

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

**Zur Chemie von Aren-Ruthenium-Komplexen
in wäßriger Lösung**

Thèse présentée à la Faculté des Sciences par

Götz Meister

Chimiste diplômé de la

Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg

pour l'obtention du grade

de Docteur ès Sciences

Institut de Chimie de
l'Université de Neuchâtel

Juin 1994

IMPRIMATUR POUR LA THÈSE

Zur Chemie von Aren-Ruthenium-Komplexen in
wässriger Lösung

de Monsieur Götz Meister

UNIVERSITÉ DE NEUCHÂTEL

FACULTÉ DES SCIENCES

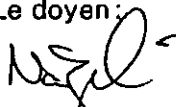
Le Faculté des sciences de l'Université de Neuchâtel
sur le rapport des membres du jury,

MM. les professeurs G. Süss-Fink, K. Bernauer
et U. Koelle (Aachen)

autorise l'impression de la présente thèse.

Neuchâtel, le 26 août 1994

Le doyen:



H.-H. Nägeli

Die Experimentaluntersuchungen zur vorliegenden Arbeit wurden unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Georg Süss-Fink in der Zeit von Oktober 1990 bis Mai 1994 am Laboratoire de chimie des organométalliques et de catalyse homogène de l'Université de Neuchâtel durchgeführt.

Herrn Prof. Dr. Georg Süss-Fink

danke ich für die umfassend gewährte Freiheit bei der Bearbeitung des Forschungsthemas und seine aufmerksame und geduldige persönliche Betreuung.

Prof. Dr. Ulrich Koelle und Prof. Dr. Klaus Bemauer danke ich für die freundliche Übernahme der Begutachtung dieser Arbeit und ihre Mitarbeit in der Prüfungskommission, Herrn Prof. Dr. Koelle darüber hinaus für die freundliche Überlassung eines noch unveröffentlichten Manuskripts.

Frau Prof. Dr. Helen Stoeckli-Evans und Herrn Dipl.-Chem. Gerd Rheinwald bin ich zu tiefem Dank verpflichtet für die Anfertigung der Einkristall-Röntgen-Strukturanalysen.

Herrn Dr. Ulf Bodensieck gebührt Dank für experimentelle Hilfe und fruchtbare Diskussionen, ebenso den Laboranten-Lehrlingen Patrick Rollier, Didier Robert und Cécile Bolle für ihre fleißige Mitarbeit im Labor.

Zuletzt danke ich sehr herzlich dem Département de l'instruction publique de la République et Canton de Neuchâtel, das durch meine Anstellung als Assistent die Anfertigung der vorliegenden Arbeit ermöglichte, und dem Schweizer Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung für die Mitfinanzierung dieser Arbeit.

Unseren Eltern in Dankbarkeit gewidmet

Verwendete Abkürzungen

CD	Cyclodextrin
cod	Cycloocta-1,8-dien
c.t.	catalytic turnover
c.t.r.	catalytic turnover rate (Katalysegeschwindigkeit) $[\text{mol}_{\text{Produkt}} \cdot \text{mol}_{\text{Ru}}^{-1} \cdot \text{h}^{-1}]$
DSS	2,2-Dimethyl-2-silapentan-5-sulfonsäure Natriumsalz
Et	Ethyl
M	molare Masse $[\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$
Me	Methyl
nbd	Norbomadien
NHE	Standard-Wasserstoff-Elektrode
ⁱ Pr	Isopropyl
RT	Raumtemperatur

Inhaltsverzeichnis

Einleitung	1
Allgemeiner Teil	
1. Überblick über metallorganische Chemie in wässriger Lösung	2
1.1. Metallorganische Aqua-Komplexe	2
1.2. Aufbau metallorganischer Cluster in wässriger Lösung	11
2. Überblick über Wasserstoff-Aktivierungsreaktionen an Organoruthenium-Verbindungen	16
2.1. Oxidative Addition von molekularem Wasserstoff an Rutheniumorganyle	16
2.2. Heterolytische Spaltung von molekularem Wasserstoff an Rutheniumorganylen: Aren-Ruthenium-Komplexe mit Hydrido-Liganden	18
3. Aufbau von mehrkernigen Aren-Ruthenium-Komplexen durch Wasserstoffaktivierung in wässriger Lösung	21
3.1. Aufbau vierkerniger kationischer Komplexe	21
3.1.1. Synthese und Charakterisierung der Aren-Ruthenium-Cluster $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-Aren})_4\text{H}_4]^{2+}$ und $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-Aren})_4\text{H}_6]^{2+}$ (Aren = Benzen, <i>p</i> -Cymen)	21
3.1.2. Die Fesikörperstrukturen von $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_4]\text{Cl}_2$ und $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_6]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	29
3.2. Aufbau dreikerniger kationischer Komplexe	33
3.2.1. Synthese und Charakterisierung des Benzen-Ruthenium-Clusters $[\text{Ru}_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-Cl})]^+$	33

3.2.2. Die Festkörperstruktur von $[\text{Ru}_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_3(\mu_3\text{-O})\text{-}(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-Cl})](\text{ClO}_4)$	34
3.2.3. Synthese und Charakterisierung der Cluster $[\text{Ru}_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)_3\text{-}(\mu_3\text{-Cl})\text{H}_3]^{2+}$ und $[\text{Ru}_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)_3(\mu_3\text{-O})\text{H}_3]^+$	35
3.2.4. Die Festkörperstruktur von $[\text{Ru}_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)_3(\mu_3\text{-O})\text{H}_3]\text{-}(\text{BF}_4)\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	37
3.3. Aufbau zweikerniger kationischer Komplexe	39
3.3.1. Synthese und Charakterisierung der hydridischen Zweikernkomplexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-X})(\mu_2\text{-O}_2\text{CR})]^+$ ($\text{X} = \text{OH}, \text{Cl}$)	39
3.3.2. Versuche zur Synthese hydridischer Zweikernkomplexe mit N-Donor-Liganden. Isolierung und Charakterisierung des Pyrazolkomplexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_3](\text{PF}_6)_2$	43
3.4. Aufbau gemischtmetallischer Ruthenium-Rhodium-Zweikernkomplexe	44
3.4.1. Synthese und Charakterisierung der hydridischen Zweikernkomplexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-OH})(\mu_2\text{-O}_2\text{CR})\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]^+$	44
3.4.2. Synthese und Charakterisierung der hydridischen Zweikernkomplexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu_2\text{-H})_2\{\mu_2\text{-O}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{R}\}\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]^+$	49
3.4.3. Die Festkörperstruktur von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu_2\text{-H})_2\{\mu_2\text{-}(\text{L})\text{-}(\text{+})\text{-O}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5\}\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)](\text{ClO}_4)$	53
4. Intercalation kationischer Benzen-Ruthenium-Komplexe in Hectorit	57
4.1 Struktur und Eigenschaften des Schichtsilicates Hectorit	57
4.2. Kationenaustausch von $\text{Na}^+(\text{aq})$ -Hectorit mit Benzen-Ruthenium-Komplexen	59
4.3. Katalytische Hydrierung von Benzen mit rutheniumhaltigen Hectoriten	60

5.	Einlagerung von Aren-Ruthenium-Komplexen in Cyclodextrine	66
5.1.	Warum bilden Cyclodextrine Einlagerungsverbindungen ?	66
5.2.	Einlagerungsverbindungen mit Sandwichkomplexen des Rutheniums	68
5.3.	Einlagerungsverbindungen mit Halbsandwichkomplexen des Rutheniums	74

Experimenteller Teil

1.	Allgemeines	79
1.1.	Arbeitstechnik	79
1.2.	Ausgangsmaterialien	80
1.3.	Physikalisch-chemische Messungen	81
2.	Darstellung der vierkernigen Aren-Ruthenium-Cluster	82
3.	Darstellung der dreikernigen Aren-Ruthenium-Cluster	84
4.	Darstellung der zweikernigen Aren-Ruthenium-Komplexe	85
5.	Synthese der gemischtmetallischen Ruthenium-Rhodium-Zweikernkomplexe	87
6.	Synthese des einkernigen Komplexes $[\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_3]^{2+}$ (8)	90
7.	Katalytische Hydrierungen	91
7.1.	Katalytische Hydrierung von Fumarsäure mit $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_6]\text{Cl}_2$	91
7.2.	Katalytische Hydrierung von Benzen mit rutheniummodifizierten Hectoriten	91
8.	Darstellung der Einlagerungsverbindungen von Aren-Ruthenium-Komplexen mit Cyclodextrinen	92
8.1.	Synthese der Sandwichkomplexe $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{COCH}_3)](\text{PF}_6)$ und $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)\text{Ru}(\eta^6\text{-C}_{10}\text{H}_7\text{COCH}_3)](\text{PF}_6)$	92

§.2. Synthese der Einlagerungsverbindungen [(η^6 -Aren)Ru(η^5 -C ₅ H ₅)](PF ₆)·2 CD	93
§.3. Synthese der Einlagerungsverbindungen mit Halbsandwich-Komplexen des Rutheniums	93
9. Kristallographische Angaben zu den durchgeführten Röntgen- Strukturanalysen	94
Zusammenfassung	101
Résumé	110
Summary	119
Literaturverzeichnis	128

Einleitung

Die klassische Koordinationschemie ist im wesentlichen Chemie in wäßriger Lösung. Im Gegensatz dazu findet metallorganische Chemie im allgemeinen in organischen Lösungsmitteln statt. Diese Lösungsmittel müssen wegen der Hydrolyseempfindlichkeit vieler metallorganischer Verbindungen vor Gebrauch sorgfältig getrocknet werden, so daß der rigorose Ausschluß von Wasser zu einem allgemeinen Merkmal metallorganischer Arbeitstechnik geworden ist. Im verbleibenden Niemandsland zwischen "nasser" Koordinationschemie und "trockener" metallorganischer Chemie sind nur einige wenige Metallkomplexe angesiedelt, die gleichzeitig Wasser- und Kohlenwasserstoff-Moleküle als Liganden tragen und damit strukturelle Merkmale der klassischen WERNER-Komplexe mit denen metallorganischer Moleküle in sich vereinigen.

