

Metallorganische Lewis-Säuren

XLV *. Pentacarbonylrhenium-Komplexe mit Oxoanionen (Trifluoromethoxyborat, Phosphat, Sulfat, Dichromat) sowie von Heteropolysäuren. Chemisorption von kationischen Carbonylrhenium-Komplexen auf γ -Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ und in Zeolithen

Elke Fritsch, Jürgen Heidrich, Kurt Polborn und Wolfgang Beck

Institut für Anorganische Chemie der Ludwig-Maximilians-Universität, Meiserstr. 1, W-8000 München 2 (Deutschland)

(Eingegangen den 16. April 1992)

Abstract

(OC)₅ReBF₃ or [(OC)₅ReOH₂]⁺BF₄⁻ react with trimethylmethoxysilane, hydrogen phosphate, sulphate, dichromate and anions of heteropolyacids to give the neutral complexes (OC)₅ReO(Me)BF₃, (OC)₅ReOPO(OH)₂, (OC)₅ReO(O)₂CrOCr(O)₂ORe(CO)₅, (OC)₅ReO(O)S(O)ORe(CO)₅, [(OC)₅Re]₃PM₁₂O₄₀ (M = Mo, W) and [(OC)₅Re]₄SiW₁₂O₄₀, respectively. From aqueous solution [(OC)₅ReOH₂]⁺ is adsorbed on the surface of γ -Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ and in zeolites. [(OC)₅Re]Pt(CN)₄ on a HY-zeolite after reduction with H₂ proved to be an efficient catalyst for hydrogenation of benzene.

Zusammenfassung

(OC)₅ReBF₃ oder [(OC)₅ReOH₂]⁺BF₄⁻ setzen sich mit Trimethylmethoxysilan, Hydrogenphosphat, Sulfat, Dichromat und den Anionen von Heteropolysäuren zu den neutralen Komplexen (OC)₅ReO(Me)BF₃, (OC)₅ReOPO(OH)₂, (OC)₅ReO(O)S(O)ORe(CO)₅, (OC)₅ReO(O)₂CrOCr(O)₂ORe(CO)₅, [(OC)₅Re]₃PM₁₂O₄₀ (M = Mo, W) bzw. [(OC)₅Re]₄SiW₁₂O₄₀ um. Aus wäßriger Lösung läßt sich [(OC)₅ReOH₂]⁺ auf der Oberfläche von γ -Al₂O₃, SiO₂, TiO₂ und in Zeolithen chemisorbieren. [(OC)₅Re]₂Pt(CN)₄ auf einem HY-Zeolith erwies sich nach Reduktion mit H₂ als effektiver Katalysator für die Benzol-Hydrierung.

In Pentacarbonyltetrafluoroboratorhenium, (OC)₅ReBF₃, läßt sich das koordinierte BF₄⁻-Anion durch zahlreiche, auch sehr schwache, σ - und π -Donoren

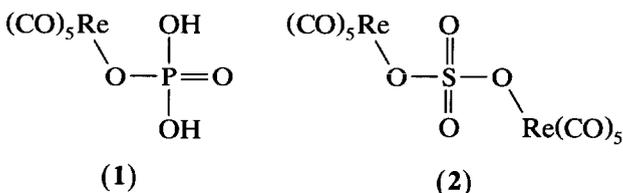
Correspondence to: Prof. Dr. W. Beck.

* XLIV. Mitteilung siehe Lit. 1a.

unter milden Bedingungen substituieren [2]. Das $(\text{OC})_5\text{Re}^+$ -Kation besitzt eine ausgeprägte Oxophilie und bildet zahlreiche Komplexe mit O-Donoren wie Wasser [3,4], Aldehyden und Ketonen [5], Difluorophosphat [6], Perchlorat [6], perfluorierten Alkansulfonaten und Fluorsulfonat [7], Pentafluoroxotellurat [8], Perrhenat [9], Kohlendioxid [4,10], Carbonat [1b], Nitrat, Formiat, Oxalat, Quadratat [4] oder Metallacylen [1a,11]. Im folgenden berichten wir über die Umsetzungen von $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ mit weiteren Oxoanionen und das Adsorptionsverhalten des Aquakomplexes $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{OH})_2]^+\text{BF}_4^-$ auf anorganischen Trägern.

Ergebnisse und Diskussion

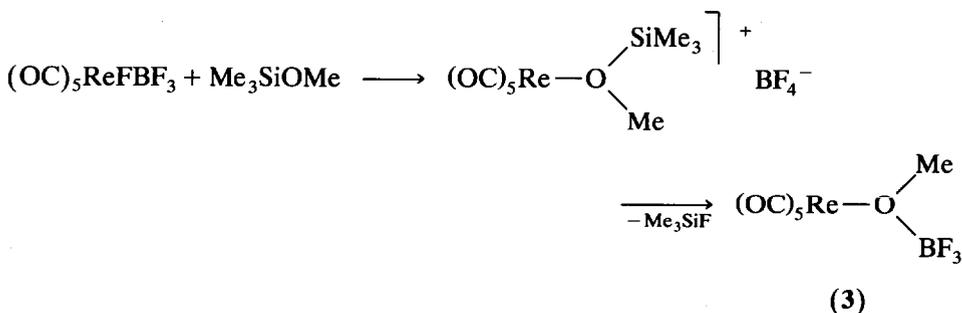
Die Umsetzung von $[(\text{OC})_5\text{Re}(\text{OH})_2]^+\text{BF}_4^-$ mit $\text{Et}_4\text{N}^+\text{H}_2\text{PO}_4^-$ sowie $\text{Et}_4\text{N}^+\text{HSO}_4^-$ in Wasser liefert den Dihydrogenphosphato-Komplex **1** bzw. den zweikernigen Komplex **2** mit Sulfat-Brücke.



