

Das Zusammenfügen von Metall-Atomen in molekularen Einheiten zu sogenannten Metall-Clustern ist eine Technik, die sich in den letzten Jahren stetig entwickelt hat und auf immer größeres Interesse stößt. Wie erhält man derartige Metall-Cluster? Welche strukturellen Gegebenheiten liegen in diesen Clustern vor?

Vom metallhaltigen Molekül zum Metall-Cluster

Metalle gehören sicher zu denjenigen chemischen „Produkten“, die jedem, auch nicht naturwissenschaftlich interessierten Zeitgenossen geläufig sind. Parallel zur Evolution in der Philosophie oder Ethik hat sich auch das Wissen und die Technologie der Metalle stetig entwickelt. Schon im Altertum haben es die Menschen verstanden, Verfahren zu ersinnen, um aus den Gesteinen Metalle zu gewinnen. So haben die Metalle und deren Grundverbindungen (wie die Erze) die Menschen von alters her begleitet.

Betrachtet man den Zeitraum der letzten fünfzig Jahre, so sind neben neuartigen Legierungen (Legierungen sind feste bzw. flüssige Lösungen mehrerer, unterschiedlicher Metalle) insbesondere Katalysatoren, metallorganische Verbindungen und bioorganische Moleküle in das Zentrum des Interesses gerückt. In allen diesen Erscheinungsformen sind die Metalle mehr oder weniger von anderen Elementen „umgeben“ bzw. an nichtmetallische Elemente „gebunden“. Wie man aus vielen verschiedenen Experimenten ableiten kann, hängt die chemische Reaktivität des gesamten Ensembles von der „chemischen Bindung“ des Metalls an die anderen Elemente ab. Die um das Metall angeordneten Elemente können – ganz stark vereinfacht – in kovalenter, ionischer oder metallischer Form gebunden sein, womit man die Art und Weise ausdrückt, in der Elektronen vom Metall an das Nichtmetall übergehen. Es ist wirklich erstaunlich, welche großen elektronischen Variationsmöglichkeiten in den winzigen Metall-Zentren stecken und wie man durch nur kleine Änderungen am Metall-Liganden (als „Ligand“ bezeichnet man ganz allgemein die an das Metall-Atom gebundenen chemischen Gruppen) die chemische Reaktionsweise beeinflussen kann (siehe auch Lit. 1).

In den letzten fünfzehn Jahren hat sich noch ein weiteres Forschungsgebiet in den Vordergrund gedrängt, und zwar das der „Metall-Cluster“ (Cluster = Haufen). Hiermit bezeichnet der Chemiker ganz allgemein Verbindungen, die mindestens zwei Metall-Atome enthalten (der Physiker benutzt dieselbe Terminologie im allgemeinen für Me-

tall-Ansammlungen in der Gasphase), die über einen direkten Kontakt (bzw. Bindung) miteinander verbunden sind. Die Metall-Cluster stellen sozusagen ein „Bindeglied“ dar zwischen dem metallischen Zustand, in dem unendlich viele Metall-Atome in direktem Kontakt miteinander stehen, und den metallzentrierten Molekülen, die – wie einige der weiter oben angesprochenen Verbindungen – meist nur ein Metall-Atom enthalten. Inwieweit können diese „Cluster“ als Ausschnitte aus dem Metall verstanden werden? Welche speziellen chemischen und physikalischen Eigenschaften können diesen Clustern zugeschrieben werden, bzw. inwieweit besitzen die Cluster noch metallische Eigenschaften? Können auf der Grundlage dieser Metall-Cluster neuartige Technologien entstehen? Dies sind nur drei Fragen, die im Zusammenhang mit der neuen Verbindungsklasse gestellt werden.

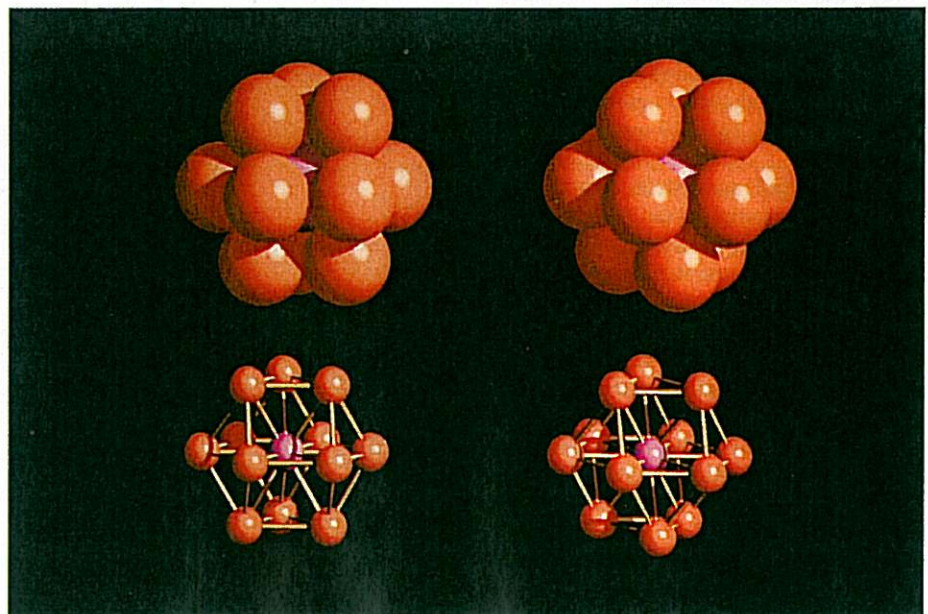
Die folgende Abhandlung ist ein Versuch, unsere eigenen Beiträge zum Gebiet der me-

tallhaltigen Moleküle bzw. der Metall-Cluster allgemeinverständlich darzustellen. Ein Ziel unserer Forschungen war und ist es, den Übergang vom metallhaltigen Molekül zum Metall-Cluster an ausgesuchten Beispielen zu studieren. Dabei legen wir den Schwerpunkt auf die Bildung kleiner Cluster-Einheiten. Absicht derartiger Untersuchungen ist nicht nur, die Bedingungen aufzufinden, unter denen sich aus einem metallhaltigen Molekül ein Metall-Cluster bildet, sondern auch Verfahren zu finden, mit denen man einfach (und das heißt technologisch durchführbar) zu Metall-Clustern gelangt.

Der strukturelle Aufbau von Metallen und Metall-Clustern

Metalle, in elementarer Form, liegen mit Ausnahme des Quecksilbers bei Normalbedingungen als Feststoffe vor. Sie bilden zum überwiegenden Teil hochsymmetrische Kristallstrukturen aus, in denen die Metall-Atome

Abb. 1: Darstellungen von Kugelpackungen (links: hexagonal, rechts: kubisch): eine zentrale Kugel (etwas unterschiedliche Farbgebung) ist von 12 anderen Kugeln maximal dichtest umgeben. In den beiden oberen Darstellungen verdecken die vorderen Kugeln die dahinterliegenden. Um die gesamte Koordinationssphäre besser einsehen zu können, stellt man den gleichen Sachverhalt in einem Kugel-Stab-Modell dar, wie in der unteren Reihe abgebildet.



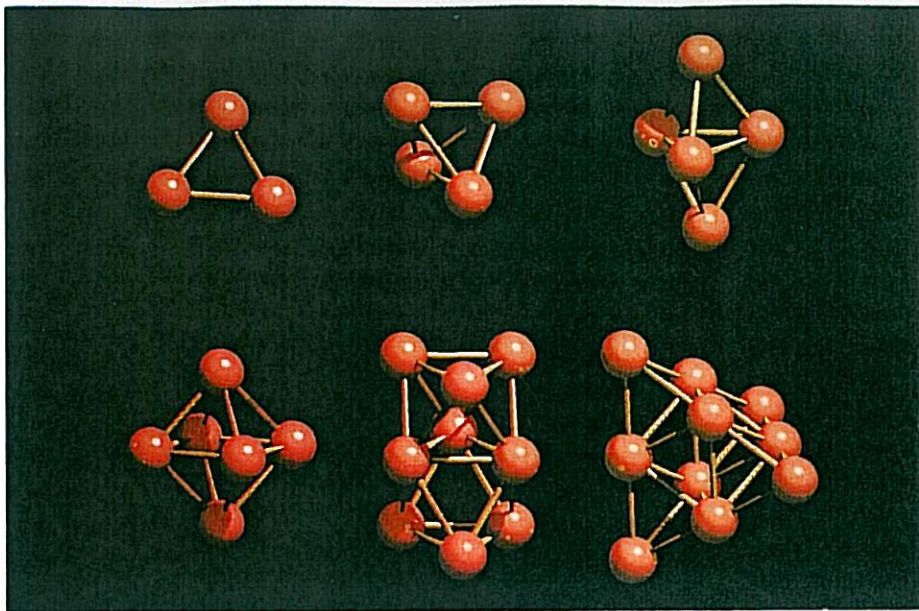
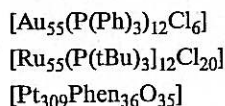


Abb. 2: Sechs unterschiedliche Ausschnitte aus dichtesten Kugelpackungen mit hoher Symmetrie in Kugel-Stab-Modellen.

me wie Kugeln in einer dichtesten Packung angeordnet sind²). In Abbildung 1 ist die nächste Umgebung eines Metall-Atoms in einer derartigen Packung dargestellt, wobei durch unterschiedliche Farbgebung ein beliebiges Zentral-Atom herausgehoben ist. Wie man sieht, beträgt in den beiden prinzipiell möglichen Fällen die Koordinationszahl des Zentral-Atoms jeweils 12 (6 Kugeln in derselben Ebene mit dem Zentralatom, jeweils 3 oberhalb und unterhalb der Ebene).

