38**, die bei der Umsetzung mit Diethyltartrat (DET) entsprechend zu [(=SiO)Ta(DET)(OEt)₂] **53** und [(=SiO)₂Ta(DET)(OEt)] reagieren.^[42] Dies führt zu einem Epoxidierungskatalysator, der bezüglich Aktivität und Selektivität in der Regel dem Original Sharpless-Katalysator überlegen ist (Abbildung 4) und zusätzlich den Vorteil hat, ohne nachweisbare Auswaschung leicht vom Reaktionsmedium abtrennbar zu sein. Zudem muss erwähnt werden, dass homogene Tantalalkoxylverbindungen nur geringe Aktivität zeigen und außerdem Produkte mit entgegengesetzter Stereochemie liefern.



Schema 25: Heterogene Sharpless-Epoxidierungskatalysatoren.

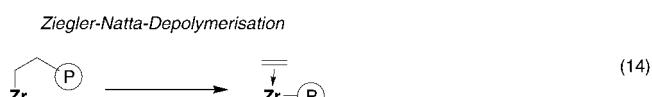
Bekanntermaßen sind Übergangsmetallalkoxyverbindungen auch Lewis-Säuren. So katalysiert z.B. [Zr(acac)₄] Umesterungen. Seine Umsetzung zu einem heterogenen Katalysator wurde verwirklicht;^[47] erwartungsgemäß zeigen die entsprechenden Kieselgel-geträgerten Komplexe [(=SiO)-Zr(acac)₃] **45** und [(=SiO)₂Zr(acac)] **46** eine hohe Aktivität bei der Umesterung von Methylmethacrylat [Gl. (11)], wenn auch mit niedrigeren Umsatz als beim molekularen Komplex [Zr(acac)₄]. Zudem wurde der Monosiloxylkomplex **45** aus-



gewaschen, **46** hingegen nicht. Ferner wurde gezeigt, dass der Aktivitätsverlust auf die Bildung der entsprechenden *n*-Butoxyderivate [(=SiO)₂Zr(OBu)] **BuO-36b** auf der Oberfläche zurückzuführen ist, was sich jedoch durch Zusatz von Acetylacetone vermeiden lässt.^[47c] Interessant ist zudem, dass die Familie der Oberflächenkomplexe **RO-34-36** (M = Ti und Zr) auch die Esterbildung (*iPrO-34a*; Gl. (12))^[44] und die Wasserstoffübertragung bei der Ketonreduktion (*iPrO-34b*; Gl. (13))^[83] katalysiert.

4.4. Katalytische Umwandlung von Alkanen

Die Oberflächen-Organometallverbindungen mit frühen Übergangsmetallen reagieren leicht zu Hydridokomplexen, wenn man sie bei 150°C mit einem großen H₂-Überschuss behandelt (Schema 11 und 13). Mit Zr und Hf wird der Hydridokomplex [(=SiO)₃MH] (**30** und **31** für Zr bzw. Hf) gebildet; die Hydrogenolyse der Neopentyliliganden ergibt ein 3:1-Gemisch von Methan und Ethan. Dieses Verhältnis ist mit einer β-Alkyl-Übertragung als Schlüsselschritt bei der C-C-Spaltung in Einklang (Schema 26). Bestätigt wurde dieser Mechanismus bei der Untersuchung der Tieftemperaturhydrogenolyse von Alkanen, bei der typischerweise Ethan unter diesen Bedingungen nicht gespalten wird. Bei dem Ethyl-Oberflächenkomplex, [(=SiO)₃ZrEt] **Et-33**, der keine β-ständige C-C-Bindung aufweist, findet keine C-C-Aktivierung statt (Abbildung 5 a, b).^[39,84] Die von **30** katalysierte Poly(olefin)depolymerisation ist das Ergebnis von aufeinander folgenden β-Alkylübertragungs- und Hydrogenolyse-schritten [Gl. (14)].^[85,86] Dieser Mechanismus wurde zusätzlich durch theoretische Untersuchungen von Parrinello et al.



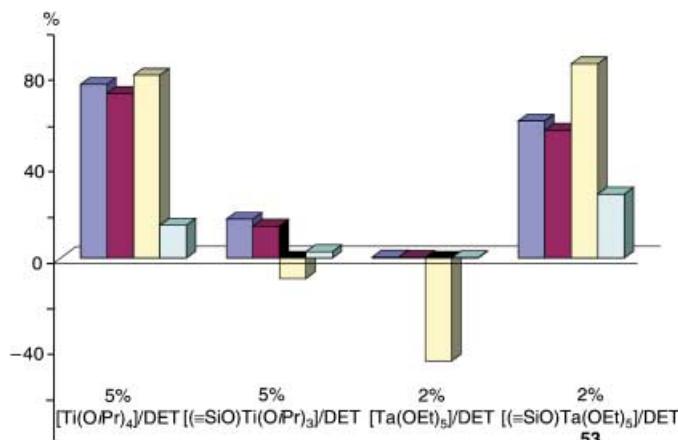
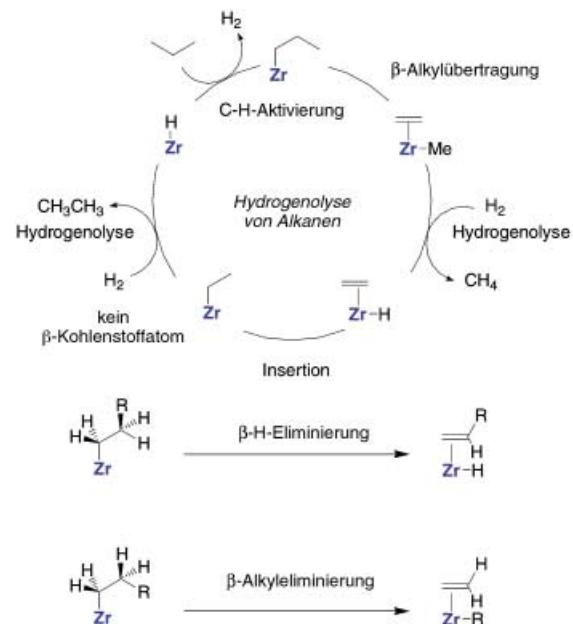
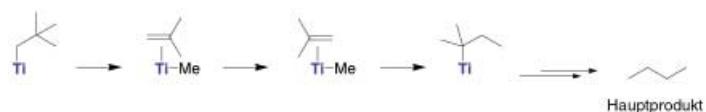


Abbildung 4. Vergleich verschiedener Kennzahlen von Katalysatoren für die asymmetrische Epoxidierung von Allylalkoholen: Umsatz (blau), Ausbeute (rot), Enantiomerenüberschuss (gelb) und TON (grün). DET = Diethyltartrat, TON = Turnover-Zahl.

bestätigt, die zudem darauf hinwiesen, dass die β -Alkylübertragung und der Hydrogenolyseschritt vermutlich an zwei verschiedenen Zr-Zentren stattfinden, da das durch die β -Alkylübertragung entstandene Olefin keine oder nur wenig Affinität zum d^0 -Metallzentrum zeigt.^[87] Besonders erwähnt werden soll, dass bei der Bildung von $[(\equiv\text{SiO})_3\text{TiH}]$ **29** und $[(\equiv\text{SiO})_3\text{Ti}]$ **32** aus **1** ein Methan:Ethanol-Verhältnis von 1:1 statt 3:1 (wie bei Zr und Hf) entsteht. Weitere Untersuchungen zur Alkanhydrogenolyse mit Gemischen aus **29** und **32** haben darauf schließen lassen, dass hierbei wahrscheinlich eine Hydroisomerisierung stattfindet, was die Abweichung im Methan:Ethanol-Verhältnis bei der Hydrogenolyse von erklärt (Schema 27).^[14]



Schema 26. Durch **30** katalysierte Tieftemperaturhydrogenolyse von Alkanen. $\text{Zr} = \{(\equiv\text{SiO})_3\text{Zr}\}$.