Bei der Reaktion von $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ mit $\text{Et}_4\text{NH}_2\text{PO}_4$ in THF bilden sich rasch mehrkernige Komplexe mit $\text{Re}(\text{CO})_3$ - oder $\text{Re}(\text{CO})_4$ -Einheiten, die vermutlich ähnlich aufgebaut sind wie die von Lindner und Mitarbeitern beschriebenen Phosphinato-Komplexe $[(\mu_2\text{-R}_2\text{PO}_2)\text{Re}(\text{CO})_4]_2$ bzw. $[\mu_2\text{-R}_2\text{PO}_2\text{Re}(\text{CO})_3]_4$ [12]. Von Klemperer *et al.* wurden Metallcarbonyl-Komplexe mit Trimetaphosphat erhalten [13]. Metallorganische Komplexe mit Sulfat-Liganden sind z.B. $\text{CpTi}(\mu_1\text{-}\mu_2\text{-SO}_4)\text{Ti}(\text{OH}_2)\text{Cp}$ [14] und $\text{Ir}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})(\text{SO}_4)\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{OH}, \text{OMe}$) [15].

Die IR-Spektren (vgl. Experim. Teil) von **1** und **2** entsprechen der Erwartung, wie der Vergleich mit "freiem" Dihydrogenphosphat bzw. Dimethylsulfat zeigt. Von Komplex **2** wurde eine Röntgenstrukturanalyse angefertigt. Die Strukturanalyse bestätigt zwar die zweikernige Struktur mit Sulfat-Brücke (Fig. 1); das vorhandene Modell mit hohen Standardabweichungen ist jedoch unbefriedigend. In der Nähe der Re-Atome tritt Restelektronendichte auf, die auf eine nicht näher bestimmte Überstruktur hinweist.

$(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ setzt sich in wasserfreiem Dichlormethan mit Me_3SiOMe unter Etherspaltung zum Komplex **3** um.



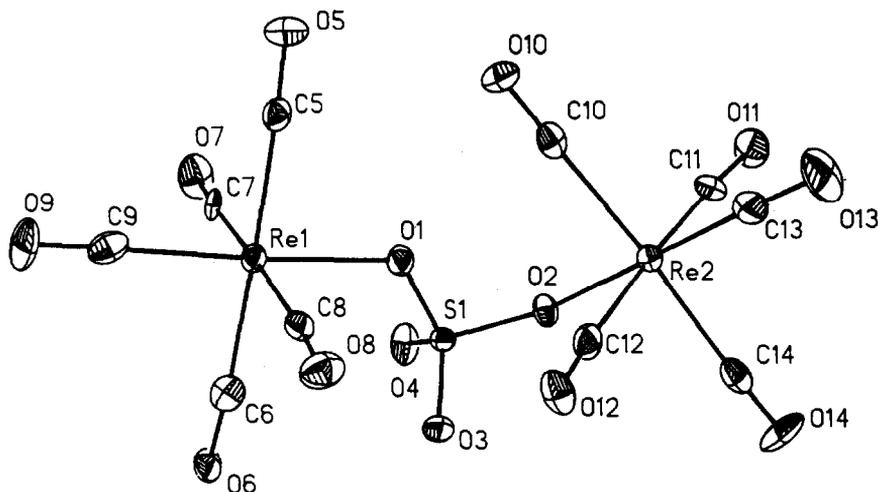
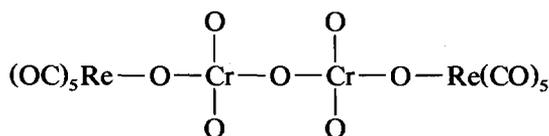


Fig. 1. Struktur von 2 im Kristall.

Das Anion $[\text{BF}_3(\text{OMe})]^-$ [16] sowie die Spaltung von Silylethern durch Tetrafluorboratsalze (LiBF_4 , $\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BF}_4^-$) sind bekannt [17]. Als ersten Schritt für diese Reaktion kann in Analogie zur Reaktion von $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ mit Wasser, die über $[(\text{OC})_5\text{ReOH}_2]^+\text{BF}_4^-$ zum Trifluorhydroxoborato-Komplex $(\text{OC})_5\text{ReO}(\text{H})\text{BF}_3$ führt [4,18], die Bildung des kationischen Silylether-Komplexes angenommen werden. Das entstehende Me_3SiF wurde IR-spektroskopisch nachgewiesen. Die NMR-Daten von 3 (vgl. exp. Teil) entsprechen der Erwartung. Verbindung 3 ist sehr hydrolyseempfindlich, wobei mit H_2O bzw. D_2O der bekannte [3,4,18] Komplex $(\text{OC})_5\text{ReO}(\text{R})\text{BF}_3$ ($\text{R} = \text{H}, \text{D}$) entsteht.

Überraschend ist, daß bei der Reaktion von $[(\text{OC})_5\text{ReOH}_2]^+\text{BF}_4^-$ mit Kaliumdichromat in Wasser der relativ stabile Dichromat-verbrückte Komplex 4 gefaßt werden kann.

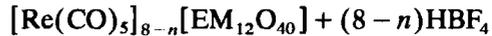
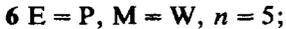
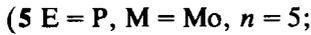
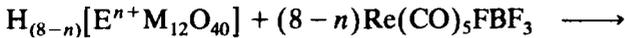


(4)

Dagegen wird $(\text{OC})_5\text{Re}(\text{OH}_2)^+$ mit MnO_4^- in wäßriger Lösung unter Gasentwicklung und Bildung von Braunstein oxidiert. In 4 liegen die Metallatome in niedriger (+I) und hoher Oxidationsstufe (+VI) vor und "vertragen sich", ähnlich wie in $(\text{OC})_5\text{ReOReO}_3$ [9]. Verbindung 4 zeigt beim Erhitzen kein explosives Verhalten. Im IR-Spektrum von 4 (vgl. exp. Teil) lassen sich die Schwingungen der Cr_2O_7 -Brücke zuordnen [19]. Eine weitere metallorganische Verbindung mit dem Dichromat-Liganden, $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{O})\text{Re}(\text{Cr}_2\text{O}_7)$, wurde von Herrmann [20a] erhalten. Chrom(VI)-alkyle erwiesen sich als erstaunlich stabil [20b].