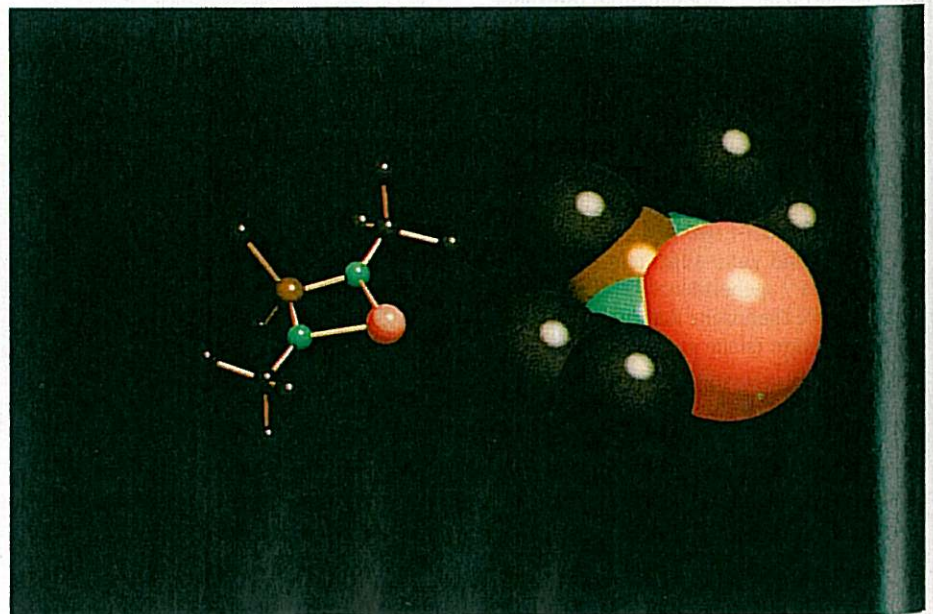
Geht man von dieser einfachen Betrachtung zu detaillierteren Studien über und berücksichtigt noch weitere Metall-Atome, so kommt man zu einer Art „Schalenmodell“. In der Chemie der Metall-Cluster spricht man gerne von sogenannten „magischen Zahlen“³). Während in der ersten Koordinationssphäre, wie bereits ausgeführt, 12 Nachbarn um das zentrale Atom angeordnet sind, sind es in den nächstfolgenden Schalen 42, 92, 162 usw. oder allgemein $(10n^2 + 2)$. Zählt man die jeweiligen Zentral-Atome bzw. inneren Schalen mit, so ergeben sich beginnend mit dem Zentral-Atom folgende Zahlen von dichtest gepackten Atomen bzw. Kugeln: 1, 13, 55, 147, 309 usw.

Man hat sich die Frage gestellt, ob man diese im Festkörper verwirklichten Anordnungen nicht auch außerhalb eines Metalles finden kann. In der Tat lassen sich die eben diskutierten Strukturen förmlich aus dem Metall „herauslösen“, indem man die nun an der Oberfläche frei liegenden Metalle durch Liganden belegt und damit von weiteren Reaktionen schützt. Einige Beispiele aus dem Arbeitskreis von G. Schmidt seien im folgenden stellvertretend genannt³):

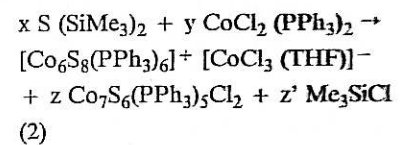
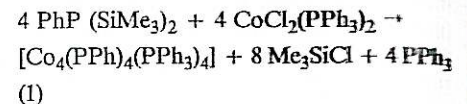


In den ersten beiden Beispielen finden wir drei Schalen von Metall-Atomen (das Zentral-Atom mitgerechnet) und beim dritten sind es sogar fünf „Schalen“. Prinzipiell sollte es auch möglich sein, andere Schnitte aus der dichtesten Kugelpackung auszuwählen, und zwar so, daß möglichst hochsymmetrische Anordnungen von Metallen resultieren, die aber im Unterschied zu vorher nicht mehr um ein zentrales Atom herum angeordnet sind. Man kommt dann zu Strukturen, wie sie in Abbildung 2 zusammengestellt sind und die weiterhin Ausschnitte aus dichtesten Kugelpackungen darstellen. Um derartige Gebilde zu erzielen, die allein schon wegen der geringeren

Abb. 3: Auf der linken Seite ist ein Kugel-Stab-Modell des Moleküls 1 zu sehen. Die Wasserstoff-Atome an den endständigen Kohlenstoff-Atomen sind weggelassen (ähnliches gilt für die folgenden Abbildungen). Wie in den übrigen Abbildungen, sind die Metall-Atome immer in roter Farbe dargestellt, die Silicium- und Chlor-Atome sind braun bzw. gelb, die Sauerstoff-Atome sind blau, die Stickstoff-Atome sind grün, die Wasserstoff-Atome weiß und die Kohlenstoff-Atome dunkelgrau. Auf der rechten Seite der Abbildung ist dasselbe Molekül in einer Kalottenmodell-Darstellung wiedergegeben. Diese Zeichnung entspricht der Kugeldarstellung von Abbildung 1, nur mit dem Unterschied, daß die Kugelsphären der Atome sich auf Grund der sie zusammenhaltenden Bindungen durchdringen.



Anzahl von Metallatomen relativ weit vom klassischen metallischen Zustand entfernt sind, braucht man andersartige chemische Verfahren als zur Synthese der weiter vorne besprochenen Metall-Cluster. Man verwendet im allgemeinen kombinierte Thermolyse- und Kondensations-Reaktionen: aus einer molekularen Vorstufe wird ein zwischenzeitlich auftretendes instabiles Molekül erzeugt, das mindestens ein Metall-Atom enthalten muß; dieses Bruchstück, das insbesondere am Metall-Atom ungesättigt ist, reagiert unter Ausbildung von Metall-Metall-Bindungen mit seinesgleichen. In den Gleichungen (1) und (2) sind zwei derartige Beispiele aus der Arbeitsgruppe von D. Fenske wiedergegeben⁴), wobei neben den Clustern Trimethylchlorasilan (Me_3SiCl) als Kondensationsprodukt auftritt.



Natürlich gibt es neben den hier vorgestellten Verfahren noch andere Möglichkeiten, um Metall-Cluster oder ganz allgemein Metall-Metall-Bindungen herzustellen. Dabei sei unter anderem auch an das sog. „Krogmann-Salz“ erinnert (KCP , $\text{K}_2[\text{Pt}(\text{CN})_4\text{BrO}_3] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), das eine eindimensionale Pt-Pt-Anordnung enthält⁵), an $\text{Mo}_6\text{Cl}_{12}$ ⁶) oder an die Suboxide des Cs oder Rb, oxidische Verbindungen, die einen Metallüber-

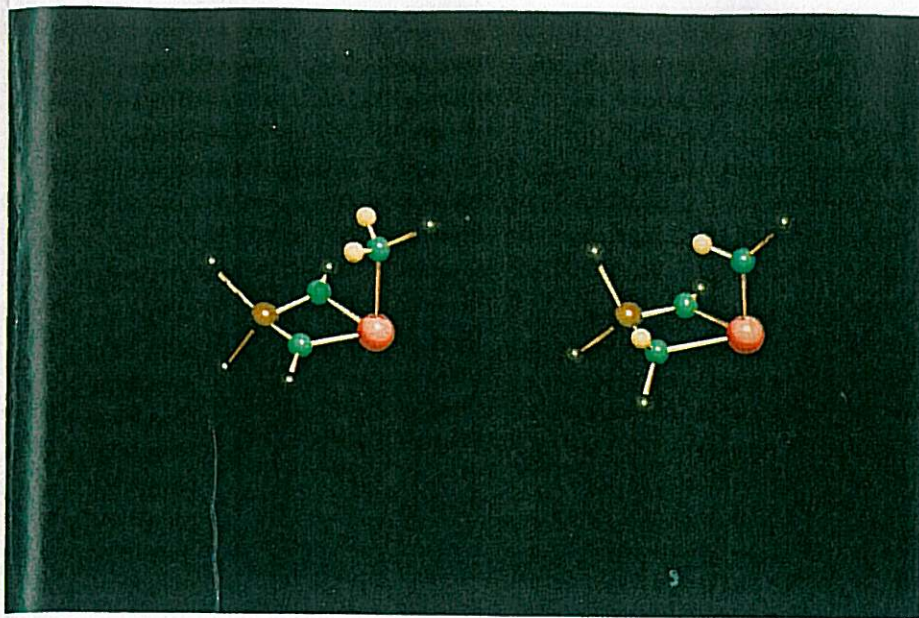


Abb. 4: Die beiden Zwischenstufen bei der Reaktion des Metallacyclus 1 mit primären Aminen (siehe auch Legende von Abbildung 3). Man beachte die unterschiedlichen Positionen der Wasserstoffatome in den beiden Molekülen. Nicht alle Kohlenstoffatome sind gezeichnet.

