

Preliminary communication

DER CLUSTER $H_3Ni_4(C_5H_5)_4$ ALS SELEKTIVER HYDRIERUNGS-KATALYSATOR

JÖRN MÜLLER*, BARBARA PASSON und STEFAN SCHMITT

*Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Technischen Universität Berlin,
 Strasse des 17. Juni 135, D-1000 Berlin 12 (Deutschland)*

(Eingegangen den 16. Juni 1980)

Summary

The cluster compound $H_3Ni_4(C_5H_5)_4$ acts as a catalyst for homogeneous hydrogenation of sterically non-hindered, presumably terminal, olefinic double bonds. The μ_3 -hydrido ligands are not involved in the catalytic process. The catalytic activity of the cluster is markedly related to its structure.

Der aus $CpNiNO$ ($Cp = \eta^5$ -Cyclopentadienyl) und $LiAlH_4/AlCl_3$ in THF erhältliche Komplex Tetra- η^5 -cyclopentadienyltri- μ_3 -hydridotetranickel ist eines der seltenen Beispiele nicht nur für einen carbonylfreien sondern auch für einen paramagnetischen Organometall-Cluster [1]. Die Struktur der Verbindung wurde sowohl durch Röntgen- [1, 2] als auch durch Neutronenbeugungsanalyse [3] gesichert. Die tetraedrisch angeordneten vier Ni-Atome und die drei μ_3 -Hydridoliganden bilden einen Kubus, dem eine Ecke fehlt. Das Molekül besitzt annähernd C_{3v} -Symmetrie; von den Cp-Liganden steht einer senkrecht zur Hauptachse, die Flächennormalen der übrigen drei sind etwas von den dreizähligen Achsen des Ni_4 -Tetraeders hinweg zur nicht durch Wasserstoff überbrückten Tetraederfläche abgelenkt. Die nahezu gleichen Ni—Ni-Abstände (im Mittel 246.9 pm) sind kürzer als die in metallischem Nickel (249.2 pm [4]), jedoch deutlich länger als in anderen Komplexen mit verbrückten oder unverbrückten Ni—Ni-Bindungen.

Der ungewöhnliche Befund, dass der Komplex drei ungepaarte, die Edelgas-konfiguration überschreitende Elektronen enthält, wird von Hoffmann et al. in der Weise gedeutet, dass das LUMO im hypothetischen 60-Elektronen-Cluster Ni_4Cp_4 durch einen Satz von drei entarteten, niedrig liegenden, antibindenden Orbitalen von t_1 -Symmetrie gebildet wird, die in $H_3Ni_4Cp_4$ durch die drei Elektronen der μ_3 -H-Atome besetzt werden [5].

Die Untersuchung der homogenkatalytischen Aktivität von $H_3Ni_4Cp_4$ ergab, dass der Cluster ein selektiver Katalysator für die Hydrierung sterisch wenig gehinderter, bevorzugt endständiger olefinischer Doppelbindungen ist. Die Versuche wurden solvensfrei durchgeführt. Etwa 2 bis 5 ml Substrat wurden mit

ca. 30 mg (0.06 mmol) Katalysator versetzt, die Lösung wurde unter Normaldruck bei leicht erhöhter Temperatur (40°C) in einer H₂-Atmosphäre gerührt; mittels einer Gasburette konnte der H₂-Verbrauch verfolgt werden, der allgemein erst nach einer Induktionsperiode einsetzte. Die hydrierten Produkte wurden nach Abkondensieren gaschromatographisch und ¹H-NMR-spektrometrisch identifiziert, der Komplex konnte in den meisten Fällen wiedergewonnen werden.

Die Hydrierung der untersuchten terminalen Monoolefine 1-Penten und 1-Hexen verlief glatt und quantitativ bei Reaktionszeiten von 15 bis 40 h. Als wesentlich langsamer erwies sich die Hydrierung von 2-Hexen; nach 44 h waren erst 60% des eingesetzten *cis,trans*-Gemisches umgewandelt worden, wobei allerdings eine deutliche Bevorzugung des *cis*-Isomeren resultierte. Auch konjugierte Diene werden sehr langsam hydriert, wiederum ist jedoch der sterische Effekt deutlich erkennbar. *trans*-1,3-Pentadien lieferte nach 7 Tagen ein 1/1 Gemisch von *n*-Pentan und *trans*-2-Penten, die endständige Doppelbindung reagiert also schneller. Im Falle des Isoprens resultierte nach 4 Tagen ein Gemisch aus 77% 2-Methyl-1-buten und 23% 2-Methylbutan, wobei das Fehlen von 3-Methyl-1-buten klar beweist, dass die sterisch weniger gehinderte Doppelbindung bei der Hydrierung zuerst angegriffen wird. Die bevorzugte Hydrierung von *cis*-Doppelbindungen ist auch aus dem Verhalten von *cis*-2,*trans*-4-Hexadien ersichtlich; nach 3 Tagen wurde ein Gemisch aus 13% *n*-Hexan, 26% *cis*-2-Hexen und 61% *trans*-2-Hexen erhalten.

Bei folgenden Verbindungen wurde keine Hydrierung beobachtet: 3-Hexin, Cyclohexen, 4-Vinyl-cyclohexen, Styrol, Ocimen, Myrcen.

Von besonderer Bedeutung ist das Ergebnis der katalytischen Deuterierung von 1-Hexen. Man erhält 1,2-Dideutero-*n*-hexan. Die anschliessende massenspektrometrische Untersuchung des zurückgewonnenen Katalysators beweist, dass im Cluster entgegen aller Erwartung kein Austausch von Wasserstoff gegen Deuterium stattgefunden hat. Folglich ist eine Beteiligung des Hydridowasserstoffs am Reaktionsgeschehen auszuschliessen. Dies lässt den interessanten Schluss zu, dass als katalytisch aktives Zentrum in H₃Ni₄Cp₄ die freie Ni₃-Tetraederfläche des Clusters anzusehen ist. Die ausgeprägte Selektivität des Katalysators in Bezug auf die Hydrierung sterisch wenig gehinderter Doppelbindungen lässt sich dadurch erklären, dass diese Fläche durch drei Cp-Liganden quasi eingezäunt und somit der Zutritt des Substratmoleküls sterisch kontrolliert ist. In diesem Sinne stellt der Komplex ein eindruckvolles Beispiel für die enge Beziehung zwischen Struktur und homogenkatalytischer Aktivität dar.

Dank

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Untersuchungen.

Literatur

- 1 J. Müller, H. Dorner, G. Huttner und H. Lorenz, *Angew. Chem.*, 85 (1973) 1115; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 12 (1973) 1005.
- 2 G. Huttner und H. Lorenz, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 996.
- 3 T.F. Koetzle, J. Müller, D.L. Tipton, D.W. Hart und R. Bau, *J. Amer. Chem. Soc.*, 101 (1979) 5631.
- 4 Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Supplement 1956–1959, *Chem. Soc., Spec. Publ.*, Washington DC, 1965, No. 18, S. 8s.
- 5 R. Hoffmann, B.E.R. Schilling, R. Bau, H.D. Kaesz und D.M.P. Mingos, *J. Amer. Chem. Soc.*, 100 (1978) 6088.