Während bei der Reaktion von Na_2MoO_4 mit $[(\text{OC})_5\text{ReOH}_2]^+$ in Wasser nur das Produkt der Reaktion von $(\text{OC})_5\text{Re}^+$ mit Hydroxid, $[(\text{OC})_4\text{ReCOOH}]_n$ [4,10] entsteht (Hieber-Basenreaktion), lassen sich in den Heteropolysäuren $\text{H}_3\text{PMo}_{12}$ -

O_{40} , $H_3PW_{12}O_{40}$ und $H_4SiW_{12}O_{40}$ vom Keggin-Typ alle Protonen durch $(OC)_5Re^+$ ersetzen:



(5-7)

Die Verbindungen 5-7 sind in organischen Solventien gut löslich. Für 5-7 nehmen wir eine Bindung der $(OC)_5Re$ -Gruppen an die externen Sauerstoff-Atome der Heteropolysäureanionen an. Nicht völlig auszuschließen ist, daß der Aquakomplex $[(OC)_5ReOH_2]^+$ über Wasserstoffbrücken an die Oxo-Atome gebunden ist. So wurden z.B. Wasserstoffbrücken zwischen koordiniertem Wasser und dem Sulfonat-Liganden in $[Cp_2Zr(OH_2)_3]^{2+}(CF_3SO_2^-)_2$ [21] festgestellt. In den IR-Spektren von 5-7 sind die Absorptionen der Polyheterosäure-Anionen gegenüber denen der freien Polysäuren nur wenig verschieden. In der letzten Zeit wurden zahlreiche Verbindungen von metallorganischen Kationen mit Anionen der Heteropolysäuren beschrieben [22].

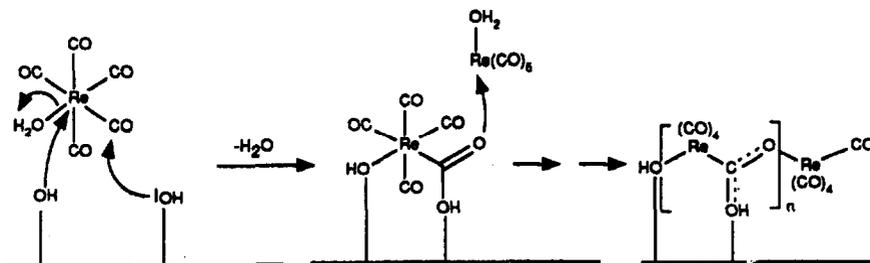
Chemisorption von $[(CO)_5ReOH_2]^+BF_4^-$ auf oxidischen Trägern

Die Fixierung von Übergangsmetallcarbonylen auf der Oberfläche von anorganischen Trägermaterialien, die sich wie Liganden verhalten [23], ist eine effiziente Methode zur Darstellung halogenidfreier Katalysatorvorläufer. Sie lassen sich im Vergleich zu den konventionell imprägnierten unter milderer Bedingungen aktivieren [24] und ermöglichen eine bessere Dispersion des Metallkatalysators auf dem Träger [25].

Das Pentacarbonylrhenium-Kation kann im Gegensatz zu anderen Carbonylrheniumkomplexen [26] aus wäßriger Lösung auf den Träger aufgebracht werden, da es einen relativ stabilen Aquakomplex bildet [3,4,18].

Aus den IR-Spektren (s. exp. Teil) der imprägnierten Oxide und Zeolithe geht hervor, daß die Chemisorption durch einen nukleophilen Angriff der OH-Gruppen auf der Oberfläche des Trägers am koordinierten Carbonyl erfolgt, wodurch eine Tetracarbonylspezies entsteht, analog zur Reaktion von $(CO)_5ReFBF_3$ mit OH^- in Lösung [4,10].

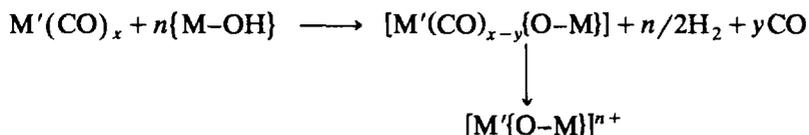
Einen möglichen Mechanismus zeigt das folgende Schema:



Ausmaß und Stärke der Chemisorption hängen von der Basizität des Trägers und der Zahl der zur Verfügung stehenden OH-Gruppen ab und nehmen in der Reihe Zeolith 13 × (NaX-Zeolith) > γ -Al₂O₃ > TiO₂ > SiO₂ ab. Ein etwas anderer Mechanismus scheint für die vollständige Chemisorption des Aquakomplexes [(OC)₅ReOH₂]⁺ auf dem hydrophoben HY-Zeolithen LZ-Y 20 verantwortlich zu sein, da das IR-Spektrum der resultierenden Tetracarbonylspezies weniger Ähnlichkeit mit dem des Basen-Angriffs-Produkts "[[(CO)₄ReCOOH]_n]" aufweist.

Bei der thermischen Zersetzung der trägerfixierten Tetracarbonylrheniumeinheiten entstehen zunächst Tricarbonylfragmente [26], die erst oberhalb 400°C weiter decarbonyliert werden.