Die Chemie metallorganischer Aqua-Komplexe wie insgesamt die Chemie wasserlöslicher metallorganischer Komplexe wird zunehmend zum Gegenstand der Grundlagen- und der angewandten Forschung.^{1,2,3} Ein maßgeblicher Gesichtspunkt ist dabei der mögliche katalytische Einsatz solcher Verbindungen in wäßriger Lösung oder in Mehrphasensystemen im Hinblick auf den sich verstärkenden Trend des Ersatzes organischer Lösungsmittel durch Wasser als billige und umweltfreundliche Alternative.

Geeignete molekulare Bausteine für den Aufbau metallorganischer Spezies in wäßriger Lösung sind (η^6 -Aren)ruthenium(II)-Halbsandwich-Einheiten, und zwar auf Grund ihrer Hydrolysestabilität und leichten präparativen Verfügbarkeit.

Es war das Ziel der vorliegenden Arbeit, einen Beitrag zur Chemie des Halbsandwich-Fragments (η^6 -Aren)ruthenium(II) in wäßriger Lösung zu leisten. Dazu sollte die Reaktivität der bekannten Chloro- und Aqua-Komplexe in Wasser, insbesondere gegenüber Wasserstoff, untersucht werden. Darüber hinaus sollten ihre Fähigkeit zur Bildung von Einlagerungsverbindungen mit Cyclodextrinen und ihr katalytisches Potential in wäßriger Lösung ausgelotet werden.

1. Überblick über metallorganische Chemie in wässriger Lösung

1.1. Metallorganische Aqua-Komplexe

Ausgehend von PEARSONS Konzept harter und weicher Säuren und Basen⁴ gilt die Regel, wonach die weichen Übergangsmetallionen bevorzugt weiche Liganden binden, und harte Übergangsmetallionen dementsprechend Liganden mit hartem Charakter bevorzugen. Eine Ausnahme von dieser Regel stellen Metallkomplexe dar, die *sowohl* Wasser- als auch Kohlenwasserstoff-Moleküle enthalten. Diese Kombination von Liganden mit ausgeprägt harten (Wasser) und weichen (Kohlenwasserstoffe) Donoreigenschaften führt nur dann zu stabilen molekularen Gebilden, wenn das metallische Koordinationszentrum selbst keinen markanten harten oder weichen Charakter besitzt. Diese grundlegende Bedingung schränkt den Kreis der in Frage kommenden Metalle von vornherein ein - derzeit sind nur von einem knappen Dutzend Übergangsmetallen stabile metallorganische Aqua-Komplexe bekannt.

Als der vermutlich erste Komplex dieses Typs wurde 1954 von G. WILKINSON *et al.* das zweikernige Kation $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}_2(\text{H}_2\text{O})_2\text{O}]^{2+}$ synthetisiert und als Dibromid isoliert.⁵ Allerdings wurde es zunächst als $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Ti}(\text{OH})\text{Br}]\cdot\text{H}_2\text{O}$ angesprochen und erst 24 Jahre später durch eine Röntgen-Strukturanalyse des Dithionats in seiner wahren Struktur aufgeklärt.⁶ Abgesehen von diesen frühen Arbeiten nahm die Forschung auf diesem Gebiet erst zu Beginn der achtziger Jahre einen bedeutenden Aufschwung und wurde seitdem kontinuierlich weiterentwickelt.⁷ Der folgende Abschnitt gibt einen kurzen Überblick über die zur Zeit bekannten stabilen metallorganischen Aqua-Komplexe. Dabei liegt der Schwerpunkt auf den zahlreichen rutheniumorganischen Verbindungen. Insbesondere das Dikation $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ wird - entsprechend seiner Bedeutung für die vorliegende Arbeit - einer detaillierten Betrachtung unterzogen.

Die in Abb. 1 gezeigten Grundtypen metallorganischer Aqua-Komplexe lassen sich in drei Hauptgruppen einteilen: (a) Aqua-Komplexe mit den cyclischen π -Perimetern C_nR_n , (b) Aqua(olefin)-Komplexe und (c) Aqua(carbonyl)-Komplexe.

(a) Die mit Abstand größte und am besten untersuchte Gruppe umfaßt Metallkomplexe, die neben Wasser die cyclischen Perimeter C_nH_n und davon abgeleitete Derivate als Liganden tragen. Entsprechend ihrer Stellung im Periodensystem bilden die Kationen der 8., 9. und 10. Gruppe mit Benzen, Cyclopentadienid bzw. Cyclobutadienid isoelektronische 12-Elektronen-Fragmente, in denen die Metalle durch Koordinierung von drei Wassermolekülen eine Edelgas-Konfiguration ihrer Elektronenhülle erreichen.

Die zweiwertigen Metalle Ruthenium und Osmium bilden die stabilen Komplexe $[(\eta^6-C_6H_6)M(H_2O)_3]^{2+}$. Nachdem deren Existenz mehrmals spektroskopisch nachgewiesen worden war,^{8,9,10} gelang die Kristallisation der entsprechenden Tosylate erstmals A. LUDI *et al.*¹¹ Für $M = Ru$ existiert eine Reihe von Derivaten, in denen der aromatische Ligand teilweise oder vollständig alkyliert ist. Im einzelnen wurden das *p*-Cymen-Derivat $[(\eta^6-p-Me-C_6H_4-^iPr)Ru(H_2O)_3]^{2+}$, das Mesitylen-Derivat $[(\eta^6-C_6H_3Me_3)Ru(H_2O)_3]^{2+}$ und das Hexamethylbenzen-Derivat $[(\eta^6-C_6Me_6)Ru(H_2O)_3]^{2+}$ beschrieben.¹² Anstelle des Benzens kann auch ein Heteroaromat am Metall koordiniert sein: Das Tetramethylthiophen-Derivat $[(\eta^5-C_4Me_4S)Ru(H_2O)_3]^{2+}$ wurde von T. B. RAUCHFUSS *et al.* isoliert und charakterisiert.¹³

Die Halbsandwicheinheit $(\eta^5-C_5Me_5)M$ findet sich in mehreren stabilen Aqua-Komplexen der dreiwertigen Metalle der 9. Gruppe im PSE, z.B. in $[(\eta^5-C_5Me_5)Co(H_2O)_3]^{2+}$ ¹⁴ und $[(\eta^5-C_5Me_5)Rh(H_2O)_3]^{2+}$.⁷ Darüber hinaus existiert das paramagnetische Kation $[(\eta^5-C_5Me_5)Cr(H_2O)_3]^{2+}$,¹⁵ ein anschauliches Beispiel für die ähnliche Komplexchemie von Metallionen mit d^3 - und d^6 -low-spin-Konfiguration.

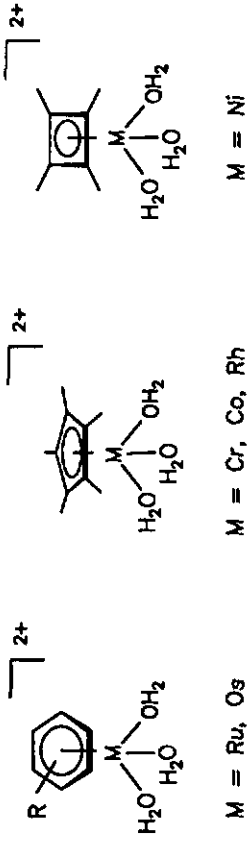


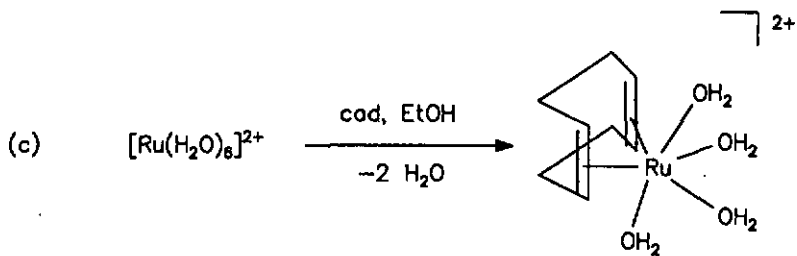
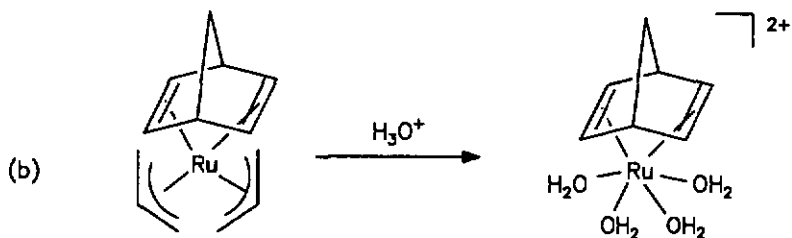
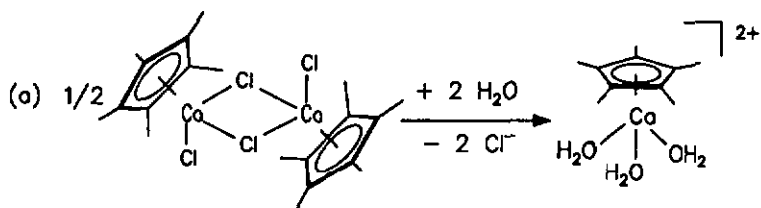
Abb. 1: Grundtypen metallorganischer Aquo-Komplexe

Nickel als Vertreter der 10. Gruppe im PSE bildet mit der für dieses Metall ungewöhnlichen Oxidationsstufe +IV den roten Komplex $[(\eta^4\text{-C}_4\text{Me}_4)\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ ⁷ und vervollständigt damit die Serie der metallorganischen Aqua-Komplexe der allgemeinen Formel $[(\eta^n\text{-C}_n\text{R}_n)\text{M}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$.

