

Preliminary communication

ANIONISCHE RUTHENIUMCLUSTER ALS KATALYSATOREN BEI DER HYDROSILYLIERUNG VON KOHLENDIOXID

GEORG SÜSS-FINK* und JOSEF REINER

*Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstrasse 30,
D-8580 Bayreuth (B.R.D.)*

(Eingegangen den 23. September 1981)

Summary

The cluster anion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ was found to catalyse the synthesis of silyl formates from carbon dioxide and hydrosilanes under mild conditions with high catalytic turnovers. The isolation of the anion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{SiEt}_3)_2]^-$ suggests that the activation of the hydrosilane molecule on the ruthenium cluster is the initiating step of the catalytic process.

Einleitung

Die intensive Suche nach alternativen Quellen für synthetisch wichtige chemische Grundstoffe hat ein beachtliches Interesse an der homogenen katalytischen Reduktion von Kohlendioxid ausgelöst. In einer kürzlich erschienenen Veröffentlichung [1] wurde die Umwandlung von CO_2 und Hydrosilanen in Silylester der Kohlensäure bei Gegenwart verschiedener Ruthenium-Phosphan-Komplexe beschrieben. Der katalytische Umsatz dieser Reaktionen war aber sehr gering (molares Verhältnis von Produkt zu Katalysator zwischen 1 und 14) darüber hinaus wurde die Rolle des Katalysators nicht untersucht. In dieser Mitteilung berichten wir über den Einsatz der Clusteranionen $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ (I) bzw. $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{SiEt}_3)_2]^-$ (II) bei der katalytischen Synthese von Triethylsilylformat aus CO_2 und Et_3SiH mit katalytischen Umsätzen zwischen 200 und 300.

Ergebnisse und Diskussion

Die Umsetzung von Triethylsilan mit Kohlendioxid zu Triethylformat wird in homogener Lösung durch $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$ [2] katalysiert. Die Reaktion verläuft in Dichlormethan bei einem Druck von 50 bar zwischen Raum-

allgemein akzeptierte Ansicht [5], dass die katalytische Reduktion von Kohlendioxid zunächst die Koordination von CO_2 durch den Übergangsmetallkatalysator voraussetze.

Experimentelles

In einem typischen Experiment wurde eine Lösung von 0.05 mmol $[\text{N}(\text{PPh}_3)][\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$ oder besser $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2][\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{SiEt}_3)_2]$ und 18 mmol Et_3SiH in 20 ml CH_2Cl_2 unter Luftausschluss in einen 100 ml-Stahlautoklaven eingefüllt; danach wurde der Reaktor mit 50 bar CO_2 unter Druck gesetzt und bei 60°C gerührt. Nach Beendigung der Reaktion (24 h) wurde das Dichlormethan abgezogen (24 mbar, 30°C); die verbliebene Mischung wurde zur Trennung von Produkt und Katalysator im Hochvakuum destilliert (10^{-3} mbar, 40°C). Der Rutheniumkatalysator hinterließ als orangeroter Feststoff, der durch CO -Druck (40 bar, 100°C , THF-Lösung, 15 h) wieder regenerierbar war. Das Destillat wurde in einer auf -196°C gekühlten Vorlage aufgefangen.

Zur Identifizierung der Substanzen wurden ein NMR-Gerät BRUKER CRYOSPEC WM 250, ein GC/MS-Instrument MAT 312, sowie ein Gaschromatograph Carbo-Erba Fractovap 2400 T (Säule 3% OV-17 on 100/120 Supelcoport, Temperaturprogramm $80\text{--}190^\circ\text{C}$ mit $3^\circ/\text{min}$) verwendet.

Wir danken Prof. Dr. Max Herberhold für die Überlassung von Institutsmitteln und für anregende Diskussionen.

Literatur

- 1 H. Koinuma, F. Kawakami, H. Kato und H. Hirai, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, (1981) 213.
- 2 B.F.G. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby und G. Süß-Fink, *J. Chem. Soc. Dalton*, (1979) 1356.
- 3 G. Süß-Fink, *Angew. Chem.*, in Vorbereitung.
- 4 J.W. Koepke, J.R. Johnson, S.A.R. Knox und H.D. Kaesz, *J. Amer. Chem. Soc.*, 97 (1975) 3947.
- 5 M.E. Volpin und L.S. Kolomnikov, *Pure Appl. Chem.*, 33 (1973) 567; *Organometal. React.*, 5 (1975) 313.