Die Reduktion der Katalysatorvorläufer mit H₂ bei 300°C führt nicht zu metallischem Rhenium, wie das negative Ergebnis der CO-Absorption und die fehlende katalytische Aktivität der reduzierten Spezies bei der Benzolhydrierung zeigt. Dies ist auf die nachgewiesene Bildung [27] von Metallkationen durch Reaktion der Oberflächen-OH-Gruppen mit den Metallcarbonylen zurückzuführen.



Durch Verwendung des heterobimetallischen Komplexes [(CO)₅Re]₂Pt(CN)₄ [4] als Katalysatorvorläufer läßt sich dieses Problem umgehen, da die Gegenwart von Platin die Reduktionstemperatur, die zur Herstellung von metallischem Rhenium nötig ist, drastisch absenkt [28]. Der resultierende Katalysator ist dementsprechend bei der katalytischen Hydrierung von Benzol wesentlich aktiver. Die Kombination Pt/Re gehört zu den wichtigsten kommerziellen Katalysatoren (Reforming von Erdöl) [29] und ihre Wirkungsweise ist Gegenstand zahlreicher Arbeiten [30]. Die Zersetzung von Re₂(CO)₁₀ auf mit Platin belegten Trägern sowie PtRe₂(CO)₁₂ als Katalysatorvorläufer wurden von Sachtler *et al.* eingehend untersucht [26b,31].

Der Katalysevorläufer [(OC)₅Re]₂Pt(CN)₄ auf γ -Al₂O₃ wurde 12 h bei 300°C im H₂-Strom reduziert und auf die katalytische Aktivität bei der Benzolhydrierung getestet. Wie Fig. 2 zeigt, erweist sich dieser Katalysator bereits bei niedrigen Temperaturen als sehr effektiv; der maximale Umsatz wird bei 120°C erreicht.

Experimenteller Teil

(OC)₅ReFBF₃ wurde wie beschrieben [32] dargestellt. Bu₄NH₂PO₄, die Heteropolysäuren (Fa. Fluka) und die Zeolithe (Fa. Linde) wurden im Handel bezogen.

(CO)₅ReOP(O)(OH)₂ (1)

Zu einer Lösung von 60 mg (CO)₅ReFBF₃ (145.3 μ mol) in 2 ml Wasser werden 47 mg Et₄NH₂PO₄ (230.0 μ mol), gelöst in 1 ml Wasser, zugetropft. Nach 1 h Rühren wird das Lösungsmittel abgezogen, der farblose Rückstand in 5 ml Ethanol aufgenommen und von unlöslichem Et₄NBF₄ abfiltriert. Nach Abziehen des Ethanols wird das Produkt aus wenig Wasser umkristallisiert. Ausbeute: 34 mg

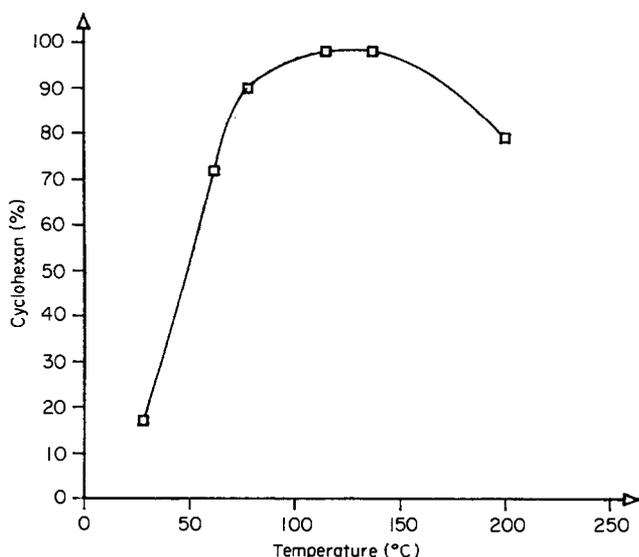


Fig. 2. Hydrierung von Benzol mit $[(OC)_5Re]_2Pt(CN)_4 / \gamma-Al_2O_3$ als Katalysatorvorläufer.

(55%). (Gef.: C, 14.26; H, 1.02. $C_5H_2PO_9Re$ ber.: C, 14.19; H, 0.48%. Molmasse 423.2). IR (cm^{-1} , Nujol): 2165w, 2105m, 2038s, 2018s, 1939s, 1900sh ($\nu(CO)$), 1220m, 1151s ($\nu_{as}(PO_2)$), 1059s ($\nu_s(PO_2)$), 971s [$\nu_{as}(P(OH)_2)$], 905m [$\nu_s(P(OH)_2)$], 615s [$\delta(P(OH)_2)$]. ^{31}P -NMR (CH_2Cl_2): $\delta = 8$ ppm gegenüber $Et_4NH_2PO_4$.

$[Re(CO)_5]_2O_2SO_2$ (2)

Zu einer Lösung von 60 mg $(CO)_5ReBF_3$ (145.3 μ mol) in 5 ml dest. Wasser wird eine Lösung von 55 mg $Et_4NH_2SO_4$ (242.0 μ mol) in 1 ml Wasser zugegeben. Nach 1 h Rühren wird das Lösungsmittel abgezogen, der ölige Rückstand in 5 ml absolutem Ethanol aufgenommen und von unlöslichem Et_4NBF_4 abfiltriert. Das Produkt wird mit 20 ml Diethylether ausgefällt, abzentrifugiert und am Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 44 mg (81%). (Gef.: C, 16.52; H, 0.31; S, 4.32. $C_{10}O_{14}SRe_2$ ber.: C, 16.05; S, 4.28%. Molmasse 748.6). IR (cm^{-1} , Nujol): 2174m, 2163w, 2118m, 2099m, 2066s, 2051sh, 2033vs, 2022sh, 1978m, 1960s ($\nu(CO)$); 1251s ($\nu_{as}(O=S=O)$), 1136s ($\nu_s(O=S=O)$), 991s ($\nu_{as}(O-S-O)$), 957 ($\nu_s(O-S-O)$). IR (cm^{-1} , CH_2Cl_2): 2160w, 2095m, 2048s, 2008s, 1993s ($\nu(CO)$).