(b) Spezielle Aufmerksamkeit wird in jüngster Zeit Aqua-Komplexen mit *olefinischen* Liganden geschenkt. Bis auf eine Ausnahme⁷ handelt es sich dabei ausschließlich um Komplexe des Rutheniums in der Oxidationsstufe +II, was die besondere Eignung dieses Kations für die gleichzeitige Bindung harter und weicher Liganden unterstreicht. Eine Serie von Aqua(*monoolefin*)-Komplexen beschreiben R. H. GRUBBS *et al.* Als Liganden dienen ungesättigte Ether, Alkohole und Carbonsäuren, und es wird teilweise eine Chelatbildung unter Einbindung der sauerstofftragenden funktionellen Gruppen beobachtet.¹⁶ Eine solche Chelatbildung ist auch mit unfunktionalisierten Olefinen möglich, wenn mehrere Doppelbindungen im Molekül vorhanden sind. So wurden von U. KOELLE *et al.* die Komplexe $[(\text{cod})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ¹⁷ und $[(\text{nbd})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ⁷ dargestellt und als Tosylate isoliert.

(c) Nicht nur ungesättigte Kohlenwasserstoffe können den organischen Teil in den metallorganischen Aqua-Komplexen repräsentieren. Auch in Komplexen mit Kohlenmonoxid besteht eine Metall-Kohlenstoff-Bindung und damit gehört $[(\text{CO})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, der einzige bisher bekannte reine Aqua(carbonyl)-Komplex,¹⁸ zum hier diskutierten Verbindungstyp. Eine Kombination zweier Grundtypen metallorganischer Aqua-Komplexe stellt das Kation $[(\text{cod})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{CO})]^{2+}$ dar, das durch Reaktion von $[(\text{cod})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ mit CO zugänglich ist¹⁷ und zwei verschiedene Arten von Metall-Kohlenstoff-Bindungen neben der reinen Sauerstoff-Metall-Donor-Bindung des Wassers aufweist.

Bei der Darstellung metallorganischer Aqua-Komplexe werden drei verschiedene Wege beschritten (Schema 1):

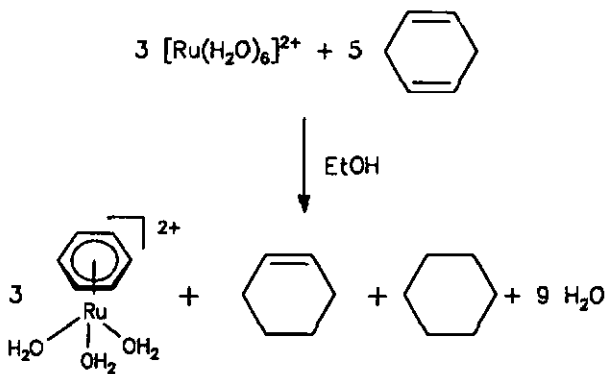
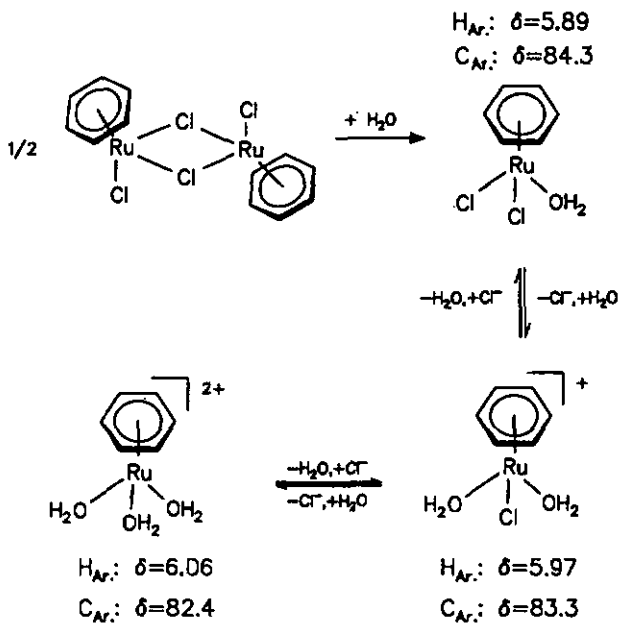


Schema 1: Synthesepinzipien für metallorganische Aqua-Komplexe

- (a) Austausch von Chloro-Liganden in metallorganischen Komplexen gegen Wasser, z.B. bei der Synthese von $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+ 14}$
- (b) saure Hydrolyse organischer Liganden unter Erhalt eines säurestabilen metallorganischen Fragments, z.B. bei der Synthese von $[(\text{nbd})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+ 7}$
- (c) Reaktion eines reinen Aqua-Komplexes mit einem organischen Liganden oder einem geeigneten Vorläufermolekül (z.B. bei der Synthese von $[(\text{cod})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$).¹⁷

Die Methoden (a) und (c) sind auch zur Synthese des von uns verwendeten Triaqua(benzen)ruthenium(II)-Kations einsetzbar: Bei Methode (a) wird von dem zweikernigen Chloro-Komplex $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$ ¹⁹ ausgegangen, der in Wasser die Chloro-Liganden teilweise austauscht. Entsprechend Schema 2 bilden sich drei einkernige Spezies, wobei sich alle drei in den von uns vermessenen NMR-Spektren des Hydrolysegemischs nachweisen ließen (im Gegensatz zu bereits durchgeführten Untersuchungen^{8,9}) und eine Zuordnung der Signale auf Grund des bekannten Spektrums von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ erfolgte.¹² Durch Zugabe der stöchiometrischen Menge eines Silbersalzes kann das im Reaktionsgemisch befindliche Chlorid als AgCl ausgefällt werden, und es bildet sich ausschließlich das Triaqua-Kation. Methode (c) geht aus vom Hexaquiruthenium(II)-Kation, das in Ethanol mit Cyclohexadien bei Raumtemperatur reagiert. Das eingesetzte Olefin unterliegt dabei einer Disproportionierung und wird nur teilweise zum Benzen dehydriert und komplexiert (vergl. Schema 2).¹¹

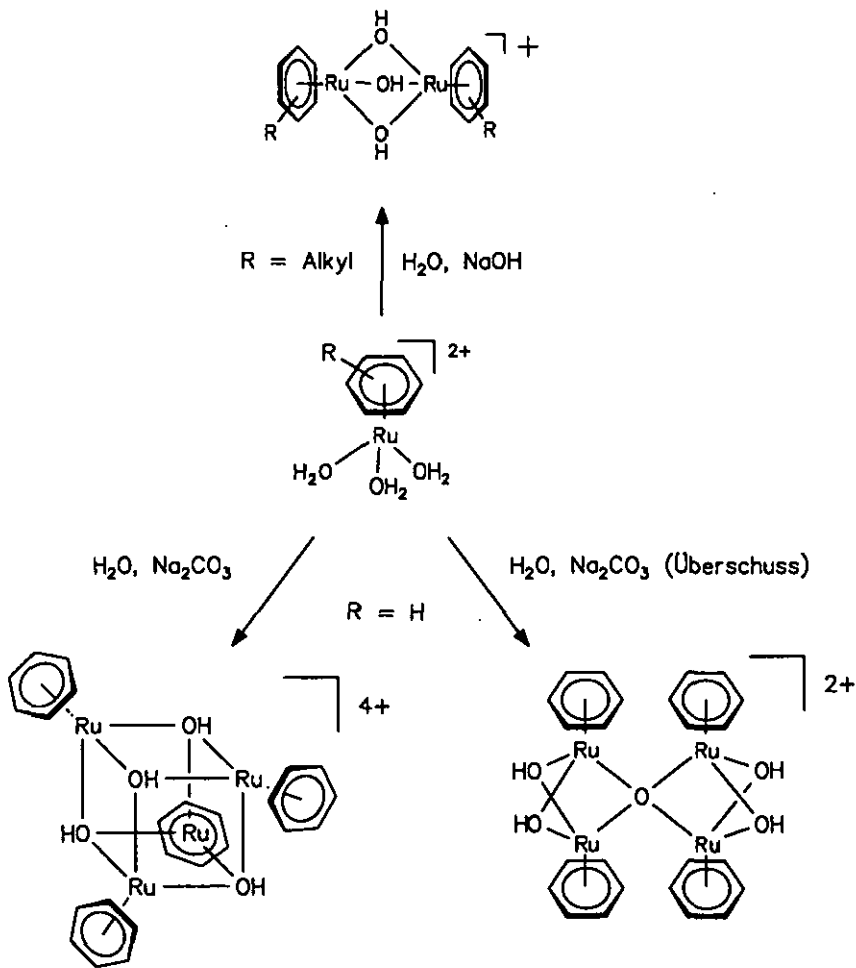
Ein Einkristall des nach Methode (a) dargestellten Sulfats von Triaqua(benzen)ruthenium(II) wurde durch A. LUDI *et al.* einer Röntgen-Strukturanalyse unterworfen.¹¹ Sie bestätigte die zu erwartende Klavierstuhl-Geometrie des Kations mit angenäherter C_3 -Symmetrie und gestaffelter Anordnung der Wassermoleküle zu den Kohlenstoffatomen im ebenen Benzenring. Die mittlere Bindungslänge Ru-O wurde zu 2.11 Å besömmt, die mittlere Bindungslänge Ru-C zu 2.14 Å. Dieselben Autoren