schuß enthalten, der sich in Form von geladenen Metall-Clustern und „freien Elektronen“ äußert (z. B. $\text{Rb}_9\text{O}_2^{5+}$ in Rb_9O_2)⁷). Auch Metall-Cluster mit Bindungen zwischen verschiedenen Metallen (sog. Heterometallcluster) sind schon länger bekannt⁸), die z. B. auch in Form eines gleichseitigen Dreiecks oder eines Tetraeders angeordnet sein können:



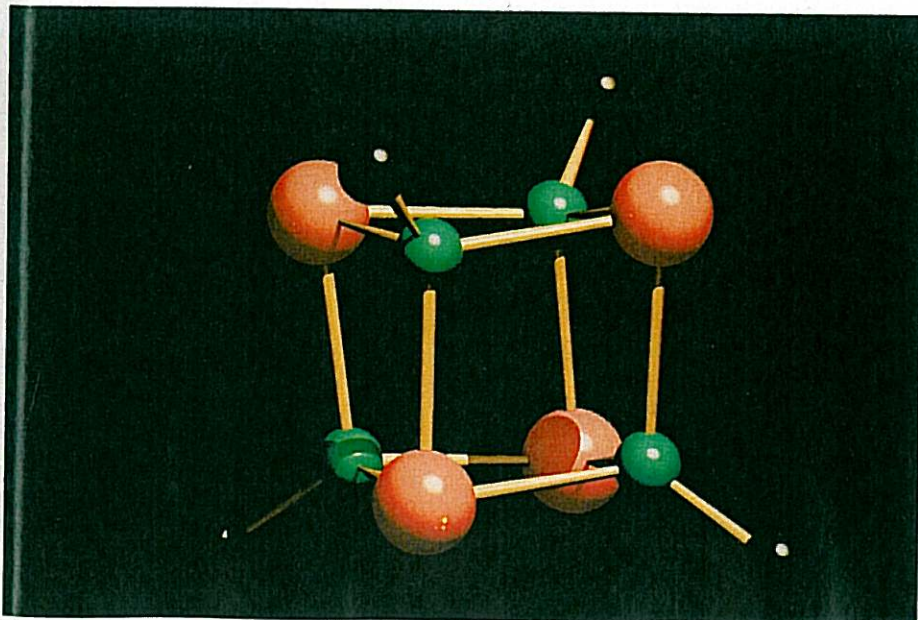
Die Liste des Vorkommens von Metall-Clustern in unterschiedlichsten Materialien ließe sich noch beliebig ergänzen, was schon ein Blick in Standard-Lehrbücher der Anorganischen Chemie beweist⁹). Es fällt jedoch gleichzeitig bei der Durchsicht der Verbin-

dungen auf, daß es an einem einfachen Zugang zu Metall-Clustern mangelt, bzw. der Zugang meist ein Ergebnis von Zufallskonstellationen ist, denkt man insbesondere an die weiter oben erwähnten molekularen Metall-Cluster, die nur wenige Metall-Atome enthalten. Genau an dieser Stelle setzt unser eigener Ansatz an, wobei, wie so oft bei neuen Entwicklungen, der Ausgangspunkt auch auf eine „Zufallsentdeckung“ zurückgeht.

Metallreiche Moleküle

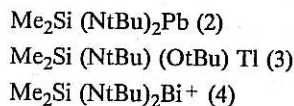
Seit einer Reihe von Jahren beschäftigen wir uns in Saarbrücken u. a. mit der Darstellung und der Charakterisierung von Molekülen,

Abb. 5: Kugel-Stab-Modell des metallreichen cubanartigen Moleküls 6 (siehe auch Legende von Abbildung 3). Die äußeren Kohlenstoff-Atome an den organischen Liganden sind weggelassen.



die metallische Elemente in einer besonderen Form enthalten. Im Gegensatz zum allgemein üblichen Zustand, in der die Metalle alle verfügbaren Elektronen auf der Außenschale an den oder die sie umgebenden Liganden abgeben, besitzen die Metalle, die in unsere Moleküle eingebaut sind, sogenannte nichtbindende Elektronenpaare auf ihrer äußersten Schale. Bei den Metallen handelt es sich um Gallium, Indium und Thallium in ihrer einwertigen, um Germanium, Zinn und Blei in der zweiwertigen und Arsen, Antimon und Bismut in der dreiwertigen Oxidationsstufe. Alle diese Elemente gehören zu den Hauptgruppenmetallen; bei Nebengruppenelementen sind einsame Elektronenpaare auf der Außenschale (s^2 -Elektronen) abgesehen von speziellen Fällen nur im elementaren Zustand stabil.

Unsere Methode, molekulare Verbindungen der oben genannten Elemente zu erhalten, besteht darin, die Elemente in Vierringe einzubauen, die aus Stickstoff (Sauerstoff), Silicium und dem metallischen Element bestehen. Neben der günstigen Vierringanordnung, die aus energetischen und elektronischen Gründen die besondere s^2 -Elektronenkonfiguration am Metall (so bezeichnet man gerne das Vorliegen eines einsamen Elektronenpaares) stabilisiert¹⁰), schirmen sterisch anspruchsvolle organische Liganden an den Stickstoff- und Sauerstoff-Atomen das gesamte Molekül und teilweise auch das Metall-Atom ab. In Abbildung 3 ist eine Kugelstab- und eine Kalottendarstellung des $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{Sn}$ Moleküls (1) stellvertretend für eine Reihe von Metallacyclen enthalten. Einige weitere Beispiele mit unterschiedlichen Metall-Atomen seien nachfolgend aufgeführt:



Die eben vorgestellten Metallacyclen zeichnen sich alle dadurch aus, daß die Metall-Atome nur niedrig koordiniert sind oder, in anderer Sprechweise, weitgehend „nackt“ vorliegen (vergl. Abbildung 3). Die Metall-Atome sollten daher Reaktionen von „Metallaphilen“ oder „Nukleophilen“ (das sind Reagenzien, die eine Vorliebe für Metallzentren besitzen und chemisch gesehen sog. Lewis-Basen sind, also über Elektronenpaare verfügen) einfach zugänglich sein. Dies ist in der Tat der Fall, wie eine große Reihe von Beispielen belegen¹¹).

Eine besonders interessante Reaktion läuft bei der Umsetzung des Metallacyclus 1 mit der Base tert-Butylamin ab. Das einfache Addukt aus den beiden Ausgangsstoffen ist nämlich nur bei tieferen Temperaturen stabil und wandelt sich bei Raumtemperatur gemäß Gleichung (3) in mehreren Schritten, von denen wir einige sicher charakterisieren konnten¹²), in das „Kondensationsprodukt“ 5 und in die metallreiche Verbindung 6 um:

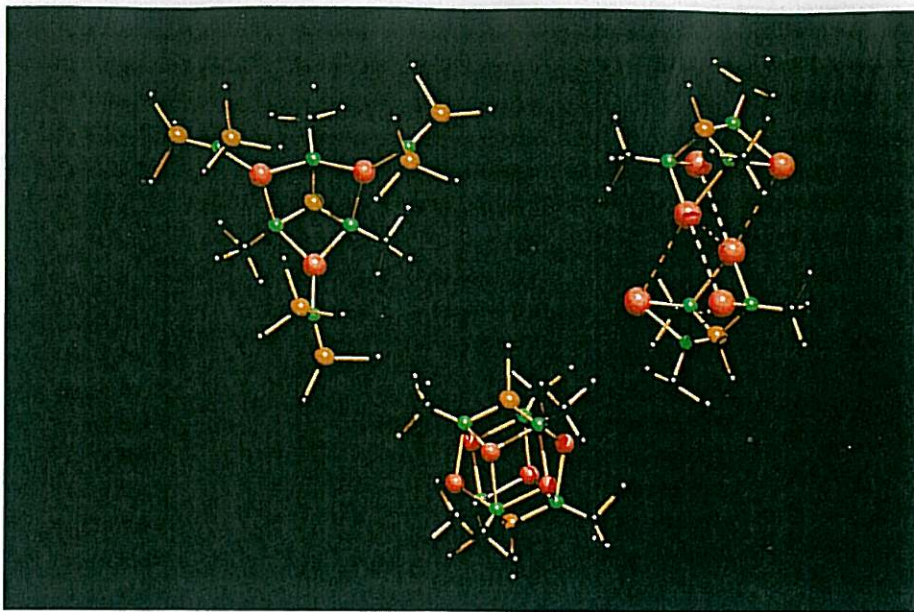
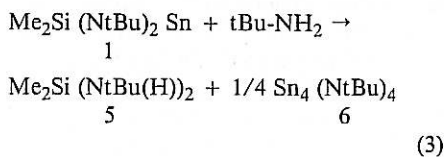


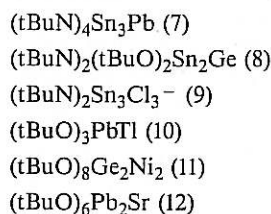
Abb. 6: Die drei metallreichen Polycyclen 13, 14 und 15. Das Molekül 13 (links oben) ist als einziges monomer. Die beiden anderen Moleküle aggregieren zu Dimeren in unterschiedlicher Art und Weise (siehe Text und vergl. Legende zu Abbildung 3).