$(OC)_5ReO(CH_3)BF_3$ (3)

331 mg (800 μ mol) $(OC)_5ReBF_3$ werden in 5 ml CH_2Cl_2 suspendiert und nach Zugabe von 0.60 ml (4.40 mmol) Me_3SiOMe 30 min bei Raumtemperatur gerührt. Die klare Lösung wird bis zur Ausfällung eines farblosen Niederschlags eingeeengt. Der Niederschlag wird abzentrifugiert, viermal mit je 4 ml n-Pentan gewaschen und 5 h im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 307 mg (90%). (Gef.: C, 16.79; H, 1.00. $C_6H_3BF_3O_6Re$ ber.: C, 16.96; H, 0.71%. Molmasse 425.1. IR (cm^{-1} , Nujol): 2166m, 2097sh, 2040vs, 2000s, 1963sh ($\nu(CO)$); 1113m, 1073s, 928s, 961m, 746 (BF_4). IR (CH_2Cl_2): 2165m, 2100m, 2055vs, 2001s. ^{11}B -NMR (CD_2Cl_2 , BF_3OEt_2).

als externer Standard): δ -0.33 (q). $^1\text{H-NMR}$ (CD_2Cl_2 , CH_2Cl_2 als Standard): δ 3.84s. $^{19}\text{F-NMR}$ (CD_2Cl_2 , CFCl_3 als externer Standard): δ -154.8q .

Reaktion von **3** mit H_2O und D_2O : Eine Lösung von 205 mg (0.48 mmol) **3** wird in 1 ml H_2O bzw. D_2O 24 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wird bei 40°C im Vakuum abgezogen und der verbliebene Rückstand 36 h über Sicapent im Vakuum getrocknet.

$(\text{OC})_5\text{Re}(\text{Cr}_2\text{O}_7)\text{Re}(\text{CO})_5$ (**4**)

125 mg (300 μmol) $(\text{OC})_5\text{ReFBF}_3$ werden in 4 ml H_2O gelöst, kurz gerührt und filtriert. Das Filtrat wird mit einer Lösung von 45 mg (150 μmol) $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ in 2 ml H_2O versetzt und 18 h bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene braune Niederschlag wird abzentrifugiert, viermal mit je 4 ml H_2O gewaschen und im Ölpumpenvakuum über Sicapent getrocknet. Ausbeute: 50 mg (38%). Schmp. ab 110°C (Zers.). (Gef.: C, 13.46; Cr, 13.51. $\text{C}_{10}\text{Cr}_2\text{O}_{17}\text{Re}_2$ ber.: C, 13.83; Cr, 11.97%. Molmasse 868.5). IR (cm^{-1} , Nujol): 2156m, 2086w, 2042vs, 1987s, 1950sh ($\nu(\text{CO})$), 970s, 938vs, 962s, 863s, 875m, 719s,br, 544m, 332m (Cr_2O_7). IR (cm^{-1} , CH_2Cl_2): 2157w, 2054vs, 1993s ($\nu(\text{CO})$).

4 ist in Aceton und CH_2Cl_2 gut löslich, in H_2O und Pentan schwerlöslich.

$[\text{Re}(\text{CO})_5]_3[\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}]$ (**5**)

200 mg $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ (484.2 μmol) werden in 5 ml dest. Wasser gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von 400 mg $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40} \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ (161.7 μmol) in 5 ml dest. Wasser versetzt. Der sofort ausfallende zitronengelbe Niederschlag wird noch 3 h bei Raumtemperatur gerührt, abzentrifugiert, dreimal mit je 5 ml dest. Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 320 mg (71%). (Gef.: C, 6.48. $\text{C}_{15}\text{O}_{55}\text{Mo}_{12}\text{PRe}_3$ ber.: C, 6.43%. Molmasse 2801.0). IR (cm^{-1} , Nujol): 3350w,br ($\nu(\text{OH})$), 2165m, 2098m, 2050vs, 2009s ($\nu(\text{CO})$); 1060s, 970s, 960s, 875s, 804vs, 385s, 340s, 266w ($\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$).

$[\text{Re}(\text{CO})_5]_3[\text{PW}_{12}\text{O}_{40}]$ (**6**)

195 mg $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ (472.1 μmol) werden in 5 ml dest. Wasser gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von 500 mg $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 36\text{H}_2\text{O}$ (141.7 μmol) in 5 ml dest. Wasser versetzt. Der sofort ausfallende farblose Niederschlag wird noch 3 h bei Raumtemperatur gerührt, abzentrifugiert, dreimal mit je 5 ml dest. Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 512 mg (85%). (Gef.: C, 4.72; $\text{C}_{15}\text{O}_{55}\text{PW}_{12}\text{Re}_3$ ber.: C, 4.67%. Molmasse 3855.9). IR (cm^{-1} , Nujol): 3250m, br ($\nu(\text{OH})$), 2165w, 2101w, 2054vs, 2021s ($\nu(\text{CO})$); 1081vs, 990vs, 895vs, 820vs, 390s, 339s, 264m ($\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$).