Schema 2: Zwei Darstellungsmöglichkeiten für
 Triaqua(benzen)ruthenium(II)
 (^1H -NMR-Daten: 10^{-2} M Dimer in $\text{D}_2\text{O}/\text{DSS}$)

ermittelten einen pK_S -Wert von 3.5(1) für die Deprotonierung des koordinierten Wassers, im Vergleich zu 2.4 für $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ und ca. 6-8 für $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$. Zusammen mit dem Ausbleiben eines Signals im Cyclovoltammogramm (bis zu 1 V gegen NHE, vgl. $E = 0.21$ V für $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+/3+}$) zeigen diese Ergebnisse, daß der Benzen-Ligand über eine π -Rückbindung erhebliche Elektronendichte vom Metallzentrum abzieht und damit eine erhöhte positive Ladung am Metall hervorruft: Das $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{II})$ -Fragment steht Ru(III) näher als Ru(II). Von besonderer Bedeutung für die Reaktivität von Triaqua(benzen)ruthenium(II) ist die Tatsache, daß der Austausch von Wasser-Liganden ($k^{298} = 11.5 \text{ s}^{-1}$) um drei Größenordnungen schneller erfolgt als im Hexa-aqua-ruthenium(II)-Kation ($k^{298} = 1.8 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$). Das ist Ausdruck des starken Trans-Einflusses, den der aromatische Ligand auf die koordinierten Wassermoleküle ausübt.¹¹

Die Reaktivität von Triaqua(benzen)ruthenium(II) ist bisher nur in Ansätzen untersucht worden. Eine wichtige Reaktion stellt die Abspaltung des Benzenrings dar, die bei Bestrahlung mit ultraviolettem Licht erfolgt.²⁰ Daneben werden in der Literatur vorwiegend Ligandenaustauschreaktionen beschrieben, bei denen die Wasser-Liganden gegen andere Zwei-Elektronen-Liganden wie Acetonitril, DMSO oder Dimethylsulfid ausgetauscht werden.^{12,21} Dabei bleibt der Grundtyp des Halbsandwichkomplexes bestehen, eine Ligandentransformation findet nicht statt. Daß mit dem $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{II})$ -Fragment jedoch auch der Aufbau mehrkerniger Spezies möglich ist, zeigt bereits das komplizierte Kondensationsverhalten von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ im basischen Milieu (Schema 3): Während die am Benzenring substituierten Derivate dreifach hydroxylüberbrückte zweikernige Komplexe bilden,²² entstehen aus dem unsubstituierten Grundkörper in Abhängigkeit von den Reaktionsbedingungen zwei verschiedene vierkernige Spezies.^{23,24}



Schema 3: Kondensationsverhalten von Triqua(aren)ruthenium(II)

1.2. Aufbau metallorganischer Cluster in wäßriger Lösung

Seit mehr als dreißig Jahren sind Übergangsmetallcluster Gegenstand intensiver Forschung, gleichermaßen aufgrund ihrer einzigartigen Strukturen, ihrer Eigenschaften und des ihnen innewohnenden katalytischen Potentials. Obwohl die Systematik in der Synthese von Clusterverbindungen noch nicht umfassend entwickelt ist, kann der rigorose Ausschluß von Wasser als allgemeines Merkmal üblicher Synthesemethoden für Übergangsmetallcluster betrachtet werden. Sorgfältig getrocknete Lösungsmittel werden eingesetzt, um einer möglichen Hydrolyse der Reaktionsprodukte entgegenzuwirken. Mit Blick auf die zunehmende Verfügbarkeit wasserlöslicher und wasserstabiler metallorganischer Spezies (siehe Abschnitt 1.1.) stellt sich die Frage nach Synthesemethoden für metallorganische Clusterverbindungen, die Wasser als Lösungsmittel verwenden. Ansätze dazu werden in der Literatur beschrieben. Der folgende Abschnitt gibt einen Überblick über bereits bekannte metallorganische Cluster, deren Aufbau in Wasser oder wäßrigen organischen Lösungsmitteln erfolgt. Dabei wird die Clusterdefinition von JOHNSON zugrundegelegt, nach der unter einem Cluster eine diskrete molekulare Einheit mit mindestens drei Metallatomen zu verstehen ist, in der direkte Metall-Metall-Bindungen vorliegen.²⁵

Die wenigen beschriebenen Reaktionen zum Clusteraufbau in wäßriger Lösung lassen sich in vier Grundtypen einteilen, die die Gemeinsamkeit aufweisen, daß fast immer *kationische* Cluster, selten Neutralverbindungen, aber nie Clusteranionen entstehen: (a) Hydrierung, (b) Sulfurierung, (c) Carbonylierung und (d) Oxidation.

(a) Das erste Beispiel für den Aufbau eines metallorganischen Clusters in wäßriger Lösung wurde von P. M. MATLIS *et al.* beschrieben. Es wurde beobachtet, daß der zweikernige kationische Rhodiumkomplex $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}_2(\mu_2\text{-OH})_3]^+$ in wäßriger Lösung mit molekularem Wasserstoff reagiert und dabei das vierkernige Clusterdikation $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4\text{Rh}_4(\mu_3\text{-H}_4)]^{2+}$ entsteht (Abb. 2).²⁶ Der eingesetzte Wasserstoff

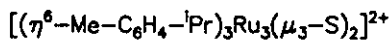
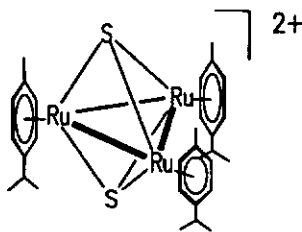
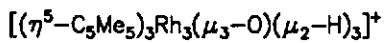
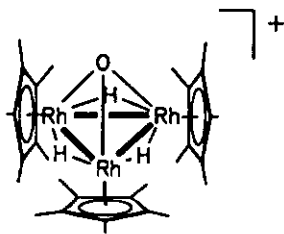
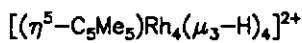
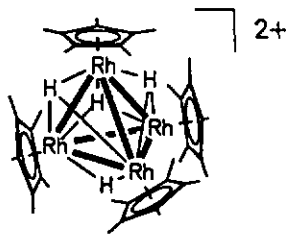


Abb. 2: In Wasser darstellbare metallorganische Cluster (I)

unterliegt offensichtlich einer heterolytischen Spaltung; während das entstehende Hydrid am Metallgerüst koordiniert wird, reagieren die freigesetzten Protonen mit den Hydroxogruppen des Ausgangskomplexes zu Wasser. Wird statt molekularen Wasserstoffs Isopropanol als Hydridspender verwendet, entsteht neben dem beschriebenen vierkernigen auch das dreikernige Cluster-Kation $[(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3\text{Rh}_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-H})_3]^+$, das sich durch eine für derartige Rhodiumverbindungen außergewöhnliche molekulare Steifheit im Sinne fehlender Fluxionalität der Hydrido-Liganden auszeichnet (Abb. 2).²⁷

(b) Die Verwendung von Natriumsulfid als eines den Clusteraufbau in Wasser bewirkenden Reagens wurde von T. B. RAUCHFUSS *et al.* beschrieben. Eine wäßrige Lösung von $(\eta^6\text{-}p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}i\text{Pr})_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$ (d.h. ein Gemisch der dabei entstehenden Hydrolyseprodukte, vgl. Abschn.1.1.) ergibt bei Behandlung mit $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ das dreikernige Dikation $[(\eta^6\text{-}p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}i\text{Pr})_3\text{Ru}_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$ (Abb. 2). Darin besetzen die zwei Schwefelliganden μ_3 -Positionen über und unter dem gebildeten Ru-Dreieck, so daß eine reguläre trigonale Bipyramide entsteht.²⁸

(c) Eine Reihe kationischer Cluster wurde von R. J. PUDDPHATT *et al.* durch Carbonylierungsreaktionen in wäßrigem Methanol und wäßrigem Aceton dargestellt. In diesen Fällen stellt Wasser nicht nur einen Bestandteil des Lösemittelgemischs dar, sondern nimmt als Oxidationsmittel direkt an der Clusterbildung zugrundeliegenden Reaktion teil. Die beschriebenen drei- und vierkernigen Carbonylcluster sind in Abb. 3 zusammengestellt. Eine Übersicht zu ihrer Bildung und Reaktivität vermittelt Ref.²⁹

(d) Die Bildung eines dreikernigen Oxo-Clusters, der das Element Ruthenium in einer für Cluster ungewöhnlich hohen Oxidationsstufe enthält, wurde in zwei verschiedenen Reaktionen von B. CHAUDRET *et al.*³⁰ und U. KÖLLE *et al.*³¹ beobachtet (Abb. 4). Zum einen wurde $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}_2(\text{OMe})_2$ mit KHSO_5 in einem Zweiphasengemisch $\text{H}_2\text{O} / \text{CH}_2\text{Cl}_2$ umgesetzt, zum anderen $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_2$ in wäßrigem Methanol über K_2CO_3 hydrolysiert. Die entstehenden Produkte unterscheiden sich nur im