Schema 27 Hydroisomerisierung von Alkanen mit **29**. $\text{Ti} = \{(\equiv\text{SiO})_3\text{Ti}\}$.

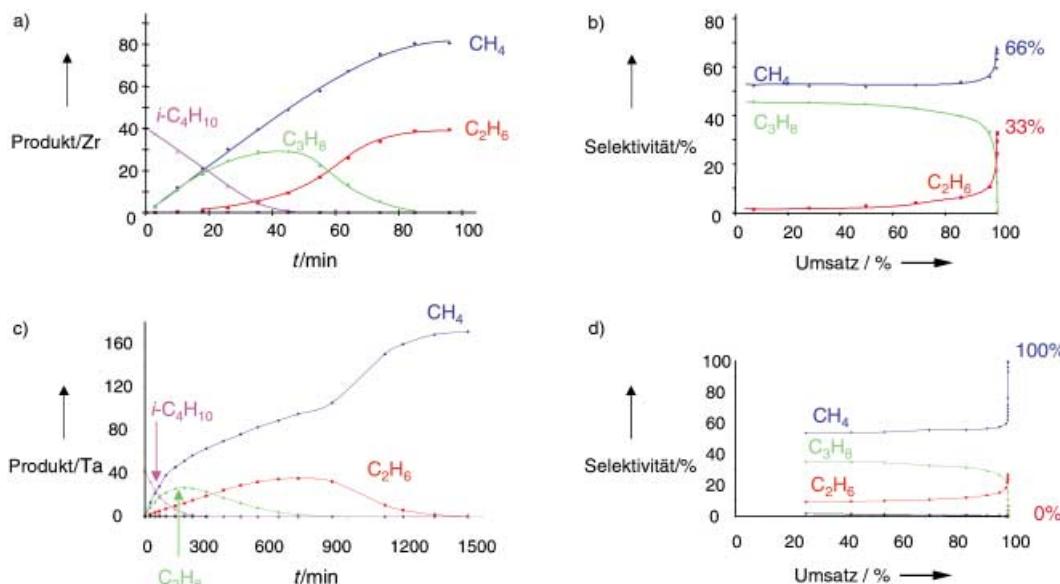
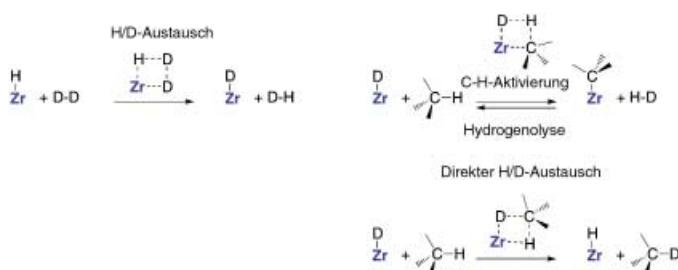


Abbildung 5. Tieftemperaturhydrogenolyse von Isobutan: Auftragung a) der Produktbildung bei der von **30** katalysierten Reaktion, b) der Selektivität gegen den Umsatz bei der von **30** katalysierten Reaktion, c) der Produktbildung bei der von **25** katalysierten Reaktion, d) der Selektivität gegen den Umsatz bei der von **25** katalysierten Reaktion.

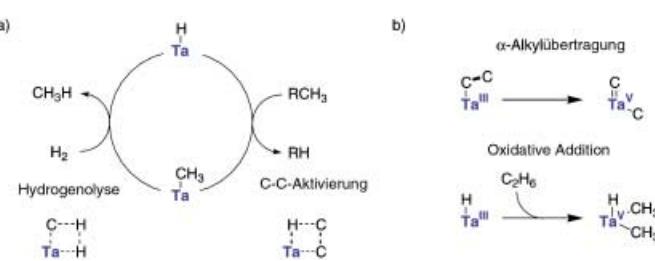
Zusätzlich katalysiert **30** in H_2/D_2 -Gemischen bei tiefer Temperatur (flüssiger N_2) einen raschen $H/H(D)$ -Austausch.^[88] Auch der H/D -Austausch in Methan/ D_2 -Gemischen wurde im Detail untersucht, wobei Aktivierungsparameter erhalten werden konnten ($E_a = 7 \text{ kcal mol}^{-1}$; $\Delta S = -27 \text{ cal K}^{-1} \text{ mol}^{-1}$), die mit einem σ -Bindungsmetatheseprozess in Einklang sind (Schema 28). Mechanismen vom σ -Bindungsmetathese-Typ sind in der Tat typisch für elektrophile d^0 -Metallzentren.^[89] DFT-Rechnungen zu verschiedenen möglichen Mechanismen zeigen, dass die H/D -Austauschreaktion für H_2/D_2 -Gemische sehr rasch (annähernd barrierelos) verläuft, vermutlich jedoch in zwei Stufen über einen C-H-Aktivierungs/Hydrogenolyseprozess statt über einen direkten Austausch wie bei CH_4/D_2 -Gemischen.^[90]

Die Erweiterung auf Metalle der 5. Gruppe, insbesondere Ta, hat zur Entdeckung des völlig andersartigen Hydrids **25** geführt, bei dem es sich um einen d^2 -Acht-Elektronen-Monohydridokomplex handelt (Schema 11). In diesem Fall werden Alkane in Gegenwart von H_2 in Methan als einziges Produkt umgewandelt (Abbildung 5c-d),^[91] was in deutlichem Gegensatz zu den Hydriden von Metallen der 4. Gruppe steht, die Ethan unter ähnlichen Bedingungen nicht spalten. Der postulierte Mechanismus für die Spaltung der C-C-Bindung beinhaltet einen Vier-Zentren-Übergangszustand, bei dem die Ta-H- und die C-C-Bindungen eine konzertierte Wechselwirkung eingehen (σ -Bindungsmetathese-Mechanismus, Schema 29). Ein oxidativer Mechanismus wie die oxidative Addition und die α -Alkylübertragung^[92] können jedoch nicht ausgeschlossen werden, da **25** d^2 -Konfiguration hat.