$[\text{Re}(\text{CO})_5]_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ (**7**)

184 mg $(\text{CO})_5\text{ReFBF}_3$ (445.5 μmol) werden in 5 ml dest. Wasser gelöst und unter Rühren mit einer Lösung von 500 mg $\text{H}_4\text{SiW}_{12}\text{O}_{40} \cdot 30\text{H}_2\text{O}$ (146.2 μmol) in 5 ml dest. Wasser versetzt. Wegen der extrem guten Wasserlöslichkeit der Silicowolframsäure fällt das farblose Produkt erst nach Einengen der Lösung auf ungefähr ein Drittel des ursprünglichen Volumens aus. Der Niederschlag wird noch 3 h bei Raumtemperatur gerührt, abzentrifugiert, zweimal mit je 1 ml dest. Wasser gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Ausbeute: 478 mg (76%). (Gef.: C, 5.54. $\text{C}_{20}\text{O}_{60}\text{SiW}_{12}\text{Re}_4$ ber.: C, 5.75%. Molmasse 4179.3). IR (cm^{-1} ,

Nujol): 3300m,br ($\nu(\text{OH})$), 2166w, 2100m, 2045vs, 1990sh ($\nu(\text{CO})$); 1012w, 975s, 920vs, 895vs, 801vs, 380s, 333s, 282w, 245w ($\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$).

Chemisorption von $[(\text{CO})_3\text{Re}(\text{OH}_2)]^+\text{BF}_4^-$ auf oxidischen Trägern

Die Imprägnierung der Träger $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ (Degussa), SiO_2 (Aerosil Standard, Degussa), TiO_2 (P 25, Degussa) 13 X (NaX-Zeolith, Union Carbide) und LZ-Y 20 (HY-Zeolith, Union Carbide) erfolgt durch Suspension von je 1500 mg des Trägers in einer Lösung von 165 mg (400.0 μmol) $\text{Re}(\text{CO})_5\text{FBF}_3$ in 10 ml H_2O .

Die Suspensionen wurden 16 h gerührt oder geschüttelt, die Feststoffe abzentrifugiert und nach Abpipettieren der überstehenden Lösung im statischen Vakuum über Sicapent getrocknet.

Zur Bestimmung des ungefähren Ausmaßes der Chemisorption werden die abpipettierten Lösungen mit Kaliumiodid im Überschuß versetzt, um das nicht chemisorbierte $[(\text{CO})_3\text{Re}(\text{OH}_2)]\text{BF}_4$ als $(\text{CO})_3\text{ReI}$ auszufällen. Dieses wird abzentrifugiert, gewaschen und im Vakuum getrocknet. Auf $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ und den beiden Zeolithen wird der Carbonylrhenium-Komplex vollständig chemisorbiert.

Wegen der größeren Oberfläche des Aerosils wird auf SiO_2 zunächst ein größerer Teil des Aquakomplexes (50%) chemisorbiert als auf TiO_2 (30%). Durch Auswaschen mit Wasser wird die nur schwach gebundene Tetracarbonylrheniumspezies jedoch fast vollständig wieder von der SiO_2 -Oberfläche entfernt.

IR (cm^{-1} , Nujol):

" $(\text{CO})_4\text{ReCO}_2\text{H}$ " / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: 2155w, 2147w, 2092m, 2037vs,br, 1990vs,br, 1904vs ($\nu(\text{CO})$); 1461w, 1407w, 1320w, 1184w,sh, 1156w,sh ($\nu(\text{CO}_2)$).

" $(\text{CO})_4\text{ReCO}_2\text{H}$ " / SiO_2 : 2069vw, 2044vw, 2012w, 1898w, 1855sh ($\nu(\text{CO})$); 1459vw, 1415w,br ($\nu(\text{CO}_2)$).

" $(\text{CO})_4\text{ReCO}_2\text{H}$ " / TiO_2 : 2160vw, 2088vw, 2044w, 2028w, 2014w, 1988w, 1918w ($\nu(\text{CO})$).

" $(\text{CO})_4\text{Re}(\text{CO}_2\text{H})$ " / 13X: 2145w, 2099w, 2072m, 2043vs, 2022vs, 1995s, 1984vs, 1909s ($\nu(\text{CO})$), 1473m, 1439m, 1435m, 1382w, 1377m, 1362m ($\nu(\text{CO}_2)$).

" $(\text{CO})_4\text{Re}(\text{CO}_2\text{H})$ " / LZ-Y 20: 2166w, 2128w, 2093m, 2060vs, 2029s, 1975m, 1932s ($\nu(\text{CO})$), 1472w, 1448w, 1378w ($\nu(\text{CO}_2)$).

Thermische Zersetzung der auf Zeolith- und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ fixierten Carbonylrhenium-Spezies:

Je 100 mg des imprägnierten Trägers (5% Re) werden im Quarzrohr unter Vakuum 6 h auf 400°C erhitzt, abgekühlt, mit Argon gespült und sofort IR-spektroskopisch untersucht.

IR (cm^{-1} , Nujol): " $\text{Re}(\text{CO})_3$ " / LZ-Y 20: 2038w, 1930m,br; " $\text{Re}(\text{CO})_3$ " / 13X: 2042m, 1908s,br; " $\text{Re}(\text{CO})_3$ " / $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$: 2035m, 1925s,br.

Katalytische Versuche

Vorbemerkung: Der Ausdruck "Katalysatorvorläufer" steht im folgenden für eine auf einem Träger chemisorbierte Rheniumverbindung, z.B. das System $[\text{Re}(\text{CO})_4\text{CO}_2\text{H}]_n$ / Träger, abgekürzt "Re / Träger". Die katalytische Aktivität von "Re / 13X" und "Re / LZ-Y 20" wurde anhand der katalytischen Hydrierung von Benzol und Propen und der Dehydrierung von Cyclohexan untersucht.

Die Analyse der Produkte erfolgte gaschromatographisch mit einem Flammenionisationsdetektor und wurde kontinuierlich im Bereich von Raumtemp. bis ca. 400°C in Intervallen von 30°C durchgeführt.