Die Umsetzung ist bei höheren Temperaturen quantitativ und verläuft über einen Metall/Wasserstoff-Austausch. Das Zinn-Atom des Metallacyclus geht hierbei auf das Stickstoff-Atom des Amins über, während die Wasserstoff-Atome die Position des Metall-Atoms in der Ausgangsverbindung 1 einnehmen. Zwei der Zwischenstufen, über die die Reaktion abläuft, sind in Abbildung 4 dargestellt, wobei hier gerade der Augenblick erfaßt wird, in dem eines der beiden Wasserstoff-Atome „wandert“. Die beiden Graphiken resultieren aus Röntgenstrukturanalysen bei tiefen Temperaturen und können als „Momentaufnahmen“ des Vorganges betrachtet werden (um die beiden Übergangszustände getrennt isolieren zu können, haben wir uns eines kleinen „Tricks“ bedient: die Liganden an der Aminkomponente sind chemisch und elektronisch leicht unterschiedlich (in der Darstellung nicht berücksichtigt), so daß die Wasserstoffwanderung in unterschiedliche Energiemulden fällt).

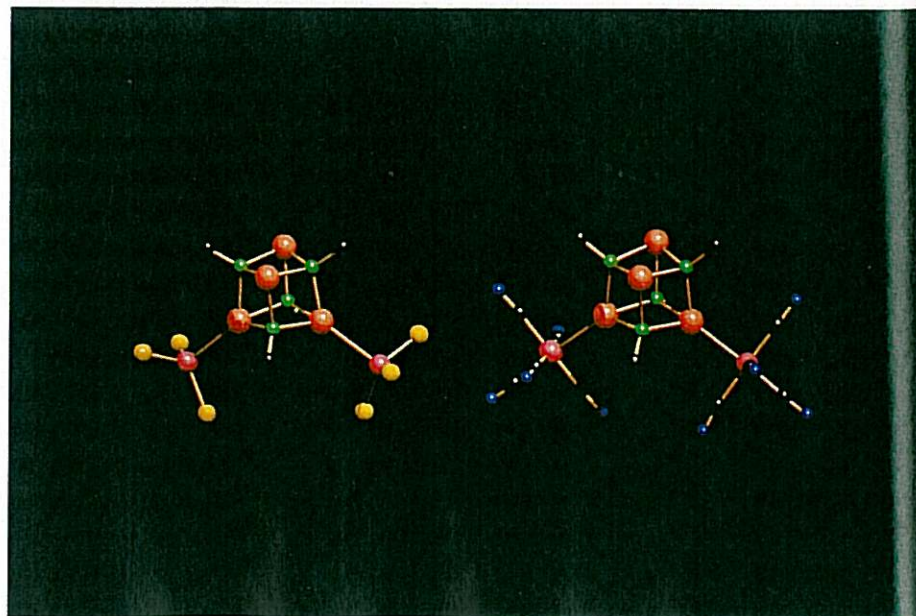
Die Verbindung 6 besitzt nicht nur einen hohen Metallanteil, sondern ist auch vom ästhetischen Standpunkt interessant (Tetraedersymmetrie, siehe auch Abbildung 5). Im Kern des Moleküls sitzen vier Zinn- und vier Stickstoff-Atome auf den Ecken eines verzerrten Würfels; die Metall-Atome und Stickstoff-Atome für sich genommen bilden jeweils einen unterschiedlich großen Tetraeder. Mit zu (3) vergleichbaren Reaktionen bzw. unter Anwendung des Säure-Base-Prinzips lassen sich eine große Anzahl weiterer metallreicher Moleküle erhalten,

die auch wie die Verbindung 6 alle polycyclisch aufgebaut sind¹³). Sechs Beispiele seien exemplarisch aufgeführt:



In allen hier genannten Fällen liegen die Metall-Atome in den Molekülen sehr eng beieinander (in einem Abstands-Bereich, wie man ihn von den Metallen her kennt), so daß man versucht ist, auch bindende Wechsel-

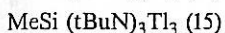
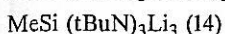
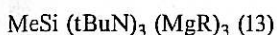
Abb. 7: Die beiden Moleküle 16 und 17 im Vergleich. In beiden Verbindungen findet man zwei direkte Metall-Metall-Bindungen (vergl. auch Legende von Abbildung 3). Die äußeren Kohlenstoff-Atome sind nicht gezeichnet.



wirkungen zwischen den metallischen Atomen anzunehmen. Hierbei muß man jedoch beachten, daß auch die an die Metall-Atome gebundenen Nichtmetall-Atome kurze Abstände untereinander aufweisen und sicher (wegen ihres starken Bestrebens Elektronen anzuziehen) zu einer erheblichen Ladungsanhäufung an den Metall- und Nichtmetall-Atomen führen werden. Das sollte natürlich (nach einem elektrostatischen Modell) zu Abstoßungen zwischen den gleich geladenen Teilchen Anlaß geben. Andererseits könnte man sich das Zusammenhalten der elektrischen Antipoden im Molekül 6 ähnlich vorstellen wie das der Kationen und Anionen in einem typischen Salz wie dem Kochsalz. In der Tat besteht auch eine gewisse Analogie zwischen 6 und NaCl, da die Anordnung von Sn und N ähnlich ist wie die von Na⁺ und Cl⁻, verwendet man einen entsprechenden Ausschnitt aus dem dreidimensionalen Gitter des Salzes. Diese Analogie ist jedoch nur strukturell zu sehen, da man leicht zeigen kann, daß Verbindungen des Typs 6 bis 12 nicht wie typische Salze in polaren Lösungsmitteln in Ionen dissoziieren, sondern im Gegenteil sich sogar sehr gut in unpolaren organischen Lösungsmitteln auflösen. Auch spektroskopische Untersuchungen (z. B. Multikern-NMR) haben bis jetzt noch nicht erkennen lassen, daß besondere Metall-Metall-Bindungen in den Molekülen angenommen werden müssen. Im Augenblick beschreiben wir daher die Bindung in diesen metallreichen Molekülen mit gerichteten Zwei-Elektronen-Zwei-Zentren-Bindungen zwischen den Metall- und Nichtmetall-Atomen (ähnlich den Verhältnissen in klassischen organischen Molekülen). So könnte man in erster Näherung die Stäbchen, mit denen in Abbildung 5 die Atome verbunden sind, auch als Ort der höchsten Bindungselektronendichte interpretieren. Dies ist natürlich nur ein sehr grobes und einfaches Bild. Es führt jedoch dazu, daß

man nach Abzählen der Elektronen dazu kommt, daß z. B. an den Zinn-Atomen in 6 jeweils zwei Elektronen verbleiben, die nicht durch Bindungen mit den anderen Elementen verbraucht sind (ähnliches gilt für die Metall-Atome in den Molekülen 7–12). Diese am metallischen Element verbleibenden einsamen Elektronenpaare sollten chemisch leicht zugänglich sein und uns damit die Möglichkeit eröffnen, das angestrebte Ziel zu erreichen, andere Metall-Atome direkt daran zu binden. Wie im nächsten Kapitel ausgeführt, ist dies in der Tat sehr leicht durchführbar.

Bevor wir uns die vielfältigen Möglichkeiten betrachten, die diesem Syntheseprinzip zugrundeliegen, möchte ich noch auf einen besonders instruktiven Versuch eingehen. Es ist präparativ relativ einfach, mehrere Metall-Atome an ein Silylamin zu binden, in Abwandlung des eingangs erwähnten Konzeptes. So gelingt es, die Verbindungen 13–15 darzustellen, die alle drei Metall-Atome in ähnlicher koordinativer Umgebung besitzen:



Die drei auf den ersten Blick sehr ähnlichen Metallacyclen 13–15 unterscheiden sich grundlegend in ihrer Struktur: während 13 auf Grund des voluminösen Liganden R am Magnesium-Atom (R kann z. B. $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$ sein) sogar im Kristall monomer vorliegt (also trotz der im Molekül vorhandenen Polarität nicht aggregiert)¹⁴, bilden 14 und 15 dimere Einheiten in Lösung und im Festkörper¹⁵.