Der Oberflächenkomplex **25** aktiviert Alkane auch bei tiefen Temperaturen, wobei $[(\equiv SiO)_2TaR]$ **R-27** entsteht (Schema 12);^[35,38] oberhalb von $80^\circ C$ werden acyclische Alkane dagegen in ihre niedrigeren und höheren Homologen überführt (Schema 30 und Abbildung 6).^[93] Diese neuartige Reaktion wurde als Alkan- σ -Bindungsmetathese bezeichnet, da hier Alkylfragmente gegeneinander ausgetauscht werden – in Analogie zur geläufigen Alkenmetathese, bei der Alkylenfragmente ausgetauscht werden. Auch hier wurde ein Vier-Zentren-Übergangszustand für die σ -Bindungsmetathese postuliert, was mit der Produktverteilung und der hohen Elektrophilie des Metallzentrums in Einklang ist. Kürzlich wurde auch bei den Oberflächen-Organometallverbindungen **8** ($x=1$) und **9** ($x=2$) eine ähnliche Reaktivität wie bei **25** und eine Kreuzmetathese beschrieben (Schema 31).^[94] Wegen dieser Reaktivität vermutet man, dass Ta^V

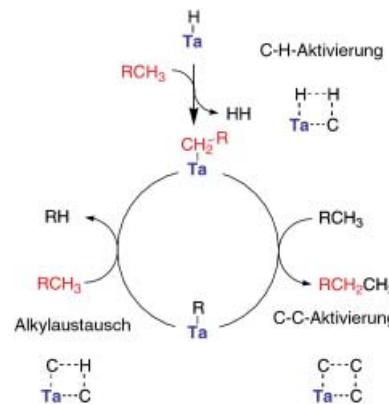


Schema 28. Reaktionswege für H/D-Austauschreaktionen bei **30**. $Zr = \{(\equiv SiO)_3Zr\}$.



Schema 29. Durch **25** katalysierte Tieftemperaturhydrogenolyse von Alkanen: a) über einen σ -Bindungsmetathese-Mechanismus und b) über oxidative Reaktionswege. $Ta = \{(\equiv SiO)_2Ta\}$.

eine aktive Spezies ist. Zudem ist es in diesem Fall auch möglich, das Verhältnis der relativen Geschwindigkeit des Alkylaustauschs (C-H-Aktivierung) zu der der Kreuzmetathese (C-C-Aktivierung) auf etwa 3 zu bestimmen. Die mechanistischen Untersuchungen zu dieser Reaktion sind noch nicht abgeschlossen. Interessant ist, dass die Alkanmetathese eigentlich ein produktives Ereignis unter mehreren



Schema 30. Durch **25** katalysierte Alkanmetathese. $Ta = \{(\equiv SiO)_2Ta\}$.

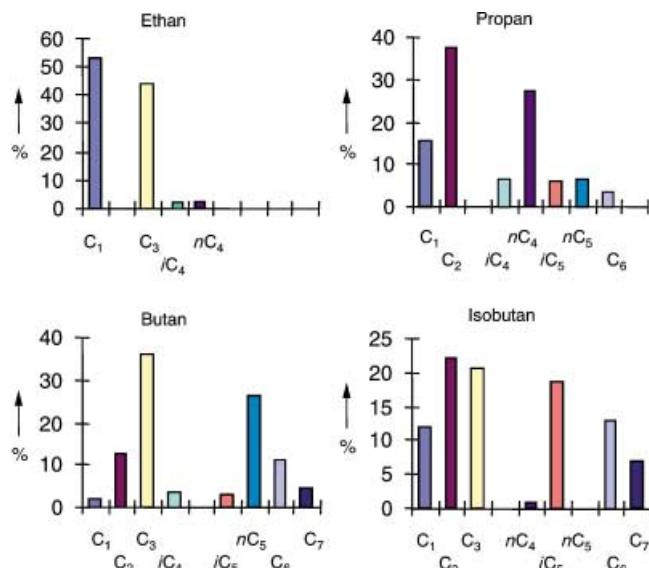
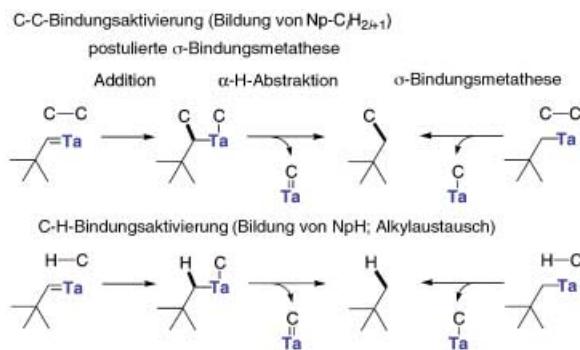


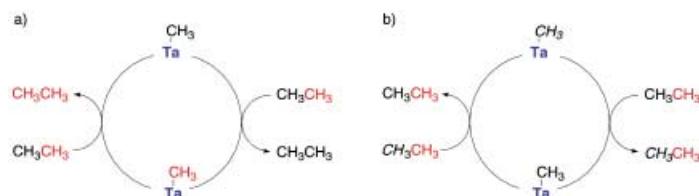
Abbildung 6. Von **25** katalysierte Alkanmetathese. Produktverteilung [%] als Funktion der Alkane.



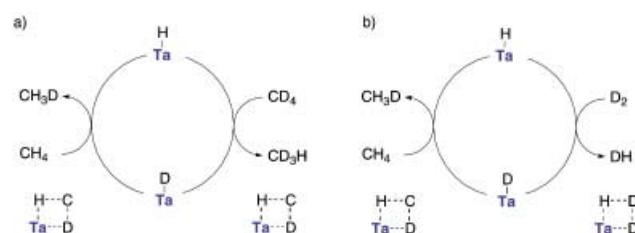
Schema 31. Alkanaktivierung und -metathese mit Gemischen aus **8** und **9**. $\text{Ta} = \{(\equiv\text{SiO})_x\text{Ta}(\text{CH}_2\text{tBu})_{3-x}\}$; **8**: $x = 1$; **9**: $x = 2$. Np = Neopentyl.

konkurrierenden und rascheren Entartungsprozessen ist (Schema 32 und 33). So wird z.B. einfach ^{13}C -markiertes Ethan in ein 1:1-Gemisch aus nicht und zweifach markierten Ethanen umgewandelt; diese entarteten Metatheseprozesse sind Schätzungen zufolge etwa fünfmal rascher als die produktive Metathese, d.h. die Bildung von Propan und Methan aus 2 Ethanmolekülen (Schema 32).^[95] H/D-Austauschreaktionen in Alkangemischen (CH_4/CD_4) in Gegenwart oder Abwesenheit von H_2 verlaufen noch rascher (ca. 200 Mal; Schema 33).^[96]

Mit der Oberflächen-Organometallchemie lassen sich also Spezies mit einer Reaktivität herstellen, die weder in der heterogenen noch in der homogenen Katalyse jemals beobachtet wurde. Dies ist hervorzuheben, denn obwohl molekulare Komplexe sehr ähnliche Strukturen haben, zeigen sie kaum oder gar keine Reaktivität gegenüber C-C-Bindungen.^[89, 97–99] Dieser Unterschied beruht wahrscheinlich auf der hohen Elektrophilie der Oberflächenkomplexe (Acht-, Neun- und Zehn-Elektronen-Komplexe) in Kombination mit einer Stabilisierung reaktiver Intermediate durch die Oberfläche (keine Dimerisierungsmöglichkeit trotz hochgradig ungesättigter Intermediate und der Gegenwart kleiner Liganden wie Hydride).



Schema 32. Entartete Reaktionswege in der durch **25** katalysierten Alkanmetathese: a) entartet und b) vollständig entartet. $\text{Ta} = \{(\equiv\text{SiO})_2\text{Ta}\}$.