In den Quarzglasreaktor werden 50 mg des "Katalysatorvorläufers" auf eine Schicht Glaswolle eingewogen und über Nacht bei 300°C, danach noch 2 h bei 400°C mit H₂ (1 atm, 10 ml/min) reduziert. Zur Durchführung der Reaktion wird nach dem Abkühlen auf Raumtemp. der Gesamtgasstrom auf 30 ml/min geregelt. Die Teilmenge, die durch den Behälter mit dem Reaktanden (Cyclohexan, Benzol) strömte, wird auf 12 ml/min eingestellt. Bei der Propen-Hydrierung wird das Propen über einen Durchflußregler in den H₂-Strom eingespeist. (In diesem Fall wird nur bis auf 200°C geheizt).

Betriebseinstellungen am Gaschromatograph und Retentionszeiten der analysierten Produkte: Gaschromatograph: GC-15A (Shimadzu) und Sigma 3B (Perkin-Elmer); Detektor: FID; Säule: Supelco 10% SP 1000, Propak Q; Trägergas H₂: 480 kPa Vordruck, 160 kPa Säulendruck; FID-Gasversorgung: H₂, 140 kPa; synthetische Luft, 210 kPa; Temperatur: Injektor, 120°C; Detektor, 120°C; Säule, 70°C; Retentionszeiten: Methan: 0.80, n-Hexan: 0.95, Cyclohexan: 1.20, Benzol: 2.70, Propen: 8.0, Propan: 10 min.

Die Ergebnisse sind im folgenden zusammengefaßt:

	Re/13X	Re/LZ-Y 20
Cyclohexan-Dehydrierung (400°C)	8.2% Methan 0% Benzol	5% Methan 9.1% Benzol
Benzol-Hydrierung (400°C)	kein Umsatz	5–15% Methan
Propen-Hydrierung (200°C)	kein Umsatz	kein Umsatz

Die Proben sind nach der Propen-Hydrierung grünlich verfärbt. Vermutlich findet eine rasche Deaktivierung des Katalysators durch "Koksbildung" statt.

Der heterobimetallische Re-Pt-Katalysatorvorläufer wird durch Imprägnierung von 600 mg LZ-Y 20 mit einer Lösung von 25 mg [Re(CO)₅]₂Pt(CN)₄ in 5 ml dest. Aceton hergestellt. Nach 1 h Rühren ist der Komplex fast vollständig auf den Träger aufgezogen. Dieser verfärbt sich dabei gelb. Der Katalysatorvorläufer wird abzentrifugiert und getrocknet. Das IR-Spektrum des auf dem Zeolith LZ-Y 20 fixierten Komplexes [Re(CO)₅]₂Pt(CN)₄ zeigt deutliche Unterschiede im Vergleich zum "freien" Komplex [4]. Auffallend ist die starke Verschiebung der ν(CN)-Bande nach größeren Wellenzahlen: 2184w (ν(CN)), 2165w, 2104w, 2060vs, 2030sh, 1961w (ν(CO)).

Dank

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gilt unser aufrichtiger Dank für großzügige Förderung. Herrn Professor H.-P. Boehm und Herrn Dipl. Chem. O. Flingelli, Universität München, sowie Herrn Professor W.A. Herrmann, Technische Universität München, und Herrn Dr. H.J. Eberle, Consortium für elektrochemische Industrie GmbH, München, danken wir für wertvolle Hilfe bei katalytischen Tests, Herrn Prof. W. Sachtler für die Mitteilung unveröffentlichter Ergebnisse.

Literatur

- 1 (a) P.M. Fritz, J. Breimair, B. Wagner und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 426 (1992) 343; (b) J. Breimair, C. Robl und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 411 (1991) 395.