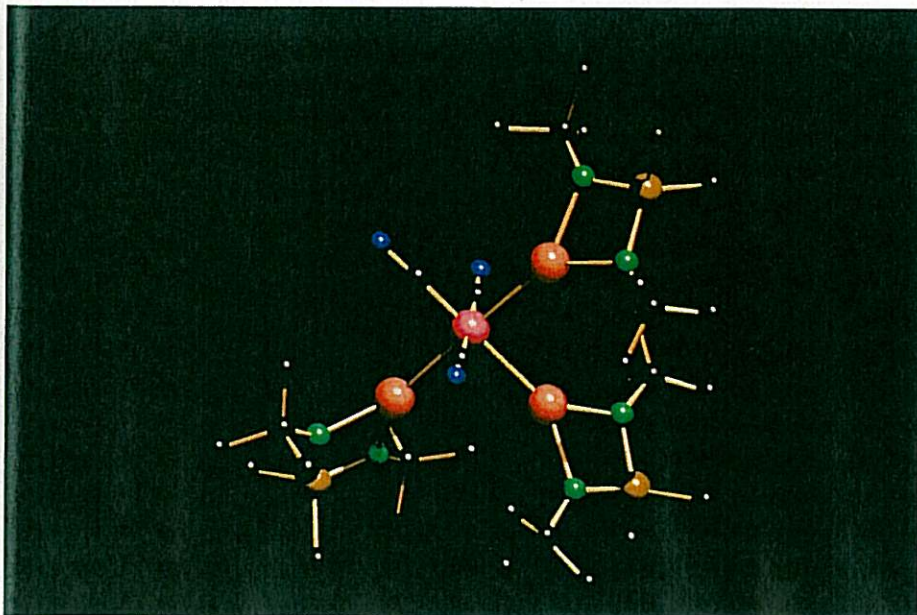
Zur Illustration der speziellen Verhältnisse sei auf die Abbildung 6 verwiesen. Die Ursa-

che der Dimerisation der Moleküle ist auf den koordinativ ungesättigten Charakter der Metall-Atome in den Monomeren zurückzuführen. Die Beseitigung dieses Mankos erfolgt in den beiden Fällen 14 und 15 unterschiedlich. Im Dimeren 14 treten die monomeren Multipole so zusammen, daß einem jeden partiell positiv geladenen Lithium-Atom ein partiell negatives Stickstoff-Atom des anderen Monomeren gegenüberliegt. Die Dimerenbildung geht somit im wesentlichen auf ionische bzw. polare Effekte zurück. Im Dimeren 15 erfolgt der Zusammenschluß der Monomeren hingegen unter Metall-Metall-Bindung: es entsteht somit ein Ti_6 -Metall-Cluster. Offensichtlich begünstigen die im Vergleich zum Lithium-Atom größeren und elektronenreicheren Thalliumatome (einwertiges Thallium, wie in 15, besitzt im Unterschied zu Lithium ein Elektronenpaar auf der Außenschale) die Bildung eines Clusters.

Metall-Cluster durch einfache Additionsreaktionen

Wie im letzten Kapitel ausgeführt, sollten die Elektronendichten (einsame Elektronenpaare) an den Metall-Atomen – unabhängig davon, ob diese metallischen Elemente in einfache Cyclen oder in Polycyclen eingebaut sind – für Bindungen an andere Metalle zur Verfügung stehen. Obwohl dieses Bild sehr einfach erscheint, läßt es sich mit Erfolg anwenden. So gelingt es z. B. durch Zusammengeben des würfelförmig gebauten Moleküls 6 mit Aluminiumtrichlorid in Benzol an die Zinn-Atome die AlCl_3 -Einheiten über eine Sn-Al-Bindung anzusetzen. Als kristallines Produkt fällt dabei $[\text{Sn}_4(\text{NtBu})_4] \cdot 2\text{AlCl}_3$ (16) an, dessen Struktur in Abbildung 7 wiedergegeben ist. In ähnlicher Weise reagiert auch 6 mit Chromhexacarbonyl ($\text{Cr}(\text{CO})_6$) zu

Abb. 8: Ein Metall-Cluster (Molekül 18) mit 4 Metall-Atomen in T-förmiger Anordnung (vergl. Legende von Abbildung 3).



Prof. Dr. Michael VEITH, geb. 1944 in Görlitz, studierte von 1964–1971 Chemie an der Ludwig-Maximilians-Universität in München. Von 1971–1977, nach Diplom und Promotion, wissenschaftl. Assistent am Institut für Anorganische Chemie der Universität Karlsruhe. Der Habilitation für das Fach „Anorganische Chemie“ im Jahre 1977 folgte 1978 ein Winnacker-Stipendium und ein Heisenberg-Stipendium und 1979 eine Professur in Braunschweig, 1981 Gastprofessur an der Universität Bordeaux I. 1982 erhielt er den Chemie-Preis der Akademie der Wissenschaften in Göttingen. Seit 1984 Professor für Anorganische Chemie an der Universität des Saarlandes, 1987 und 1990 Gastprofessur an der Universität von Utah, USA bzw. an der Universität Paul Sabatier, Toulouse, Frankreich.

Forschungsschwerpunkte: Chemie und Strukturchemie von metallischen Hauptgruppenelementen, die Konzeption von neuen Synthesen mit Hilfe reaktiver metallorganischer Verbindungen bzw. Metallverbindungen und die Untersuchung von Strukturen thermolabiler Verbindungen. Für die Arbeiten „Zur Synthese, Struktur- und chemischen Reaktionsweise von Cluster-Verbindungen“ erhielt Prof. Veith 1991 gemeinsam mit Prof. Fenske (Universität Karlsruhe) den renommierten Gottfried-Wilhelm-Leibniz-Förderpreis der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

(Foto: Werner E. Wunderlich)

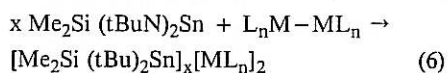
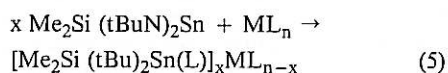
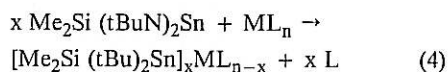
$[\text{Sn}_4(\text{NtBu})_4] \cdot 2\text{Cr}(\text{CO})_5$ (17, es ist analog zu 16 aufgebaut und besitzt zwei Sn-Cr-Bindungen), jedoch im Unterschied zur Umsetzung mit Aluminiumtrichlorid entsteht hierbei noch als Abspaltungsprodukt Kohlenmonoxid. Wir erkennen hieraus, daß offenbar die Elektronendichte an den metallischen Elementen in 6 ausreichend ist, um Kohlenmonoxid aus der Ligandensphäre des Chroms zu verdrängen – eine erstaunliche Feststellung, denkt man an die außergewöhnlich feste Bindung von CO an Übergangsmetalle und an die besonders stabile elektronische Konfiguration des Chroms in $\text{Cr}(\text{CO})_6$.

Es liegt auf der Hand, daß man mit dem gerade vorgestellten Reaktionsprinzip (Austausch von nichtmetallischen Liganden durch metallische in der Koordinationssphäre eines Übergangsmetalls) direkt zu Metall-Metall-Bindungen gelangt und damit in übersichtlicher Weise immer größere Cluster aufbauen kann. Das Prinzip ist keineswegs neu (siehe z. B. Lit. 16), in seiner letzten Konsequenz jedoch nicht systematisch angewendet worden. Zudem kommt hinzu, daß $\text{Me}_2\text{Si}(\text{NtBu})_2\text{Sn}$ (1) aus sterischen und elektronischen Gründen¹⁷ ein idealer Kandidat für derartige Reaktionen ist.

Bevor wir uns den Umsetzungen des Metallacyclus 1 mit Übergangsmetallverbindun-

gen zuwenden, sollten wir uns noch überlegen, welche prinzipiellen Strukturen die entstehenden Metall-Cluster aufweisen können. Da wir mit Molekülen starten, in denen das Nebengruppen-Metall-Atom das Zentrum einer Koordinationsfigur besetzt, und in erster Näherung das Zinn-Atom des Metallacyclus 1 in gerichteter Weise Elektronendichte an das zentrale Metall abgibt, sollten wieder ähnliche Koordinationsfiguren entstehen. Wir tauschen demnach nur „Zwei-Elektronen-Liganden“ gegenseitig aus. Das bedeutet aber, daß die Lage der Metall-Atome zueinander **nicht einer dichtesten Packung** (vergleiche Abbildungen 1 und 2) folgt, sondern sich im wesentlichen an dem vorhandenen Platz, der um das Zentralatom zur Verfügung steht, bzw. an der Elektronenkonfiguration orientiert.