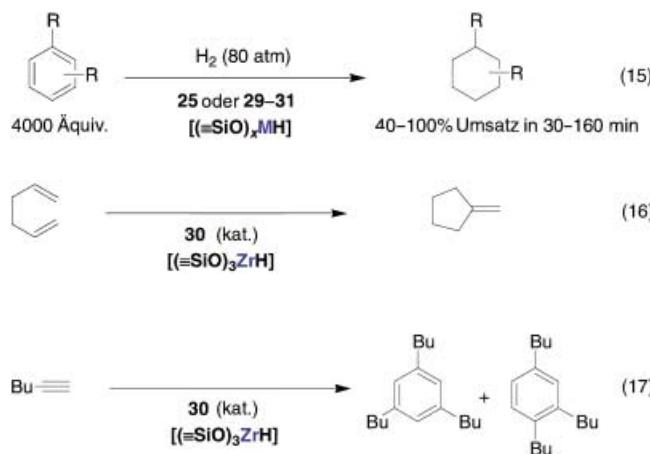


Schema 33. Reaktionswege für durch **25** katalisierte H/D-Austauschreaktionen in a) CH_4/CD_4 -Gemischen und b) CH_4/D_2 -Gemischen. $\text{Ta} = \{(\equiv\text{SiO})_2\text{Ta}\}$.

4.5. Andere Anwendungen von geträgerten Übergangsmetallhydriden

Die Oberflächenkomplexe **25** und **29–31**, die vermutlich *in situ* aus ihren Alkylderivaten entstehen, katalysieren effizient die Hydrierung von Arenen [Gl. (15)].^[100, 101] So werden z.B. in Gegenwart von **30** und H_2 (80 atm) bei 120°C innerhalb von 240 min 4000 Äquivalente Benzol in Cyclohexan umgewandelt.

Es konnte auch gezeigt werden, dass der Oberflächenkomplex **30** die Bildung von C-C-Bindungen katalysiert, z.B. die Cyclisierung von Dienen [Gl. (16)] und die Cyclotrimerisierung von Alkinen [Gl. (17)].^[102]



5. Zusammenfassung und Ausblick

In diesem Aufsatz haben wir gezeigt, dass ein molekularer Ansatz in der heterogenen Katalyse möglicherweise eine Antwort auf die zahlreichen Fragen und Probleme bietet, denen man sich zur Zeit auf diesem Gebiet gegenüberstellt. Beispiele hierfür sind:

- die geringe Zahl der aktiven Zentren (und/oder Phasen)
- die Schwierigkeit, Oberflächenmechanismen zu verstehen
- die Diskrepanz zwischen den verfügbaren Methoden zur Oberflächencharakterisierung, selbst *in situ*, und der dringenden Notwendigkeit eines Verständnisses auf molekularer Ebene
- das Problem, Struktur-Aktivitäts-Beziehungen zu finden
- ein bisher ausschließlich empirischer Ansatz für die Verbesserung von Katalysatoren

Für diese Probleme gibt es unterschiedliche Lösungsansätze. So hat beispielsweise die Oberflächenforschung an gut definierten Oberflächen ein Verständnisniveau erreicht, auf dem man praktisch „sehen“ kann, wie die Moleküle auf einer Oberfläche dissoziieren und zu den Produkten rekombinieren^[103] – also den Elementarschritt des katalytischen Prozesses! Dieser Ansatz ist jedoch äußerst zeitaufwändig und bleibt im Wesentlichen auf Metalloberflächen und ihre Wechselwirkung mit einfachen Molekülen wie O_2 , NO , CO

usw. beschränkt. Eine andere mögliche Lösung bietet z. B. der kombinatorische Ansatz.

Der in der Oberflächen-Organometallchemie gewählte Ansatz ist das genaue Gegenteil zum kombinatorischen Ansatz. Im Jahr 2002 steht uns eine Fülle von Wissen über die verschiedenen Arten der Aktivierung von Molekülen und Elementarschritten zur Verfügung. Durch eine einfache Übertragung von Konzepten der molekularen Chemie auf die Oberflächenchemie ist es daher heute möglich:

- 1) zumindest in einer begrenzten Anzahl von Fällen über eine Molekül-Design/Engineering-Strategie das aktive Zentrum in hoher Konzentration auf der Oberfläche herzustellen
- 2) Elementarschritte an diesen Spezies zu untersuchen
- 3) die Struktur-Aktivitäts-Beziehung zu ermitteln, die man benötigt, um planmäßige Fortschritte zu erzielen

Wir konnten zeigen, dass dieser Ansatz es ermöglicht, bei einer Reihe von Reaktionen (z. B. Olefinmetathese, Olefinepoxidierung, asymmetrische Olefinepoxidierung und Olefinpolymerisation, Umesterung usw.) die Aktivität, Selektivität und Lebensdauer zu verbessern. Dies ist sowohl auf die genaue Planung des Fixierungsvorgangs als auch auf die Charakterisierung des aktiven Zentrums auf molekularem Niveau zurückzuführen. Die Verwendung von hochauflösenden NMR-Methoden in Kombination mit Markierungsexperimenten und die Synthese von molekularen Modellen wie polyoligomeren Silsesquioxan-Systemen sind eine gute Hilfe, um die Struktur der wohldefinierten Katalysatoren zu verstehen.

Wie wir außerdem gesehen haben, ermöglicht die Oberflächen-Organometallchemie die Synthese von stark elektrophilen Katalysatoren, die katalytische Reaktionen ermöglichen können, für die es in der molekularen oder heterogenen Katalyse keine Entsprechung gibt, z. B. die Alkanmetathese und die Ziegler-Natta-Depolymerisation – allesamt Reaktionen, die man zuvor nicht kannte.

Die zukünftige Richtung, die die Oberflächen-Organometallchemie einschlagen wird, beinhaltet vermutlich eine Kombination mehrerer Ansätze:

- 1) das Verständnis der Wechselwirkung von komplexeren Organometallkomplexen mit Kieselgel (8. bis 10. Gruppe, Lanthanoiden und Actinoiden)
- 2) die Übertragung dieses gesammelten Wissens auf die Reaktivität und die Struktur auf der Kieselgeloberfläche, um andere, noch komplexere (wohldefinierte) Träger zu verstehen
- 3) das Verständnis von Reaktionsmechanismen über die sorgfältige Identifizierung von Reaktionsintermediaten
- 4) die Entwicklung von spektroskopischen Methoden, die eine detailliertere Beschreibung des Oberflächenkomplexes liefern, um sowohl die Einheitlichkeit der aktiven Zentren zu untersuchen als auch den Werdegang des Metallzentrums im Verlauf der Katalyse zu verstehen^[104]
- 5) der Einsatz theoretischer Rechnungen in Kombination mit den für die Elementarschritte auf Oberflächen erhaltenen Daten (Aktivierungsenergien, Strukturanzapfung), um noch bessere Katalysatoren entwerfen zu können
- 6) die Entwicklung einer Hochdurchsatz-Oberflächen-Organometallchemie, um wesentlich mehr Katalysatoren prüfen zu können

- 7) die Untersuchung von Alterungsphänomenen, seien sie mechanistisch oder durch Auswaschung bedingt, um sie umgehen zu können
- 8) die vereinfachte Herstellung der Katalysatoren
- 9) rationale, vereinfachte und wirtschaftliche Verfahren zur Regeneration der Katalysatoren

In Zukunft wird vermutlich die Synthese einer Vielzahl von Oberflächenstrukturen mit geeigneten Liganden zahlreiche neue, hochaktive Katalysatoren liefern. Besonders hervorheben möchten wir jedoch die Bedeutung der Charakterisierung einer solchen Spezies, denn nur so lassen sich Struktur-Aktivitäts-Beziehungen aufstellen, mit deren Hilfe sich noch bessere Katalysatoren herstellen und ihre Reaktionsmechanismen verstehen lassen. Dies wird vermutlich eine der Herausforderungen auf diesem Gebiet sein.