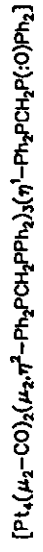
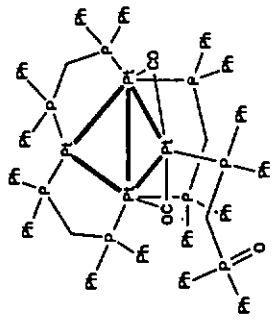
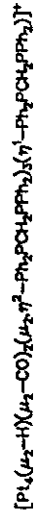
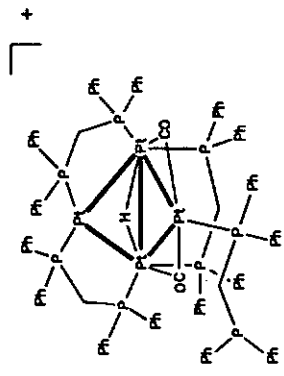
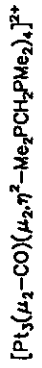
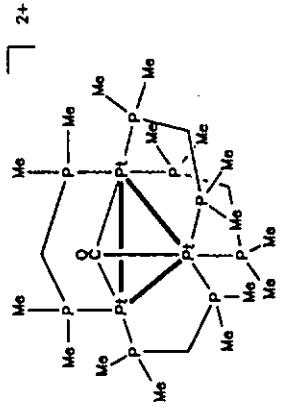
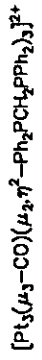
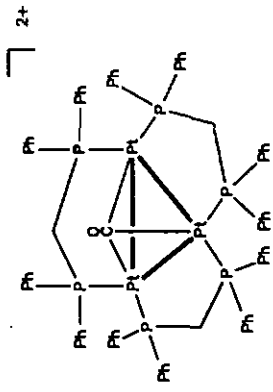


Abb. 3: In Wasser darstellbare metallorganische Cluster (II)

Ligandenmuster an einem Rutheniumatom. Der Oxidationsschritt besteht in der CH-Aktivierung von zwei Methylgruppen eines C_5Me_5 -Liganden, die ein Proton abgeben und dann oxidativ an zwei Rutheniumatome addiert werden.

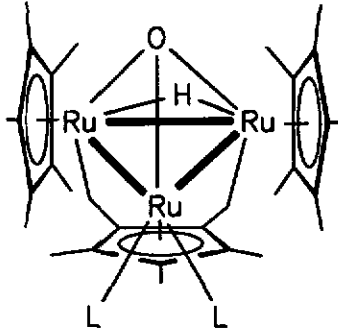


Abb. 4: $Ru_3(\mu_3-\eta^7-C_5Me_3(CH_2)_2)(\mu_3-O)(\mu_2-H)(\eta^5-C_5Me_5)_2L_2$
 $L_2: (\eta^2-SO_4)^{30}; L: OH^{31}$

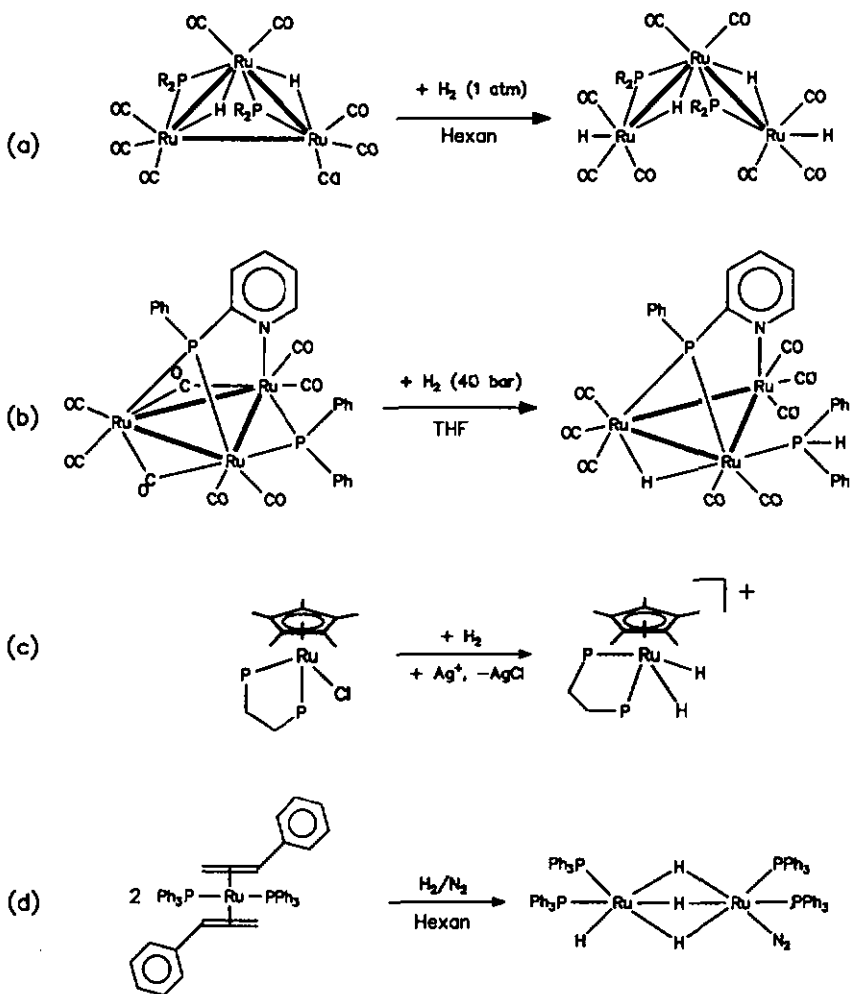
2. Überblick über Wasserstoff-Aktivierungsreaktionen an Organoruthenium-Verbindungen

Wasserstoffaktivierung an Metallorganyle ist ein seit langem bekanntes Phänomen und stellt die Grundlage dar für wichtige homogenkatalysierte Reaktionen wie die Hydrierung, Hydrosilylierung oder Hydroformylierung. Je nach Art der Bindungsspaltung im H_2 -Molekül lassen sich zwei Reaktionstypen unterscheiden:

- Der Wasserstoff kann im Rahmen einer oxidativen Addition an das Metall gebunden werden und wird dabei in zwei Hydridliganden umgewandelt.
- Die Wasserstoff-Wasserstoff-Bindung wird heterolytisch gespalten. Ein Hydridligand entsteht, und ein Proton wird freigesetzt.

2.1. Oxidative Addition von molekularem Wasserstoff an Rutheniumorganyle

Die oxidative Addition von Wasserstoff an Rutheniumorganyle (Schema 4) wird insbesondere für Ruthenium-Carbonyl-Cluster (a,³² b³³), aber auch für einige wenige einkernige Komplexe (c)³⁴ beschrieben. Dabei kann es zum vollständigen oder teilweisen Verlust der über Metall-Kohlenstoff-Bindungen koordinierten Liganden kommen. Das ist insbesondere der Fall bei Olefin-Komplexen (d).³⁵ Im Gegensatz dazu finden sich aber auch umfassend dokumentierte Beispiele für die Addition von H_2 an Metallgerüste, in denen die Koordination zusätzlicher Hydrido-Liganden durch Bruch einer Ru-Ru-Bindung (a) oder Umwandlung eines Brücken- in einen endständigen Liganden (b) ermöglicht wird.



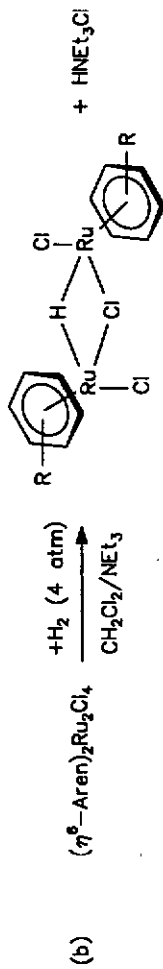
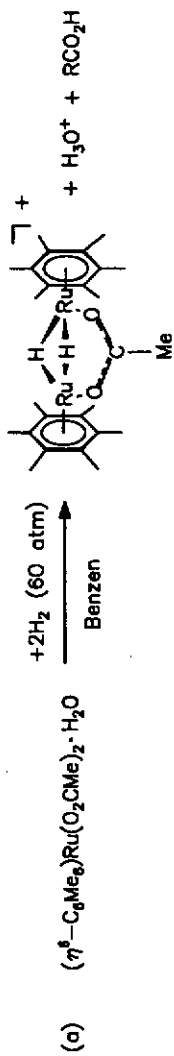
Schema 4: Oxidative Addition von H_2 an Rutheniummangale

2.2. Heterolytische Spaltung von molekularem Wasserstoff an Rutheniumorganyle: Aren-Ruthenium-Komplexe mit Hydrido-Liganden