Im wesentlichen lassen sich die unterschiedlichen Reaktionen von 1 mit Übergangsmetallkomplexen, bei denen direkte Metall-Metall-Bindungen entstehen, mit folgenden drei allgemeinen Gleichungen wiedergeben:



Während es sich bei (4) um eine Ligandenverdrängungs-Reaktion handelt, stellen (5) und (6) sogenannte Einschiebungs-Reaktionen (Insertionen) dar. In (5) schieben sich die Moleküle 1 über die Zinnatome in M-L-Bindungen und in (6) in M-M-Bindungen ein, wodurch jedesmal neue Metall-Metall-Bindungen entstehen. In den Abbildungen 8–12 sind beispielhaft die Strukturen von

(CO)₃Cr[Sn(NtBu)₂SiMe₂]₃ (18), Ni[Sn(NtBu)₂SiMe₂]₄ (19), Rh[Sn(NtBu)₂SiMe₂]₅Cl (20), [(CO)₄Mn][Sn(NtBu)₂SiMe₂]₂ (21) und [(cp)(CO)₂Fe]₂[Sn(NtBu)₂SiMe₂]₂ (22) wiedergegeben. Soweit es die Strukturen von 18, 19 und 20 anbetrifft, werden unsere Erwartungen in bezug auf die Strukturen der Metall-Cluster bestätigt. In 18 finden wir eine T-förmige Anordnung der Metallatome (es handelt sich hierbei um die sogenannte „mer“-Struktur (von meridional) im Unterschied zur ebenfalls möglichen „fac“-Struktur (von facial)) mit dem Chrom-Atom in der Mitte, in 19 umgeben tetraedrisch vier Zinn-Atome das zentrale Nickel und in 20 befinden sich fünf Zinn-Atome trigonalbipyramidal um das Rhodium. Die beiden unterschiedlichen Strukturen der aus vier Metall-Atomen bestehenden Cluster 21 und 22 haben elektronische Gründe (formal befin-

Abb. 11: Eine Raute aus vier Metall-Atomen in der Verbindung 21 (vergl. Legende von Abbildung 3).

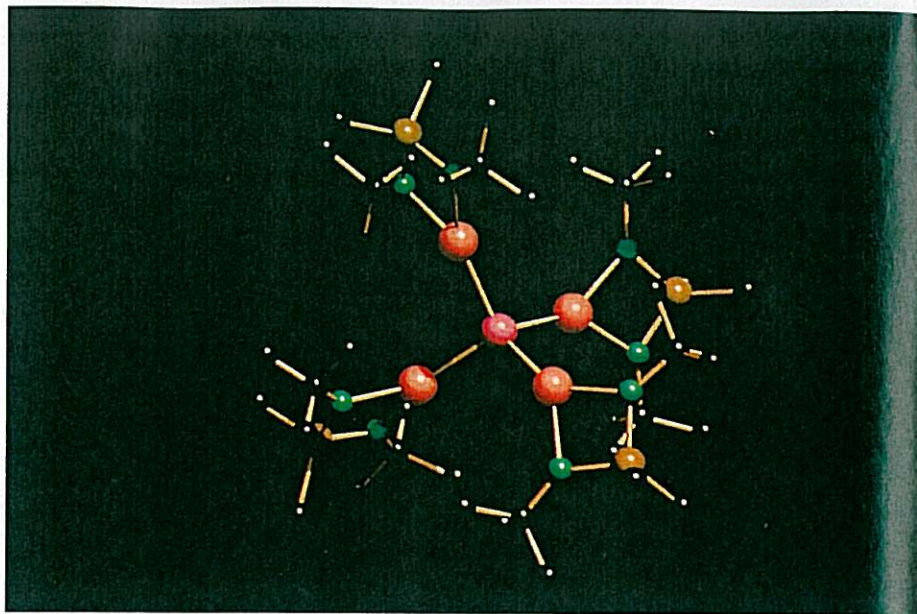


Abb. 9: Ein Metall-Cluster (Molekül 19) mit 5 Metall-Atomen in tetraedrischer Anordnung um das zentrale Nickel-Atom (vergl. Legende von Abbildung 3).

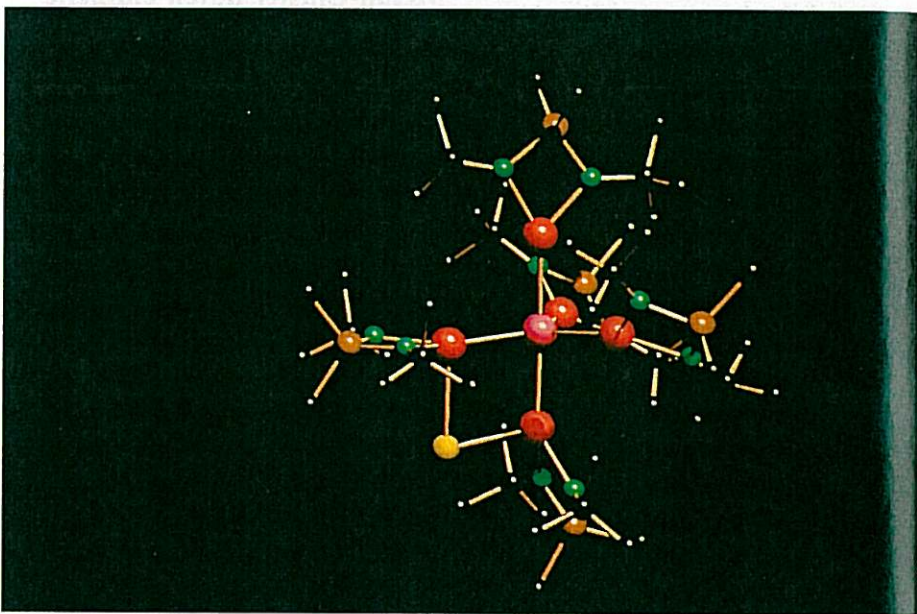
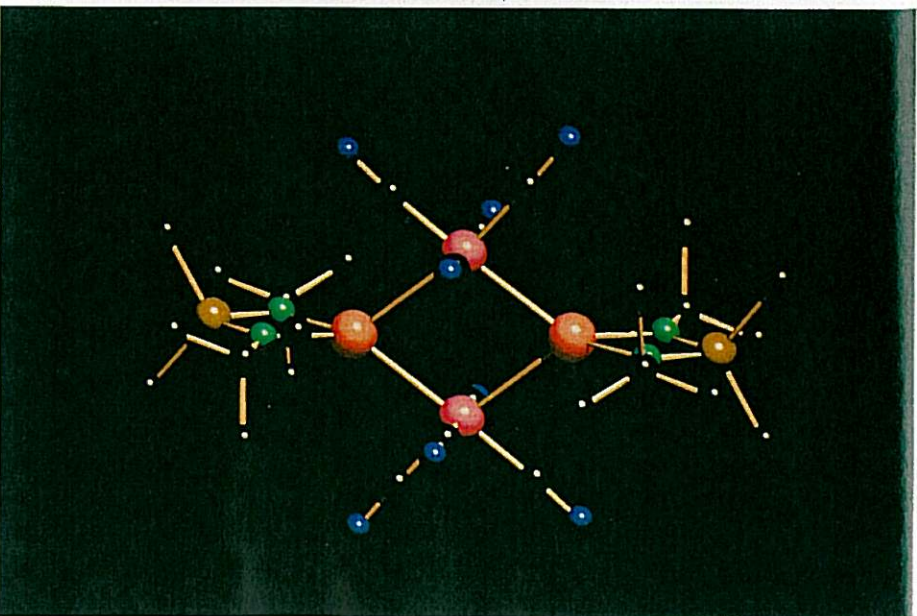


Abb. 10: Molekül 20 mit 6 untereinander verbundenen Metall-Atomen. Der zentrale Cluster hat eine trigonal bipyramidale Struktur mit dem Rhodium in der Mitte der Koordinationsfigur. Das Chlor-Atom wird von zwei Zinn-Atomen „in die Zange genommen“ (vergl. Legende von Abbildung 3).



A
 d
 p
 je
 W
 er
 gr
 ei
 gr
 B
 d
 h
 M
 (C
 (C
 E
 M
 W
 le
 B
 sc
 zu
 si
 d
 tr
 cy
 ze
 F
 E
 d
 n
 bi
 xe
 st
 ur
 tu
 ur
 M
 E
 j
 ne

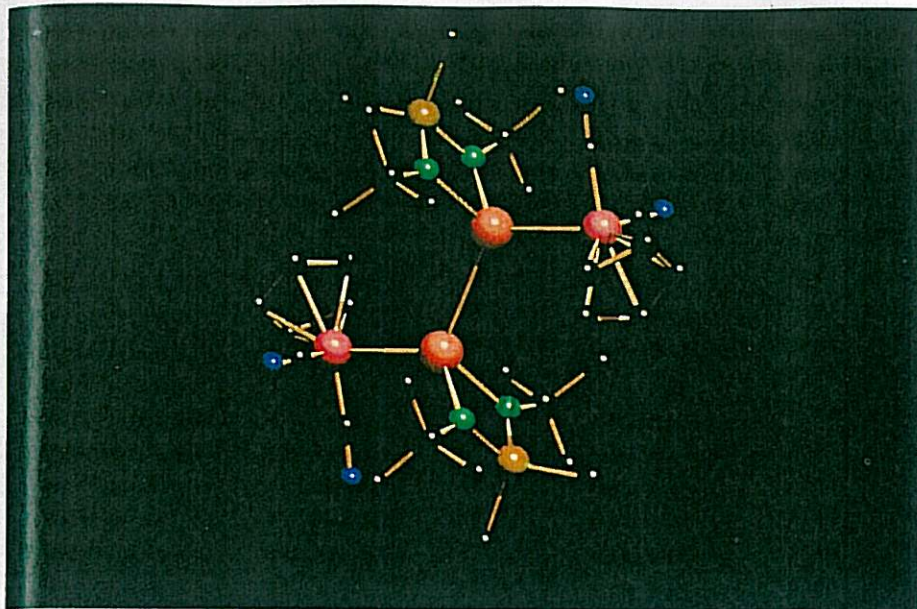


Abb. 12: Wie Verbindung 21 in Abbildung 11 besitzt das Molekül 22 4 Metall-Atome. Die Verknüpfung dieser Atome erfolgt jedoch eindimensional (vergl. Legende von Abbildung 3).