Die Autoren danken den Mitarbeitern, die Beiträge zu den einzelnen Forschungsprojekten geleistet haben; ihre Namen sind in den Literaturhinweisen aufgeführt. Besonderer Dank gilt A. Lesage, S. Hediger und L. Emsley für ihre Mitarbeit bei der Entwicklung von Festkörper-NMR-Spektroskopie-Methoden, die auf unsere Probleme zugeschnitten waren. Ermöglicht wurde diese Arbeit durch die Unterstützung von CNRS, ESCPE Lyon, La Région Rhône-Alpes, The French Ministry for Research and Technology (MENRT) und allen unseren früheren und gegenwärtigen Partnern in der Industrie.

Eingegangen am 24. Januar 2002 [A500]
Übersetzt von Dr. Elke Buchholz, Aachen

-
- [1] H. S. Taylor, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1926**, *113*, 77.
 - [2] Sabatier war ein Pionier der heterogenen Katalyse: P. Sabatier, J.-B. Senderens, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1897**, *124*, 616; P. Sabatier, J.-B. Senderens, *C. R. Hebd. Séances Acad. Sci.* **1897**, *124*, 1358.
 - [3] a) D. G. H. Ballard, *Adv. Catal.* **1973**, *23*, 263; b) J. P. Candalin, H. Thomas, *Adv. Chem. Ser.* **1974**, *132*, 212; c) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 8 (Hrsg.: Y. I. Yermakov, B. N. Kuznetsov, V. A. Zakharov), Elsevier, Amsterdam, **1981**; d) *Tailored Metal Catalysis* (Hrsg.: Y. Iwasawa), D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, **1986**; e) J. Evans in *Surface Organometallic Chemistry: Molecular Approaches to Surface Catalysis, NATO ASI series*, Vol. 231 (Hrsg.: J.-M. Basset, B. C. Gates, J.-P. Candy, A. Cholpion, M. Leconte, F. Quignard, C. Santini), Kluwer Academic Publishers, Dordrecht **1988**.
 - [4] a) J.-M. Basset, A. Cholpion, *J. Mol. Catal.* **1983**, *21*, 95; b) S. L. Scott, J.-M. Basset, G. P. Niccolai, C. C. Santini, J.-P. Candy, C. Lécuyer, F. Quignard, A. Cholpion, *New J. Chem.* **1994**, *18*, 115; c) J.-M. Basset, F. Lefebvre, C. C. Santini, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178*–180, 1703.
 - [5] *Handbook of Heterogeneous Catalysis*, Vol. 2 (Hrsg.: G. Ertl, H. Knözinger, J. Weitkamp), Wiley-VCH, Weinheim, **1997**.
 - [6] C. Copéret, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset in *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: R. A. Sheldon, H. van Bekkum), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 553.
 - [7] a) B. A. Morrow, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **1990**, *57*, A161; b) *Studies in Surface Science and Catalysis*, Vol. 93 (Hrsg.: E. F. Vansant, P. Van Der Voort, K. C. Vranchen), Elsevier, Amsterdam, **1995**; c) *The Surface Properties of Silica* (Hrsg.: A. P. Legrand), Wiley, New York, **1998**; d) B. A. Morrow, I. D. Gay, *Surfact. Sci. Ser.* **2000**, *90*, 9.