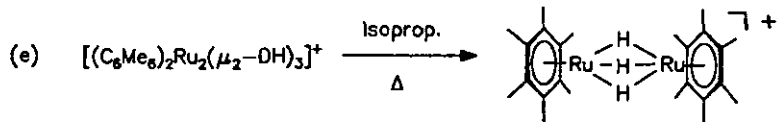
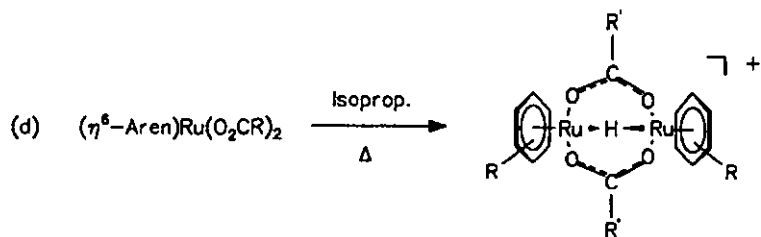
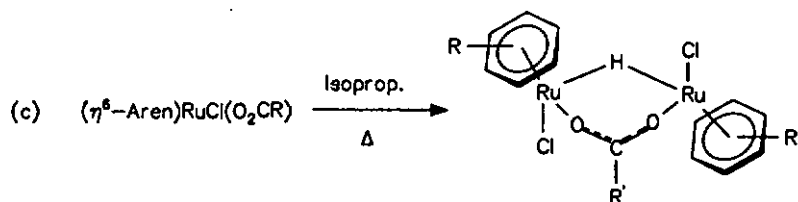
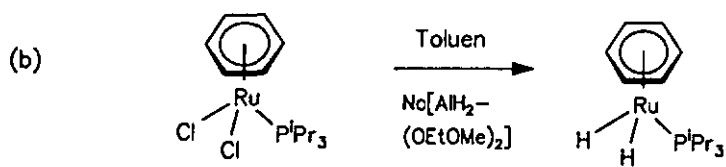
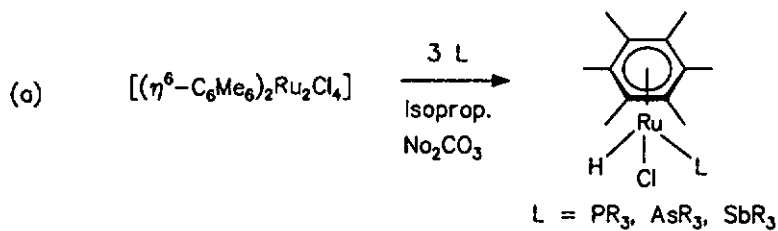
Für die heterolytische Spaltung von molekularem Wasserstoff an Rutheniumorganyle werden in der Literatur nur zwei Beispiele beschrieben, und zwar mit Aren-Ruthenium(II)-Komplexen. Dabei entstehen zweikernige Komplexe mit verbrückenden Hydrido-Liganden (Schema 5). Diese sind entweder kationisch (a)³⁶ oder neutral (b),³⁷ letztere können durch Behandeln mit einer wäßrigen NH_4PF_6 -Lösung in Kationen umgewandelt werden, wobei einer der beiden ursprünglich terminalen Chloro-Liganden dissoziiert und der andere als dritter Brückenligand fungiert.

Daneben sind zahlreiche Aren-Ruthenium-Hydrido-Komplexe durch Reaktion geeigneter Vorstufen mit Hydridspendern wie Isopropanol und komplexen Aluminiumhydriden zugänglich. Sie enthalten endständige (a,^{38b39}) oder verbrückende (c,^{37d,37e40}) Hydrido-Liganden und sind stets neutral oder kationisch. Dem Koordinationszentrum Ruthenium läßt sich fast immer die Oxidationszahl +II zuordnen. Obwohl nicht durch Reaktion mit molekularem Wasserstoff entstanden, sind diese Verbindungen mit den oben erwähnten Aren-Ruthenium-Hydrido-Komplexen eng verwandt; Schema 6 enthält eine Übersicht über ihre Darstellung.

Eine sehr ähnliche Komplexchemie mit Hydrido-Liganden existiert für die Aren-Osmium⁴¹- und die Pentamethylcyclopentadienyl-Rhodium⁴²-Einheit.



Schema 5: Heterolytische Spaltung von H_2 an der $(\eta^6\text{-Aren})\text{-Ruthenium-Einheit}$



Schemo 6: Weitere Darstellungsmöglichkeiten für Aren-Ruthenium-Komplexe mit Hydrido-Ligonden

3. Aufbau von mehrkernigen Aren-Ruthenium-Komplexen durch Wasserstoffaktivierung in wäßriger Lösung

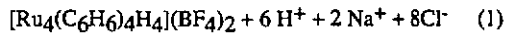
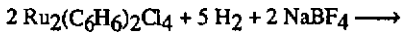
Während die Hydrierung von Bis(aren)tetrachlordiruthenium in Dichlormethan zu *neutralen* zweikernigen Komplexen des Typs $\text{Ru}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{R}_6)_2\text{Cl}_2(\mu_2\text{-Cl})(\mu_2\text{-H})$ führt,⁴⁰ sollte der Gebrauch von Wasser als weitaus polarerem Lösungsmittel die Bildung *ionischer* Spezies begünstigen. Die infolge der Hydratationsenthalpie zu erwartende Stabilisierung betreffe sowohl die sich bildenden Metallkomplexe als auch durch Dissoziation entstehende Anionen, z.B. Chlorid ($\Delta_{\text{Hydrat.}}\text{HCl}^- = -384 \text{ kJ/mol}$). Ganz besonders müßte die Hydratation von Protonen ($\Delta_{\text{Hydrat.}}\text{H}^+ = -1076 \text{ kJ/mol}$) ins Gewicht fallen, wenn die Aktivierung des Wasserstoffs im Rahmen einer heterolytischen Dissoziation stattfindet. Diese Überlegungen erwiesen sich als berechtigt und führten zur Synthese einer Reihe kationischer Hydrido-Komplexe des Rutheniums.

3.1. Aufbau vierkerniger kationischer Komplexe

3.1.1. Synthese und Charakterisierung der Aren-Ruthenium-Cluster $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-Aren})_4\text{H}_6]^{2+}$ und $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-Aren})_4\text{H}_6]^{2+}$ (Aren = Benzen, *p*-Cymen)

Die Niederdruck-Hydrierung (1.5 atm) des Hydrolysegemisches von Bis(benzen)tetrachlordiruthenium(II) führt bei Raumtemperatur zur Bildung eines nicht auftrennbaren Gemischs verschiedener hydridischer Spezies. Die Reaktion gewinnt jedoch an Selektivität, wenn sie in Anwesenheit von NaBF_4 durchgeführt wird. In diesem Falle kommt es zur Bildung des braunen Kations $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_6]^{2+}$ (1a), das als Tetrafluoroborat ausfällt und durch Filtration isoliert wird. Daß die Wasserstoffspaltung, wie in Gl. 1 formuliert, heterolytisch erfolgt, ergibt sich aus dem stark sauren pH-Wert der Reaktionslösung. Die Zugabe einer Hilfsbase zur Bindung der freigesetzten Protonen ist nicht nötig. Der Reaktion sind Austauschprozesse zwischen den Wasserstoffatomen des Wassers und des gasförmigen Wasserstoffs überlagert. Sie können durch Verwendung

von D₂ statt H₂ sichtbar gemacht werden: Das ¹H-NMR-Spektrum von **1a** enthält dann trotzdem einen Hydridepeak, und zwar mit 50% der erforderlichen Integralstufe. Eine chloridfreie Lösung von Triaqua(benzen)ruthenium(II) zeigt bei Raumtemperatur und unter Normaldruck keine Reaktivität gegenüber Wasserstoff, was auf eine katalytische Wirkung des im Reaktionsgemisch enthaltenen Chlorids hindeutet.



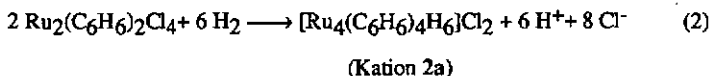
(Kation **1a**)

Das ¹H-NMR-Spektrum des Tetrafluoroborates von **1a** enthält ein Singulett-Signal für die vier äquivalenten Benzensubstituenten sowie ein Singulett-Signal für die ebenfalls äquivalenten Hydrido-Liganden bei $\delta = -17.66$, einem für μ_3 -verbrückende Hydrido-Liganden typischen Wert. Das IR-Spektrum des Feststoffes ist linienarm und wenig charakteristisch, zum einen weil die zum Anion BF₄⁻ gehörenden Schwingungen viel intensiver sind als die des Cluster-Kations, zum anderen zeichnen sich Ru-H-Ru-Schwingungen prinzipiell durch eine geringe Intensität im IR-Spektrum aus. Nur in Ausnahmefällen werden sie in der Literatur ausgewiesen, und zwar im Bereich zwischen 1100 und 1200 cm⁻¹.⁴¹

Kation **1a** stellt den unsubstituierten Grundkörper des bereits beschriebenen,⁴³ aber in seiner molekularen Struktur unbekanntem Clusters [Ru₄(*p*-Me-C₆H₄-*i*Pr)₄H₄]²⁺ dar. Darüber hinaus ist es isoelektronisch zum Kation [Rh₄(η^5 -C₅Me₅)₄H₄]²⁺ und unterscheidet sich von diesem durch seine ausgeprägte Säurestabilität.²⁶

Unter verschärfteren Reaktionsbedingungen (60 atm H₂, 55°C) liefert die Hydrierung des Hydrolysegemisches von Bis(benzen)tetrachlorodiruthenium(II) als einziges Reaktionsprodukt den violetten Hexahydrido-Cluster [Ru₄(η^6 -C₆H₆)₄H₆]²⁺ (**2a**), der als Dichlorid-Pentahydrat direkt aus der Reaktionslösung auskristallisiert (Gl. 2). Auch

hier findet eine heterolytische Wasserstoffspaltung statt; es wurde ein pH-Wert von ca. 3 für das dem Autoklaven entnommene Reaktionsgemisch gemessen. Diese Reaktion findet im Gegensatz zu Gl. 1 auch mit chloridfreien Lösungen von Triaqua(benzen)ruthenium(II) statt.