- 2 W. Beck und K. Sünkel, *Chem. Rev.*, 88 (1988) 1408; W. Beck, *Inorg. Synth.*, 26 (1989) 92; 28 (1990) 1.
- 3 M. Oltmanns und R. Mews, *Z. Naturforsch.*, Teil B, 35 (1980) 1324; E. Horn und M.R. Snow, *Aust. J. Chem.*, 37 (1984) 1375.
- 4 K. Raab und W. Beck, *Chem. Ber.*, 118 (1985) 3830.
- 5 M. Appel, W. Sacher und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 322 (1987) 351.
- 6 F.L. Wimmer und M.R. Snow, *Aust. J. Chem.*, 31 (1978) 267; E. Horn und M.R. Snow, *ibid.*, 33 (1980) 2369.
- 7 St.P. Schmidt, J. Nitschke und W.C. Trogler, *Inorg. Synth.*, 26 (1988) 113; *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 1972; S.P. Mallela und F. Aubke, *Inorg. Chem.*, 24 (1985) 2969; M. Appel, K. Schloter, J. Heidrich und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 322 (1987) 77.
- 8 K.D. Abney, K.M. Long, O.P. Anderson und St.H. Strauss, *Inorg. Chem.*, 26 (1987) 2638.
- 9 J. Heidrich, D. Loderer und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 312 (1986) 329.
- 10 W. Beck, K. Raab, U. Nagel und M. Steimann, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 21 (1982) 526.
- 11 P.M. Fritz, M. Steimann und W. Beck, *Chem. Ber.*, 120 (1987) 253; M. Schweiger, U. Nagel und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 355 (1988) 289; E. Lippmann, Ch. Robl, H.D. Kaesz, H. Berke und W. Beck, unveröffentlicht.
- 12 (a) E. Lindner, S. Trad, S. Hoehne und H.-H. Oetjen, *Z. Naturforsch.*, Teil B, 34 (1979) 1203; (b) H.-H. Oetjen, J. Strähle und E. Lindner, *Chem. Ber.*, 111 (1978) 2067.
- 13 C.J. Besecker, V.W. Day und W.G. Klemperer, *Organometallics*, 4 (1985) 564.
- 14 U. Thewalt und P. Schinnerling, *J. Organomet. Chem.*, 418 (1991) 191.
- 15 R.W. Horn, E. Weissberger und J.P. Collman, *Inorg. Chem.*, 9 (1970) 2367; J.C. Fettinger, M.R. Churchill, K.A. Bernard und J.D. Atwood, *J. Organomet. Chem.*, 340 (1988) 377; S.L. Randall, J.S. Thompson, L.A. Buttrey, J.W. Ziller, M.R. Churchill und J.D. Atwood, *Organometallics*, 10 (1991) 683.
- 16 Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Bor, EW 8, S. 82; F. Scherbaum, A. Grohmann, B. Huber, C. Krüger und Schmidbauer, *Angew. Chem.*, 100 (1988) 1602; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1544.
- 17 B.W. Metcalf, J.P. Burkhart und K. Jund, *Tetrahedron Lett.*, 21 (1980) 35; B.H. Lipshutz, J.J. Pegram und M.C. Morey, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1981) 4603; A.Y.L. Shu und C. Djerassi, *Tetrahedron Lett.*, 22 (1981) 4627.
- 18 K. Raab, B. Olgemöller, K. Schloter und W. Beck, *J. Organomet. Chem.*, 214 (1981) 81.
- 19 D.M. Adams, *Metal-Ligand and Related Vibrations*, E. Arnold, London, 1967, S. 252.
- 20 (a) W.A. Herrmann, persönliche Mitteilung; (b) N. Meijboom, C.J. Schaverien und A.G. Orpen, *Organometallics*, 9 (1990) 774; S.-K. Noh, R.A. Heintz, B.S. Haggert, A.L. Rheingold und K.H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.*, 114 (1992) 1892.
- 21 U. Thewalt und W. Lasser, *J. Organomet. Chem.*, 276 (1984) 341; vgl. auch W. Lasser und U. Thewalt, *ibid.*, 302 (1986) 201.
- 22 Vgl. z.B. M.T. Pope und A. Müller, *Angew. Chem.*, 103 (1991) 56; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 30 (1991) 34; D.J. Edlund, R.J. Saxton, D.K. Lyon und R.G. Finke, *Organometallics*, 7 (1988) 1692; V.W. Day, W.G. Klemperer und D.J. Maltbie, *Organometallics*, 4 (1985) 104; A.R. Siedle, W.B. Gleason, R.A. Newmark, R.P. Skarjune, P.A. Lyon, C.G. Markell, K.O. Hodgson und A.L. Roe, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 1667; V.W. Day, W.G. Klemperer und D.J. Main, *Inorg. Chem.*, 29 (1990) 2345 und dort zitierte Literatur.
- 23 H.P. Boehm und H. Knözinger in *Catalysis-Science and Technology*, Springer, Berlin, 1983, Bd. 4, S. 39.
- 24 Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Verlag Chemie, Weinheim, 1986, Vol A 5, S. 347.
- 25 L. Guzzi, Z. Schay, H. Matusek und I. Bogyay, *Proc. Congr. Catal.*, Tokyo 1981, Part A, 211.
- 26 Zur Chemisorption von $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$ und verschiedenen Carbonylrhenium-Verbindungen auf Metalloxydoberflächen und in Zeolithen siehe: (a) H.H. Lamb, B.C. Gates und H. Knözinger, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, 27 (1988) 1127; P. Gallezot, G. Codurier und M. Primet, *J. Am. Chem. Soc. Symp. Ser.*, 40 (1977) 144; W.P. McKenna, B.E. Higgins und E.M. Eyring, *J. Mol. Catal.*, 31 (1985) 199; P.S. Kirlin und B.C. Gates, *Nature*, 325 (1987) 38; P.S. Kirlin, B.C. Gates, F.A. DeThomas, J.W. Bailey, H.S. Gold und C. Dubowski, *J. Phys. Chem.*, 90 (1986) 4882; A. Zecchina, E.E. Platero und C.O. Arean, *J. Mol. Catal.*, 45 (1988) 373; M. Garland und A. Baiker, *J. Mol. Catal.*, 45 (1988) 345; L. Guzzi, A. Beck, Z. Zsoldos und S. Dobos, *J. Mol. Catal.*, 56 (1989) 50; J. Mink und G. Keresztury, *Croat. Chim. Acta*, 61 (1988) 731. (b) C. Dossi, J. Schaefer und W.M.H. Sachtler, *J. Mol. Catal.*, 52 (1989) 193.

- 27 D.A. Hucul und A. Brenner, *J. Phys. Chem.*, 85 (1981) 496.
- 28 S.M. Augustine und W.M.H. Sachtler, *J. Catal.*, 116 (1989) 184.
- 29 Vgl. z.B. W.A. Herrmann, *J. Organomet. Chem.*, 382 (1990) 1.
- 30 L. Spenadel und M. Boudart, *J. Phys. Chem.*, 64 (1960) 204; A.S. Fung, M.J. Kelley, D.C. Königsberger und B.C. Gates, Veröffentl. in Vorbereitung; H.H. Lamb und B.C. Gates, *J. Mol. Catal.*, 52 (1989) 1; S.M. Augustine, W.M.H. Sachtler und G.N. Alameddin, *J. Catal.*, 115 (1989) 217.
- 31 C.M. Tsang, S.M. Augustine, J.D. Butt und W.M.H. Sachtler, *Appl. Catal.*, 46 (1989) 45; C.M. Tsang, S.M. Augustine, J.D. Butt, W.M.H. Sachtler und M.S. Nacheff, *Proc. Int. Congress on Catalysis, San Diego 1987*; G.J. Antos, German Patent 2839795 (1979), *Chem. Abstr.*, 91 (1979) 60017 z.
- 32 W. Beck und K. Raab, *Inorg. Synth.*, 26 (1989) 106; 28 (1990) 15.