- [8] M. E. Bartram, T. A. Michalske, J. W. Rogers, Jr., *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4453.
- [9] a) J. F. Brown, Jr., L. H. Vogt, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4313; b) J. F. Brown, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4317; c) R. E. LaPointe, P. T. Wolczanski, G. D. Van Duyne, *Organometallics* **1985**, *4*, 1810; d) F. J. Feher, D. A. Newman, J. F. Walzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1741; e) F. J. Feher, D. A. Newman, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1931; f) F. J. Feher, T. A. Budzichowski, R. L. Blanski, K. J. Weller, J. W. Ziller, *Organometallics* **1991**, *10*, 2526; g) F. J. Feher, R. L. Blanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5886; h) F. J. Feher, R. L. Blanski, *Organometallics* **1993**, *12*, 958; i) F. J. Feher, T. L. Tajima, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2145; j) F. J. Feher, K. J. Weller, J. J. Schwab, *Organometallics* **1995**, *14*, 2009; k) R. Duchateau, H. C. L. Abbenhuis, R. A. Van Santen, S. K.-H. Thiele, M. F. H. Van Tol, *Organometallics* **1998**, *17*, 5222; l) F. J. Feher, D. Soulivong, G. T. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 11323; m) R. Duchateau, H. C. L. Abbenhuis, R. A. Van Santen, A. Meetsma, S. K.-H. Thiele, M. F. H. Van Tol, *Organometallics* **1998**, *17*, 5663; n) R. Duchateau, U. Cremer, R. J. Harmsen, S. I. Mohamud, H. C. L. Abbenhuis, R. A. Van Santen, A. Meetsma, S. K.-H. Thiele, M. F. H. Van Tol, M. Kranenburg, *Organometallics* **1999**, *18*, 5447; o) T. W. Dijkstra, R. Duchateau, R. A. van Santen, A. Meetsma, G. P. A. Yap, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 9856.
- [10] a) F. J. Feher, T. A. Budzichowski, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3239; b) P. T. Wolczanski, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3335; c) P. D. Lickiss, *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, *42*, 147; d) R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2205; e) P. G. Harrison, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *542*, 141; f) L. King, A. C. Sullivan, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *189*, 19; g) V. Lorenz, A. Fischer, S. Giessmann, J. W. Gilje, Y. Gun'ko, K. Jacob, F. T. Edelmann, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *206*–*207*, 321; h) H. C. L. Abbenhuis, *Chem. Eur. J.* **2000**, *6*, 25; i) B. Marciniec, H. Maciejewski, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *223*, 301; j) R. Duchateau, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3525.
- [11] Neuere Arbeiten über Allylderivate von Rh (a–c) und Cr (d):
a) M. D. Ward, T. V. Harris, J. Schwartz, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1980**, 357; b) H. C. Foley, S. J. DeCanio, K. D. Tau, K. J. Chao, J. H. Onufko, C. Dybowski, B. C. Gates, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 3074; c) P. Dufour, C. Houtman, C. C. Santini, C. Nédez, J.-M. Basset, L. Y. Hsu, S. G. Shore, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4248; d) O. M. Bade, R. Blom, M. Ystenes, *Organometallics* **1998**, *17*, 2524.
- [12] a) F. Quignard, A. Choplin, J.-M. Basset, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1589; b) S. A. King, J. Schwartz, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3771; c) F. Quignard, C. Lécuyer, C. Bougault, F. Lefebvre, A. Choplin, D. Olivier, J.-M. Basset, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 928.
- [13] J. Corker, F. Lefebvre, C. Lécuyer, V. Dufaud, F. Quignard, A. Choplin, J. Evans, J.-M. Basset, *Science* **1996**, *271*, 966.
- [14] C. Rozier, G. P. Niccolai, J.-M. Basset, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 12408.
- [15] S. A. Holmes, F. Quignard, A. Choplin, R. Teissier, J. Kervenval, *J. Catal.* **1998**, *176*, 173.
- [16] L. d'Ornelas, S. Reyes, F. Quignard, A. Choplin, J.-M. Basset, *Chem. Lett.* **1993**, 1931.
- [17] J. Amor Nait Ajjou, S. L. Scott, *Organometallics* **1997**, *16*, 86.
- [18] M. Jezequel, V. Dufaud, M. J. Ruiz-Garcia, F. Carrillo-Hermosilla, U. Neugebauer, G. P. Niccolai, F. Lefebvre, F. Bayard, J. Corker, S. Fiddy, J. Evans, J.-P. Broyer, J. Malinge, J.-M. Basset, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3520.
- [19] a) P. J. Toscano, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 653; b) P. J. Toscano, T. J. Marks, *Langmuir* **1986**, *2*, 820; c) W. C. Finch, R. D. Gillespie, D. Hedden, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 6221.
- [20] V. Dufaud, G. P. Niccolai, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 4288.
- [21] R. Buffon, M. Leconte, A. Choplin, J.-M. Basset, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1993**, 361.
- [22] R. Buffon, M. Leconte, A. Choplin, J.-M. Basset, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1723.
- [23] L. Lefort, M. Chabanas, O. Maury, D. Meunier, C. Copéret, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 593–594, 96.
- [24] M. Chabanas, A. E. Quadrelli, B. Fenet, C. Copéret, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, A. Lesage, L. Emsley, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 4625; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4493.
- [25] R. Petroff Saint-Arroman, M. Chabanas, A. Baudouin, C. Copéret, J.-M. Basset, A. Lesage, L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 3820.
- [26] M. Chabanas, D. Alcor, E. Gautier, C. Copéret, J.-M. Basset, A. Lesage, S. Hediger, L. Emsley, W. Lukens, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [27] M. Chabanas, A. Baudouin, C. Copéret, J.-M. Basset, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2062.
- [28] a) M. Chabanas, A. Baudouin, C. Copéret, J.-M. Basset, W. Lukens, S. Hediger, A. Lesage, L. Emsley, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 492; b) A. Lesage, L. Emsley, M. Chabanas, C. Copéret, J.-M. Basset, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 4717; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 4535.
- [29] R. Petroff Saint-Arroman, F. Lefebvre, J.-M. Basset, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [30] a) W. A. Herrmann, A. W. Stumpf, T. Priermeier, S. Bogdanovic, V. Dufaud, J.-M. Basset, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2978; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2803; b) Q. Yang, C. Copéret, J.-M. Basset, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [31] V. Riollet, Master Thesis, Université Claude Bernard, **1999**.
- [32] J. Amor Nait Ajjou, S. L. Scott, V. Paquet, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 415.
- [33] J. Amor Nait Ajjou, G. L. Rice, S. L. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, *120*, 13436.
- [34] S. I. Wolke, R. Buffon, U. P. Rodrigues Filho, *J. Organomet. Chem.* **2001**, 625, 101.
- [35] a) V. Vidal, A. Théolier, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, J. Corker, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 4595; b) Wenn [\equiv SiO₂TaH] unter H₂-Atmosphäre bei 500°C behandelt wird, entsteht [\equiv SiO₃Ta]: G. Saggio, A. de Mallmann, B. Maunders, M. Taoufik, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, *Organometallics* **2002**, *21*, 5167.
- [36] M. Taoufik, A. de Mallmann, E. Prouzet, G. Saggio, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, *Organometallics* **2001**, *20*, 5518.
- [37] B. C. Ankianiec, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 4710.
- [38] V. Vidal, A. Théolier, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 991.
- [39] a) F. Quignard, C. Lécuyer, A. Choplin, D. Olivier, J.-M. Basset, *J. Mol. Cat.* **1992**, *74*, 353; b) F. Quignard, C. Lécuyer, A. Choplin, J.-M. Basset, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1994**, 1153.
- [40] G. P. Niccolai, J.-M. Basset, *Appl. Catal., A* **1996**, *146*, 145.
- [41] C. Rozier, Dissertation, Université Claude Bernard Lyon I, **1999**.
- [42] D. Meunier, A. Piechaczyk, A. de Mallmann, J.-M. Basset, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3738; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 3540.
- [43] A. O. Bouh, G. L. Rice, S. L. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 7201.
- [44] C. Blandy, J.-L. Pellegatta, R. Choukroun, B. Gilot, R. Guiraud, *Can. J. Chem.* **1993**, *71*, 34.
- [45] G. L. Rice, S. L. Scott, *Langmuir* **1997**, *13*, 1545.
- [46] G. L. Rice, S. L. Scott, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *125*, 73.