Das ^1H -NMR-Spektrum des Dichlorids von 2a unterscheidet sich von dem des um zwei Hydrido-Liganden ärmeren Clusters 1a in der deutlichen Tieffeldverschiebung des Hydrid-Signals ($\Delta = 2.5$ ppm, vergl. Tab. 1). Die Resonanz der aromatischen Protonen ändert sich nur geringfügig. Darüber hinaus weist die fehlende Aufspaltung des Hydrid-Signals auf Equivalenz aller Hydrido-Liganden in Lösung hin. Im UV/VIS-Spektrum äußert sich die Umwandlung von 1a nach 2a durch eine starke bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums von 478 nm (braun) nach 509 nm (violett) (Abb. 5).

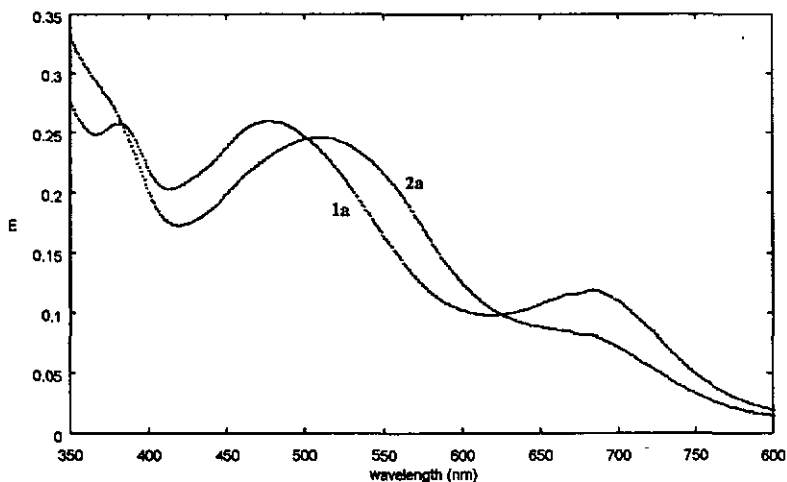
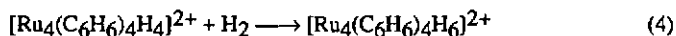
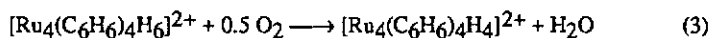


Abb. 5: UV/VIS-Spektren von $[\text{Ru}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_4](\text{PF}_6)_2$ (Kation 1a) und $[\text{Ru}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_6](\text{PF}_6)_2$ (Kation 2a) in Acetonitril (1a: $\epsilon_{478} = 5198 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$; 2a: $\epsilon_{510} = 4936 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

Die Lösungen von Kation 2a sind ausgesprochen luftempfindlich; bereits Spuren von Sauerstoff bewirken die Umwandlung in den Tetrahydrido-Cluster $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_4]^{2+}$ (1a). In Anbetracht der Stabilität von festen Salzen von 2a im Vakuum und von deren wäßrigen Lösungen unter vermindertem Druck vermuten wir, daß die Umwandlung $2a \rightarrow 1a$ unter Bildung von Wasser und *nicht* unter Freisetzung molekularen Wasserstoffs abläuft (Gl. 3). Nichtsdestoweniger entspricht Gl. 3 einer reduktiven Wasserstoff-Eliminierung: Die formale Oxidationsstufe der Ruthenium-Atome in 2a sinkt von +2 auf + 1.5. Das Gegenstück zur reduktiven Eliminierung, die oxidative Addition von Wasserstoff mit Rückbildung von 2a (Gl. 4), findet unter denselben Bedingungen statt wie der Clusteraufbau in Gl. 2 (60 atm H_2 , 55°C).



Die in den Gleichungen 2 und 4 dargestellten Reaktionen weisen darauf hin, daß beide Arten der Wasserstoffaktivierung, heterolytische Spaltung und oxidative Addition, am Benzen-Ruthenium-Halbsandwich möglich sind. Ein einfaches Modell⁴⁴ zeigt, daß dabei der erste und wesentliche Schritt in beiden Fällen der gleiche ist (Abb. 6): Es bildet sich immer erst ein σ -Komplex, in dem sich das Wasserstoffmolekül side-on koordiniert befindet. Ob im Anschluß heterolytische Spaltung oder oxidative Addition stattfindet, hängt von den Bindungsverhältnissen im σ -Komplex ab: Nicht nur die σ -Bindung zum Metall ist für die gesteigerte Reaktivität des koordinierten Wasserstoffs verantwortlich, sie wird in hohem Maße durch die Stärke der $d_\pi \rightarrow \sigma^*$ -Rückbindung beeinflusst. Fehlt jegliche Rückbindung, zerfällt der σ -Komplex schnell in Richtung einer heterolytischen Dissoziation. Bei stark ausgeprägter Rückbindung kommt es dagegen zur oxidativen Addition. Das ist auch der Fall für das in den Tetrahydrido-Cluster eingebundene Benzen-Ruthenium-Fragment. Durch eine offenbar verbesserte Fähigkeit zur Rückbindung (niedrigerer Oxidationszustand, höhere Elektronendichte am Metall) wird

hier die oxidative Addition (Gl. 4) der heterolytischen Spaltung vorgezogen, im Gegensatz zu den monomeren Aqua-Komplexen (Gl. 2).

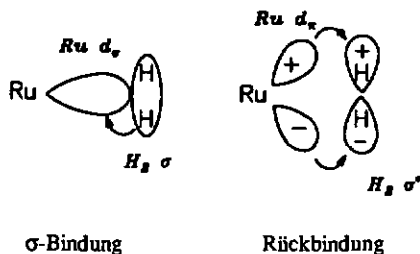
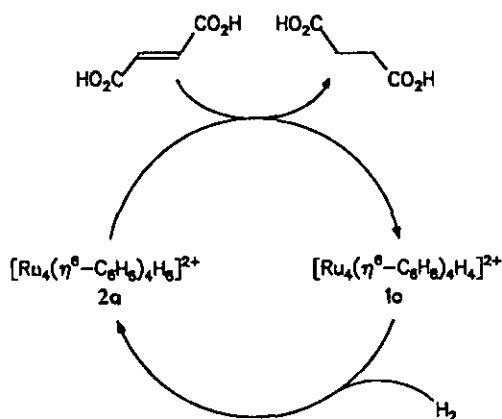


Abb. 6: Bindungsverhältnisse im σ -Komplex zwischen Metall und Wasserstoffmolekül

Die beiden labilen Hydrido-Liganden des Cluster-Kations 2a können nicht nur auf Sauerstoff, sondern auch auf Olefine übertragen werden. Wird zu einer Lösung des Dichlorides von 2a in D₂O Fumarsäure zugegeben, kann nach Erwärmen auf 50°C NMR-spektroskopisch die Bildung von Bernsteinsäure verfolgt werden. Diese Beobachtung gestattet es, einen Katalysezyklus für die Hydrierung von Fumarsäure mit 2a zu skizzieren (Schema 7): Wird unter den für die oxidative Wasserstoff-Addition an 1a notwendigen Bedingungen gearbeitet, kann der wasserstoffübertragende Cluster 2a ständig regeneriert werden.

Während in der Literatur einige Beispiele für die reversible Addition von Wasserstoff an Metallcluster beschrieben werden,⁴⁵ stellen die beiden Kationen $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_4]^{2+}$ (1a) und $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_6]^{2+}$ (2a) unseres Wissens nach das erste vollständig charakterisierte Paar von *wasserstoffübertragenden* Clustern dar. Auch in den bisher mechanistisch untersuchten Katalysezyklen mit Clustern⁴⁶ wurden nur einer der beiden Partner oder bestimmte Substrat-Katalysator-Komplexe isoliert und strukturell charakterisiert.



Schema 7: Vorgeschlagener Katalysezyklus für die Hydrierung von Fumarsäure in Wasser, katalysiert durch $[\text{Ru}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_6]^{2+}$ (2a) (55 atm H_2 , 50°C, c.t.r. 38 h⁻¹).

Die Übertragung der experimentellen Ergebnisse auf Derivate der Benzen-Ruthenium-Cluster 1a und 2a ist nicht ohne Einschränkungen möglich. Solche Komplexe, entstanden durch Kombination von vier Halbsandwich-Einheiten, stellen kompakte Gebilde dar, in denen die aromatischen Protonen benachbarter Ringe sich recht nahe kommen. Eine Substitution gegen Alkylgruppen muß deshalb zwangsläufig zu sterischen Problemen führen. Mit dem 1,4-disubstituierten Benzenderivat *p*-Cymen ist der Aufbau des Hexahydrido-Clusters $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-}i\text{-Pr-C}_6\text{H}_4\text{-}p\text{-Me})_4\text{H}_6]^{2+}$ (2b) noch möglich; die substituierten Aren-Liganden ergeben allerdings ein fast perfektes Schutzschild gegenüber angreifenden Molekülen. Die Reaktion mit Luftsauerstoff z.B., die in Analogie zu Gl. 3 zum entsprechenden Tetrahydrido-Cluster 1b führt, dauert fünfmal länger als die des unsubstituierten Kations 2a. Mit höher substituierten Derivaten gelingt der Aufbau vierkerniger Cluster nicht mehr.