det sich an jedem Mangan-Atom ein ungepaartes Elektron, während die Eisen-Atome jeweils Edelgaskonfiguration erreichen). Wir ersehen aus diesem Beispiel, daß – wie erwartet – spezifische Elektronenverteilungen die Strukturen der Metall-Cluster beeinflussen müssen. Dies ist im übrigen bei größeren Clustern von untergeordneter Bedeutung. Neben dem Metall-Cluster 18, der neben dem Chrom drei Zinn-Atome enthält, lassen sich auch die aus drei bzw. zwei Metall-Atomen bestehenden Cluster $(\text{CO})_4\text{Cr}[\text{Sn}(\text{tBu})_2\text{SiMe}_2]_2$ (23) und $(\text{CO})_5\text{Cr}[\text{Sn}(\text{tBu})_2\text{SiMe}_2]$ (24) isolieren.

Eindimensionale Metallanordnungen

Wir haben bisher zwei Prinzipien kennengelernt, mit denen man relativ einfach kleine Baueinheiten aufbauen kann, die ausschließlich über Metall-Metall-Bindungen zusammengehalten werden. Im ersten Fall sind wir von einem Molekül ausgegangen, das mehrere Metall-Atome mit hoher Elektronendichte enthält (würfelförmiger Polycyclus 6), und haben daran einfache metallzentrierte Einheiten geknüpft. Im zweiten Fall haben wir an einer metallzentrierten Einheit mehrere Nichtmetall-Liganden durch Metallacyklen (1) ersetzt. Es liegt nahe, beide Prinzipien miteinander zu kombinieren, um dadurch zu größeren komplexeren Gebilden zu gelangen. Im folgenden stellen wir Verbindungen vor, bei denen es uns gelungen ist, durch wechselnde Verkettungen von metallzentrierten Molekülen und Metallapolycyclen, eindimensionale Metallanordnungen zu erhalten.

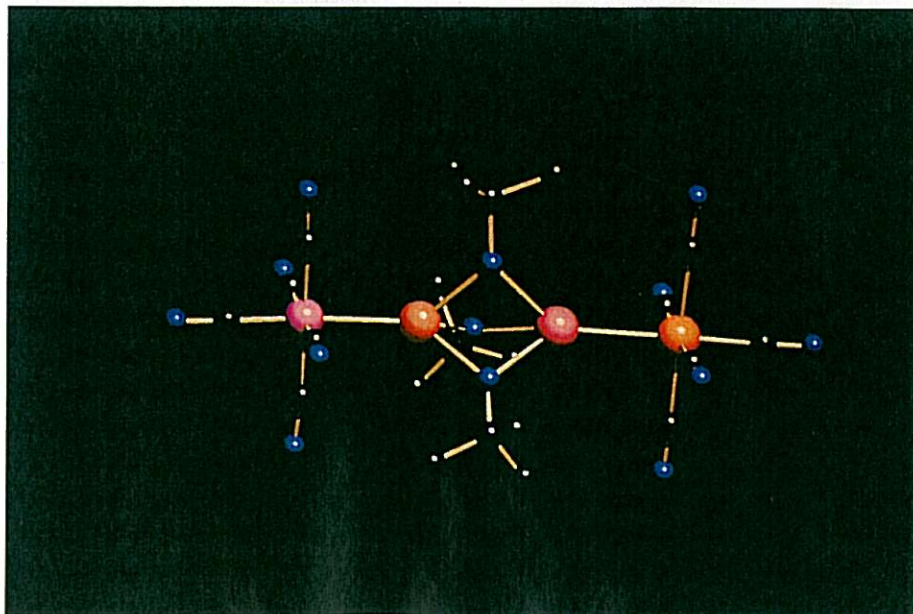
Ein wichtiges Ausgangsmolekül zu diesen neuen Verbindungen ist u. a. $(\text{tBuO})_3\text{SnIn}$

(25), ein leichteres Homologes zu 10. Diese Verbindung besitzt eine denkbar einfache Struktur: die beiden Metall-Atome Sn und In sind über drei Sauerstoff-Atome „aneinandergeklammert“, so daß eine trigonale Bipyramide entsteht. In dieser Bipyramide bilden die Sauerstoff-Atome ein äquatoriales gleichseitiges Dreieck, das senkrecht zu den beiden axial ausgerichteten Metall-Atomen liegt. Die an den Sauerstoff-Atomen befindlichen tert-Butyl-Liganden liegen mit ihren Schwerpunkten in der O_3 -Ebene, sind ineinander verzahnt und geben mit den voluminösen Methylgruppen dem Molekül ein „scheibenförmiges“ Aussehen. Blickt man entlang der dreizähligen Achse auf das Molekül, so bietet sich immer das gleiche Bild, unabhängig davon, ob man auf das Indium-

Atom schaut oder auf das Zinn-Atom. Beide Metall-Atome befinden sich an der Spitze trigonaler Pyramiden und ragen damit etwas aus dem scheibenförmigen Gebilde heraus. Die Situation ist ähnlich wie die in einem Janus-Kopf, bei dem die beiden Gesichtshälften in entgegengesetzte Richtung blicken. Zählt man die Außenelektronen an beiden Metall-Atomen ab, so folgt, daß an jedem Metall-Atom (außer drei bindenden Elektronenpaaren) ein einsames Elektronenpaar verbleibt, und damit diese Elemente zur Bindung an andere Metall-Atome geeignet sein sollten. Dies ist nun in der Tat der Fall, wie eine Fülle von neuen Verbindungen belegen, die ausgehend von Janus-Kopf-Molekülen aufgebaut werden können¹⁸⁾.

In den Abbildungen 13, 14 und 15 sind beispielhaft Moleküle abgebildet, die dadurch entstanden sind, daß an die Metall-Atome von „Janus-Kopf-Molekülen“ wie 25 sich Metallcarbonyl-Einheiten über eine Metall-Metall-Bindung angelagert haben. Die Verbindungen 26 $[(\text{CO})_5\text{CrSn}(\text{OtBu})_3\text{In}(\text{CO})_5\text{Mo}(\text{CO})_5]$ enthält somit 4 unterschiedliche Metallatome (Cr, In, Sn, Mo) in linearer Anordnung. Bei der Verbindung $[\text{Ge}(\text{OtBu})_3\text{InCr}(\text{CO})_4\text{In}(\text{OtBu})_3\text{Ge}]$ (27) u. b. $[\text{Tl}(\text{OtBu})_3\text{SnMo}(\text{CO})_4\text{Sn}(\text{OtBu})_3\text{Tl}]$ (28) sind es gar 5 Metall-Atome in eindimensionaler Ausrichtung, wobei diesmal das im Zentrum befindliche Übergangselement Cr bzw. Mo gleich zwei Bindungen zum Indium und zum Zinn betätigt. Wie aus den chemischen Formeln zu ersehen, haben wir bei der Reaktion des Metallcarbonyls anstatt des „Janus-Kopf-Moleküls“ 25 die homologen und strukturell ähnlichen Moleküle $\text{Ge}(\text{OtBu})_3\text{In}$ (29) bzw. $\text{Sn}(\text{OtBu})_3\text{Tl}$ (30) verwendet. Aus Abbildung 14 geht hervor, daß die Metallkette in 27 am mittleren Übergangsmetall abgelenkt ist, während sie bei 28 linear ist. Die längste Metallkette, die wir bisher in kristalliner Form isolieren konn-

Abb. 13: Die eindimensionale Anordnung der Metall-Atome in Verbindung 26 (vergl. Legende von Abbildung 3).



ten, und von der eine Strukturbestimmung existiert, ist die Verbindung $[(CO)_5CrSn(OtBu)_3In-Mo(CO)_4In(OtBu)_3SnCr(CO)_5]$ (31). Sie enthält insgesamt 7 eindimensionale verknüpfte Metall-Atome, die über 4 direkte Metall-Metall-Bindungen und zwei dreifache Sauerstoffbrücken zusammengehalten werden. Es liegt auf der Hand, daß nach diesem Synthese-Prinzip noch längere Metallketten aufgebaut werden können, so daß man sogar zu eindimensionalen Polymeren kommen kann. Die so gewonnenen Verbindungen besitzen im Inneren eine Metall-Seele, um die eine Nichtmetall-Haut gezogen ist, ähnlich einem Kupferdraht, um den eine Isolierung geschlungen ist (um ein makroskopisches Beispiel zu gebrauchen). Die Analogie bezieht sich jedoch nicht auf Eigenschaften wie z. B. elektrische Leitfähigkeit. Unser molekulares Polymer ist zunächst ein Nichtleiter: diese wird sofort verständlich, wenn man sich vor Augen hält, daß alle Außenelektronen der Metalle in Bindungen involviert sind. Will man in dem Ensemble freie Elektronen erzeugen, so muß man entweder Elektronen in das System hineinstecken (der Chemiker spricht von einer Reduktion des Materials) oder sie dem System entziehen (Chemischer Fachausdruck: Oxidation). An derartigen Zielsetzungen arbeiten wir gerade. Neben den hier vorgestellten Oligomeren bzw. Polymeren mit eindimensionaler Metallverteilung, gibt es noch andere ähnliche Systeme, die wir ebenso in den letzten Jahren neu dargestellt und untersucht haben^{11, 15)}.