- [47] a) V. Capdevielle-Salinier, Dissertation, Université Claude Bernard Lyon I, **1996**; b) V. Dufaud, V. Salinier, J.-M. Basset, International Symposium on the Relation between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis (shhc10), Juli 2002; c) N. Ferret, V. Dufaud, V. Salinier, V. Dufaud, J.-M. Basset, FR 2747675 **1997**.
- [48] a) C. W. Tullock, F. N. Tebbe, R. Mühlhaupt, D. W. Oval, R. A. Setterquist, S. D. Ittel, *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* **1989**, *27*, 3063; b) J. W. Collette, C. W. Tullock, R. N. MacDonald, W. H. Buck, A. C. L. Su, J. R. Harrel, R. Mühlhaupt, B. C. Anderson, *Macromolecules* **1989**, *22*, 3851; c) C. W. Tullock, R. Mühlhaupt, S. D. Ittel, *Makromol. Chem., Rapid Commun.* **1989**, *10*, 19; d) S. D. Ittel, *J. Macromol. Sci., Chem.* **1990**, *A27*, 1133; e) L. T. Nelson, S. D. Ittel, *Polym. Prep.* **1994**, *35*, 665.
- [49] a) F. J. Karol, C. Wu, W. T. Reichle, N. J. Maraschin, *J. Catal.* **1979**, *60*, 68; b) F. J. Karol, *Chem. Tech.* **1983**, *4*, 222.
- [50] H. H. Brintzinger, D. Fischer, R. Mühlhaupt, B. Rieger, R. M. Waymouth, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1255; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1143.
- [51] a) A. Andresen, H.-G. Cordes, J. Herwig, W. Kaminsky, A. Merck, R. Mottweiler, J. Pein, H. Sinn, H.-J. Vollmer, *Angew. Chem.* **1976**, *88*, 689; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1976**, *15*, 630; b) Übersicht: *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerisation* (Hrsg.: W. Kaminsky), Springer, Berlin, **1999**.
- [52] K.-H. Dahmen, D. Hedden, R. L. Burwell, Jr., T. J. Marks, *Langmuir* **1988**, *4*, 1212.
- [53] T. J. Marks, *Acc. Chem. Res.* **1992**, *25*, 57.
- [54] a) G. G. Hlatky, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1347; b) G. Fink, B. Steinmetz, J. Zechlin, C. Przybyla, B. Tesche, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1377; c) E. Y.-X. Chen, T. J. Marks, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 1391.
- [55] M. D. Skowronska-Ptasinska, R. Duchateau, R. A. van Santen, G. P. A. Yap, *Organometallics* **2001**, *20*, 3519.
- [56] J. F. Walzer, Jr., US 5643847 **1997**.
- [57] a) S. J. Lancaster, S. M. O'Hara, M. Bochmann in *Metalorganic Catalysts for Synthesis and Polymerisation* (Hrsg.: W. Kaminsky), Springer, Berlin **1999**, S. 413; b) M. Bochmann, G. Jiménez Pindado, S. J. Lancaster, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1999**, *146*, 179.
- [58] R. Duchateau, R. A. van Santen, G. P. A. Yap, *Organometallics* **2000**, *19*, 809.
- [59] N. Millot, A. Cox, C. C. Santini, Y. Molard, J.-M. Basset, *Chem. Eur. J.* **2002**, *8*, 1438.
- [60] M. P. McDaniel, *Adv. Catal.* **1985**, *33*, 47.
- [61] J. Amor Nait Ajjou, S. L. Scott, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8968.
- [62] S. L. Scott, J. Amor Nait Ajjou, *Chem. Eng. Sci.* **2001**, *56*, 4155.
- [63] R. Schmid, T. Ziegler, *Can. J. Chem.* **2000**, *78*, 265.
- [64] M. P. McDaniel, M. B. Welch, *J. Catal.* **1983**, *82*, 98.
- [65] a) Grundlegende Arbeiten auf diesem Gebiet: a) H. S. Euleterio, US 3074918 **1963**; R. L. Banks, G. C. Bailey, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1964**, *3*, 170; b) Übersicht: *Olefin Metathesis and Metathesis Polymerization* (Hrsg.: K. J. Ivin, J. C. Mol), Academic Press, San Diego, **1997**.
- [66] J.-L. Hérisson, Y. Chauvin, *Makromol. Chem.* **1971**, *141*, 161.
- [67] Übersicht über die Olefinmetathese in der homogenen Katalyse: a) T. M. Trnka, R. H. Grubbs, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 18; b) R. R. Schrock, A. H. Hoveyda, *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 945.
- [68] a) W. Mowat, J. Smith, D. A. Whan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1974**, *34*; b) J. Smith, W. Mowat, D. A. Whan, E. A. V. Ebsworth, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, *1742*; c) I. A. Oreshkin, L. I. Red'kina, K. L. Makovetskii, E. I. Tinyakova, B. A. Dolgoplosk, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, **1971**, *1123*.
- [69] Y. Iwasawa, Y. Nakano, S. Ogasawara, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, **1978**, *74*, 2968.
- [70] K. Weiss, G. Loessel, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 75; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1989**, *28*, 62.
- [71] S. M. Rocklage, J. D. Fellmann, G. A. Rupprecht, L. W. Messerle, R. R. Schrock, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 1440.
- [72] a) M. Chabanas, Dissertation, Université Claude Bernard Lyon I, **2001**; b) M. Chabanas, C. Copéret, J.-M. Basset, *Chem. Eur. J.* **2003**, im Druck.
- [73] a) R. R. Schrock, *Acc. Chem. Res.* **1990**, *23*, 158; b) J. Feldman, R. R. Schrock, *Prog. Inorg. Chem.* **1991**, *39*, 1; c) R. R. Schrock, *Polyhedron* **1995**, *14*, 3177; d) R. R. Schrock, *Top. Organomet. Chem.* **1998**, *1*; e) R. R. Schrock, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 145.
- [74] Die Aktivität von Kieselgel-geträgerten Rheniumoxiden ist unterhalb von 120°C in der Regel schlecht. Beispiele: a) A. W. Aldag, C. J. Lin, A. Clark, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas*, **1977**, *96*, M27; b) N. Tsuda, A. Fujimori, *J. Catal.* **1981**, *69*, 410; c) L. G. Duquette, R. C. Cieslinski, C. W. Jung, P. E. Garrou, *J. Catal.* **1984**, *90*, 362; d) P. S. Kirlin, B. C. Gates, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, *277*; e) R. M. Edreva-Kardjieva, A. A. Andreev, *J. Catal.* **1986**, *97*, 321; f) Zum Vergleich mit Re_2O_7 auf Aluminiumoxid: Y. Chauvin, D. Commereuc, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1992**, *462*; g) Übersichtsartikel zu diesem System: J. C. Mol, *Catal. Today* **1999**, *51*, 289; h) J. C. Mol, *Green Chemistry* **2002**, *4*, 5.
- [75] a) R. Toreki, G. A. Vaughan, R. R. Schrock, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 127; b) A. M. Lapointe, R. R. Schrock, *Organometallics* **1995**, *14*, 1875; c) B. T. Flatt, R. H. Grubbs, R. L. Blanski, J. C. Calabrese, J. Feldman, *Organometallics* **1994**, *13*, 2728; d) D. Commereuc, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, *791*.
- [76] a) H. P. Wulff, GB 1,249,79 **1971**; b) M. Dusi, T. Mallat, A. Baiker, *Catal. Rev. Sci. Eng.* **2000**, *42*, 213; c) R. A. Sheldon, M. C. A. van Vliet in *Fine Chemicals through Heterogeneous Catalysis* (Hrsg.: R. A. Sheldon, H. van Bekkum), Wiley-VCH, Weinheim, **2001**, S. 473.
- [77] a) S. Haukka, E.-L. Lakomaa, A. Root, *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 5085; b) E. Jorda, A. Tuel, R. Teissier, J. Kervennal, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, *1775*; c) C. Cativiela, J. M. Fraile, J. I. García, J. A. Mayoral, *J. Mol. Catal. A* **1996**, *112*, 259; d) J. M. Fraile, J. I. García, J. A. Mayoral, M. G. Proietti, M. C. Sánchez, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 19484.
- [78] a) Zur Herstellung von Ti-haltigen Katalysatoren auf anderen Wegen: J. M. Thomas, R. Raja, *Chem. Commun.* **2001**, 675, zit. Lit. und Lit. [77c]; b) Zum TS-1-System, das gegenüber H_2O_2 als Oxidans tolerant ist: U. Romano, G. Perego, B. Notari, US 4410501 **1983** und Lit. [76c].
- [79] a) H. C. L. Abbenhuis, S. Krijnen, R. A. van Santen, *Chem. Commun.* **1997**, *331*; b) T. Maschmeyer, M. C. Klunduk, C. M. Martin, D. S. Shephard, J. M. Thomas, B. F. G. Johnson, *Chem. Commun.* **1997**, *1847*; c) M. Crocker, R. H. M. Herold, A. G. Orpen, *Chem. Commun.* **1997**, *2411*; d) M. Crocker, R. H. M. Herold, A. G. Orpen, M. T. A. Overgaag, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, *3791*.
- [80] a) M. Crocker, R. H. M. Herold, B. G. Roosenbrand, K. A. Emeis, A. E. Wilson, *Colloids Surf. A* **1998**, *139*, 351.
- [81] a) F. Quignard, A. Choplin, R. Teissier, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1997**, *120*, L27; b) S. A. Holmes, F. Quignard, A. Choplin, R. Teissier, J. Kervennal, *J. Catal.* **1998**, *176*, 182.
- [82] a) T. Katsuki, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 5974; b) Y. Gao, R. M. Hanson, J. M. Klunder, S. Y. Ko, H. Masamune, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 5765; c) M. G. Finn, K. B. Sharpless, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 113.
- [83] a) P. Leyrit, C. McGill, F. Quignard, A. Choplin, *J. Mol. Cat. A: Chem.* **1996**, *112*, 395; b) F. Quignard, O. Graziani, A. Choplin, *Applied Catalysis, A: General* **1999**, *182*, 29.
- [84] C. Lécuyer, F. Quignard, A. Choplin, D. Olivier, J.-M. Basset, *Angew. Chem.* **1991**, *103*, 1692; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1991**, *30*, 1660.

- [85] V. Dufaud, J.-M. Basset, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 848; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 806.
- [86] G. P. Niccolai, J.-M. Basset in *Catalytic Activation and Functionalisation of Light Alkanes*, Nato ASI Series Vol. 3/44 (Hrsg.: E. R. Derouane, J. Haber, F. Lemos, F. Ramôa Ribeiro, M. Guismet), Kluwer Academic Press, Dordrecht, **1998**, S. 111.
- [87] J. J. Mortensen, M. Parrinello, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 2901.
- [88] G. L. Casty, M. G. Matturo, G. R. Myers, R. P. Reynolds, R. B. Hall, *Organometallics* **2001**, *20*, 2246.
- [89] a) P. L. Watson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 276; b) P. L. Watson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 6491; c) B. J. Burger, M. E. Thompson, W. D. Cotter, J. E. Bercaw, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 1566.
- [90] H. Chermette, A. Grouiller, C. Copéret, J.-M. Basset, unveröffentlichte Ergebnisse; a) zu verwandten theoretischen Untersuchungen über σ -Bindungsmetatheseprozesse: M. L. Steigerwald, W. A. Goddard III, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 308; b) H. Rabaâ, J.-Y. Saillard, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 4327; c) C. A. Jolly, D. S. Marynick, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7968; d) A. K. Rappé, *Organometallics* **1990**, *9*, 466; e) E. Folga, T. Ziegler, L. Fan, *New. J. Chem.* **1991**, *15*, 741; f) E. Folga, T. Ziegler, *Can. J. Chem.* **1992**, *70*, 333; g) T. Ziegler, E. Folga, A. Bercés, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 636; h) B. J. Deelman, J. H. Teuben, S. A. MacGregor, O. Eisenstein, *New. J. Chem.* **1995**, *19*, 691; i) L. Maron, O. Eisenstein, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1036.
- [91] M. Chabanas, V. Vidal, C. Copéret, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 2038; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 1962.
- [92] Der umgekehrte Elementarschritt wurde dokumentiert: a) P. R. Sharp, R. R. Schrock, *J. Organomet. Chem.*, **1979**, *171*, 43; b) J. C. Hayes, G. D. N. Pearson, N. J. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103*, 4648.
- [93] V. Vidal, A. Théolier, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, *Science* **1997**, *276*, 99.
- [94] C. Copéret, O. Maury, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2393; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2331.
- [95] O. Maury, L. Lefort, V. Vidal, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 2121, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1952.
- [96] L. Lefort, C. Copéret, M. Taoufik, J. Thivolle-Cazat, J.-M. Basset, *Chem. Commun.* **2000**, 663.
- [97] a) H. W. Turner, S. J. Simpson, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 2782; b) S. J. Simpson, H. W. Turner, R. A. Andersen, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 7728.
- [98] a) T. V. Lubben, P. T. Wolczanski, G. D. van Duyne, *Organometallics* **1984**, *3*, 977; b) C. C. Cummins, S. M. Baxter, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, *110*, 8731; c) C. C. Cummins, C. P. Schaller, G. D. van Duyne, P. T. Wolczanski, A. W. E. Chan, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 2985; d) C. C. Cummins, G. D. van Duyne, C. P. Schaller, P. T. Wolczanski, *Organometallics* **1991**, *10*, 164; e) J. L. Bennett, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2179; f) C. P. Schaller, C. C. Cummins, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 591; g) J. L. Bennett, P. T. Wolczanski, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 10696.
- [99] a) R. W. Chestnut, L. D. Durfee, P. E. Fanwick, I. P. Rothwell, K. Folting, J. C. Huffman, *Polyhedron* **1987**, *6*, 2026; b) C. C. Cummins, R. R. Schrock, W. M. Davis, *Organometallics* **1992**, *11*, 1452; c) M. Booij, B.-J. Deelman, R. Duchateau, D. S. Postma, A. Meetsma, J. H. Teuben, *Organometallics* **1993**, *12*, 3531; d) R. R. Schrock, K.-Y. Shih, D. A. Dobbs, W. M. Davis, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 6609; e) H. Nöth, M. Schmidt, *Organometallics* **1995**, *14*, 4601; f) L. Jia, E. Ding, A. L. Rheingold, B. Rhatigan, *Organometallics* **2000**, *19*, 963.
- [100] R. D. Profleet, A. P. Rothwell, I. P. Rothwell, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 42; das Hydrid wird vermutlich in situ aus dem entstehenden Alkyl-Oberflächenkomplex gebildet.
- [101] Beispiele mit geträgerten Actinoidderivaten: a) R. D. Gille-
spie, R. L. Burwell, T. J. Marks, *Langmuir* **1990**, *6*, 1465;
b) M. S. Eisen, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 10358;
c) M. S. Eisen, T. J. Marks, *J. Mol. Cat.* **1994**, *86*, 23.
- [102] S. A. King, J. Schwartz, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3771. Man beachte, dass in dieser Publikation die Frequenzen der Strettschwingung im IR-Spektrum bei etwa $\tilde{\nu} = 2200 \text{ cm}^{-1}$ fälschlich der Zr-H-Strettschwingung zugeordnet wurden; sie gehören jedoch zur Si-H-Strettschwingung.
- [103] G. Ertl, *Adv. Catal.* **2000**, *45*, 69.
- [104] Zur In-situ-Spektroskopie in Durchflussreaktoren: a) EXAFS: M. A. Newton, D. G. Burnaby, A. J. Dent, S. Diaz-Moreno, J. Evans, S. G. Fiddy, T. Neisius, S. Pasarelli, S. Turin, *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105*, 5965; b) zweidimensionale IR-Spektroskopie: F. Thibault-Starzyk, A. Vimont, C. Fernandez, J.-P. Gilson, *Chem. Commun.* **2000**, 1003; F. Thibault-Starzyk, A. Vimont, J.-P. Gilson, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **2001**, *135*, 1828; c) Festkörper-NMR-Spektroskopie: W. Wang, M. Seiler, I. I. Ivanova, J. Weitkamp, M. Hunger, *Chem. Commun.* **2001**, 1362; J. Weitkamp, M. Hunger, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3061; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2954; d) EPR-UV-Spektroskopie: A. Brückner, *Chem. Commun.* **2001**, 2122; e) G. A. Somorjai, J. M. Thomas, *Top. Catal.* **1999**, *8*, (1/8), Themenheft Spektroskopie.