Schlußbetrachtung

In der vorliegenden Abhandlung konnten exemplarisch natürlich nur einige wenige Gesichtspunkte angesprochen werden. Die Bedeutung der hier vorgestellten Metall-Cluster und der metallreichen Moleküle geht über die Grundlagenforschung weit hinaus: als Katalysatoren, als Dispersionsbestandteile, als Bestandteile von Kompositen (neue Werkstoffe mit ungewöhnlichen Eigenschaften) und in der Mikroelektronik scheinen diese Substanzen geeignet zu sein. Andere Anwendungen sind vorstellbar, und werden im Augenblick angedacht und erprobt: eines der neuen Schlagwörter heißt „quantum dots“¹⁹⁾.

Herrn Dr. V. Huch danke ich für die Assistenz bei der Erstellung der graphischen Vorlagen, die mit Hilfe des Programms SCHAKAL²⁰⁾ erstellt wurden.

Anmerkungen und Literaturhinweise

1. M. VEITH, Saarbrücker Universitätsreden Nr. 33, 1991.
2. Aus prinzipiellen Gründen gibt es zwei unterschiedliche Packungsformen, die „hexagonal dichteste“ und die „kubisch dichteste“. Sie unterscheiden sich voneinander in der Abfolge der Schichten bzw. in der

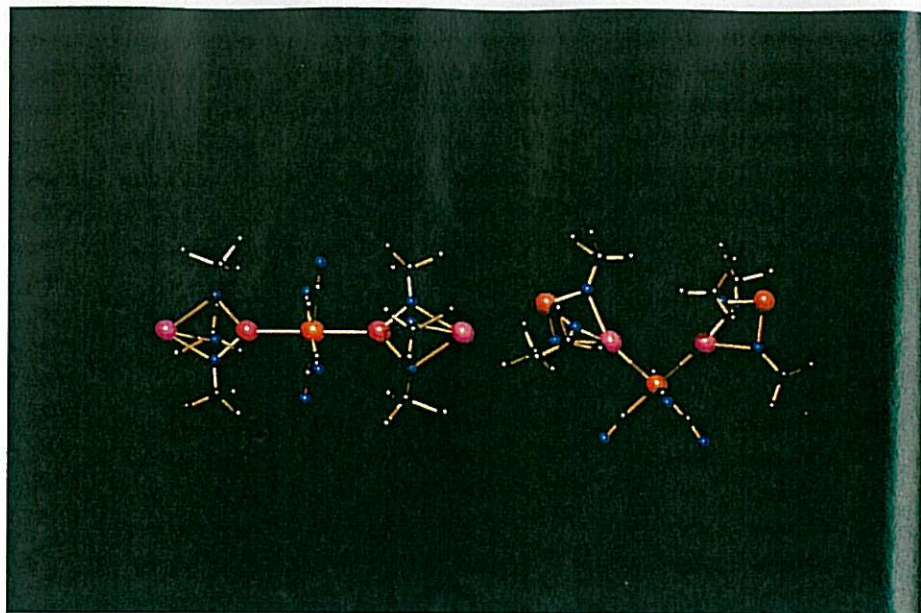


Abb. 14: Die beiden unterschiedlichen Strukturen der eindimensionalen Metall-Anordnungen in den beiden Verbindungen 27 und 28 (vergl. Legende von Abbildung 3).

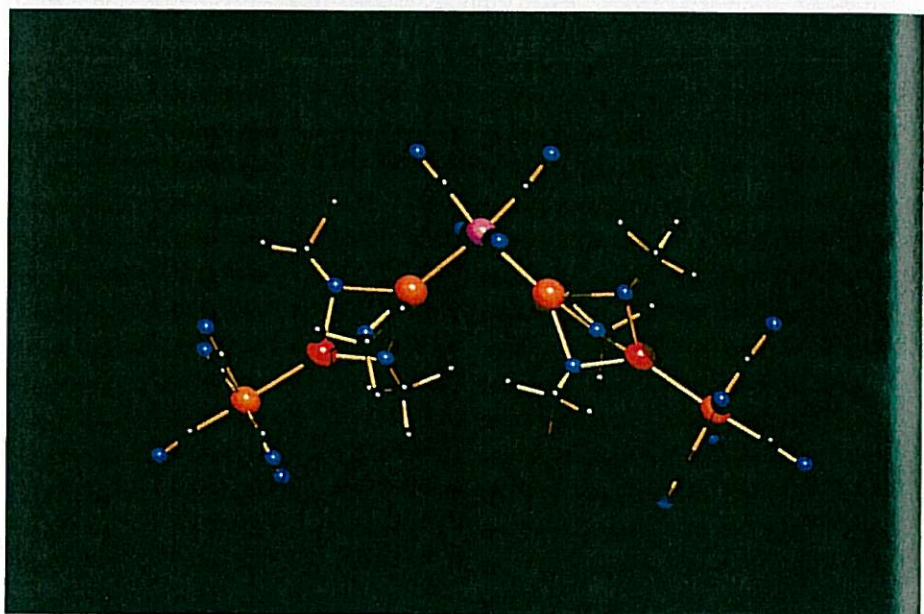


Abb. 15: Struktur der Verbindung 31, die 7 Metall-Atome enthält, wovon 4 unterschiedlich sind (vergl. Legende von Abbildung 3).

Symmetrie des Kristallgitters, besitzen jedoch gleiche Koordinationszahlen und gleiche Dichten.

3. G. SCHMIDT, B. MORUN und J.-O. MALM, *Angew. Chem.* 101 (1989) 772.
4. D. FENSKE, J. OLMER, J. HACHGENEJ und K. MERZWEILER, *Angew. Chem.* 100 (1988) 1300.
5. a) K. KROGMANN, *Angew. Chem.* 81 (1969) 10; b) J. M. WILLIAMS, *Adv. Inorg. Radiochem.* 26 (1983) 235.
6. R. SIEPMANN, H. G. v. SCHNERING und H. SCHÄFER, *Angew. Chem.* 79 (1967) 650.
7. a) A. SIMON, *Chemie in unserer Zeit* 10 (1976) 1; b) A. SIMON, *Angew. Chem.* 93 (1981) 23.
8. a) H. VAHRENKAMP, *Phil. Trans. R. Soc. London A* 308 (1982) 17; b) H. VAHRENKAMP, *Adv. Organomet. Chem.* 22 (1983) 169.
9. a) A. F. HOLLEMANN und E. WIBERG, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, W. de Gruyter Verlag, Berlin, 1985; b) A. F. COTTON und C. WILKINSON, *Anorganische Chemie*, Verlag Chemie, Weinheim, 1982.

10. M. VEITH und O. RECKTENWALD, *Top. Curr. Chem.* 104 (1982) 1.
11. M. VEITH, *Angew. Chem.* 99 (1987) 1.
12. a) M. VEITH, *Comm. Inorg. Chem.* 4 (1985) 179; b) M. VEITH und R. BECKER, unveröffentlichte Ergebnisse.
13. M. VEITH, *Phosph., Sulf. and Silicon* 41 (1989) 195.
14. M. VEITH und F. GROSS, unveröffentlichte Ergebnisse.
15. M. VEITH, *Chem. Rev.* 90 (1990) 3.
16. W. PETZ, *Chem. Rev.* 86 (1986) 1019.
17. a) M. VEITH, L. STAHL und V. HUCH, *J. Chem. Soc., Chem. Commun* 1990, 359. b) M. VEITH und L. STAHL, Veröffentlichung in Vorbereitung.
18. a) M. VEITH und K. KUNZE, Universität des Saarlandes, unveröffentlichte Ergebnisse. b) M. VEITH und K. KUNZE, *Angew. Chem.* 103 (1991) 92.
19. G. SCHMID, „Large Clusters and Colloids – Metals in the embryonic State“, *Chem. Rev.*, im Druck.
20. E. KELLER, Programm SCHAKAL, Universität Freiburg.