Tabelle 1: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der vierkernigen Aren-Ruthenium-Hydrido-Komplexe

	Kation	Aren	Hydride	weitere Signale
	1a	5.83 (s)	-17.66 (s)	
	1a	6.02 (s)	-17.38 (s)	
	2a	6.04 (s)	-15.05 (s)	
	2b	6.01 (d, J=6Hz),	-15.83 (s)	2.56 (sp, CHMe ₂), 2.23 (s, C ₆ H ₄ Me),
		5.96 (d, J=6Hz)		1.30 (d, J=7Hz, CH(Me) ₂)
	1b	6.34 (d, J=6Hz),	-18.57 (s)	2.20 (sp, CHMe ₂), 1.88 (s, C ₆ H ₄ Me),
		6.24 (d, J=6Hz)		1.34 (d, J=7Hz, CH(Me) ₂)

Lösungsmittel: ^a Acetonitril-d₃, ^b D₂O (DSS-Standard)

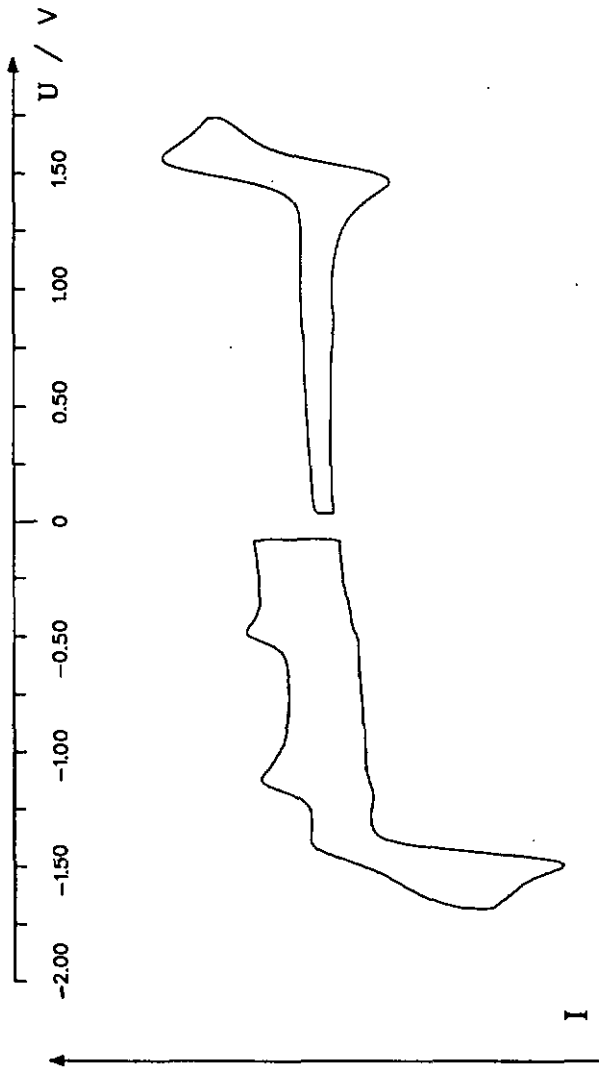


Abb. 7: Cyclovoltammogramme von $[Ru_4(\eta^6\text{-p-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}i\text{Pr})_4H_2](PF_6)_2$ (Komplex 2b)
(Acetonitril, -20°C , 5 V/s)

Für das Hexafluorophosphat des Hexahydrido-Clusters $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-}i\text{-Pr-C}_6\text{H}_4\text{-H}_6)_2]^{2+}$ (2b) wurde eine orientierende cyclovoltammetrische Untersuchung vorgenommen.⁴⁷ Die in Abb. 7 wiedergegebenen Cyclovoltammogramme zeigen eine elektrochemische Aktivität von 2b sowohl im negativen als auch im positiven Potentialbereich an. Während für die Reduktion ein EEC-Mechanismus angenommen werden kann (zwei Elektronenübertragungen, gefolgt von einer chemischen Reaktion), wird für die Oxidation ein reversibler Einelektronen-Transfer unter Bildung eines Trikatens gefunden.

3.1.2. Die Festkörperstrukturen von $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_4]\text{Cl}_2$ und $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_6]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$

Für eine Röntgen-Strukturanalyse geeignete Kristalle des schwarz-braunen Salzes $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_4]\text{Cl}_2$ (Kation 1a) wurden aus einer konzentrierten wässrigen Lösung erhalten. Die molekulare Struktur von 1a ist in Abb. 8 dargestellt, ausgewählte Bindungslängen und -winkel enthält Tab. 2.

Cluster-Kation 1a enthält einen ideal symmetrischen Ru_4 -Tetraeder mit sechs fast identischen Ru-Ru-Abständen, in dem jedes Metallatom einen η^6 -Benzen-Liganden trägt. Nur einer der vier Hydrido-Liganden besetzt eine symmetrische μ_3 -Position über der Tetraederfläche Ru(1)-Ru(3)-Ru(4). Damit befindet er sich zusammen mit Ru(2) auf der C_3 -Achse des Moleküls. Die anderen drei Hydride sind dagegen nur schwach über die entsprechenden Tetraederflächen geneigt.

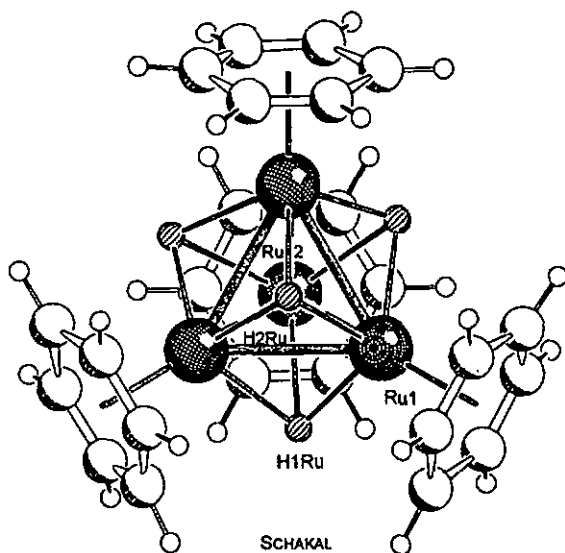


Abb. 8: SCHAKAL⁴⁶-Plot des Cluster-Dikations $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_4]^{2+}$ (1a).

Tabelle 2: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_4]^{2+}$ (1a)

Ru(1) - Ru(1)#1	2.729(2)	Ru(1)#1 - Ru(1) - Ru(2)	60.02(2)
Ru(1) - Ru(2)	2.730(2)	Ru(1) - H(1Ru) - Ru(1)#1	89.43
Ru(1) - H(1Ru)	2.02(12)	Ru(1) - H(1Ru) - Ru(2)	74.98
Ru(1) - H(2Ru)	2.20	Ru(1) - H(2Ru) - Ru(1)#1	76.72
Ru - C _{ar.} (av.)	2.18	Ru(1) - H(2Ru) - Ru(1)#2	76.71

Symmetrietransformationen zur Generierung äquivalenter Atome

#1 -y+1, x-y+1, z #2 -x+y, -x+1, z

Ein überraschendes Ergebnis liefert der Vergleich mit der Röntgen-Strukturanalyse des isoelektronischen Kations $[\text{Rh}_4(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_4\text{H}_4]^{2+}$, kristallisiert als Tetrafluoroborat:^{26,49} Die im Rhodium-Cluster vorhandene und für solche 58-Elektronen-Spezies vorhergesagte⁵⁰ Symmetrieverzerrung des Metalltetraeders ist in **1a** praktisch nicht vorhanden. Einen weiteren, weniger bedeutenden Unterschied stellt die Tatsache dar, daß im Rhodium-Cluster die Hydrido-Liganden sämtlich μ_3 -Positionen über den vier Tetraederflächen einnehmen und nicht fluktuierend sind. Das aber muß in **1a** der Fall sein, nur so läßt sich das Vorhandensein eines einzigen Hydridsignals im ^1H -NMR-Spektrum erklären.

Das Cluster-Kation **2a** kristallisiert aus Wasser als Dichlorid-Pentahydrat $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_6]\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Ein so gewonnener Einkristall des violett-schwarzen, luftempfindlichen Salzes wurde zur Anfertigung einer Röntgen-Strukturanalyse verwendet. Abb. 9 zeigt die molekulare Struktur des Kations, wichtige Bindungslängen und -winkel sind in Tab. 3 zusammengestellt.

Das Ru_4 -Gerüst in **2a** zeigt eine verzerrte tetragonale Anordnung mit vier langen und zwei etwas kürzeren Ru-Ru-Abständen. Jedes Rutheniumatom trägt einen η^6 -koordinierten, ebenen Benzen-Liganden. Die Verfeinerung der Struktur führte zur Lokalisierung von fünf der sechs Hydrido-Liganden (drei μ_3 -H und zwei μ_2 -H, vgl. Tab. 3). Die genaue Position des sechsten Hydrido-Liganden ist unbekannt, aber seine Anwesenheit wird durch den Diamagnetismus von **2a** und das erforderliche Integralverhältnis im ^1H -NMR-Spektrum bestätigt. Ein weiteres Argument für das Vorhandensein von sechs Hydrido-Liganden in **2a** ist die in Abschnitt 3.1.1. beschriebene Umwandlung von **1a** in **2a** unter Wasserstoffdruck.

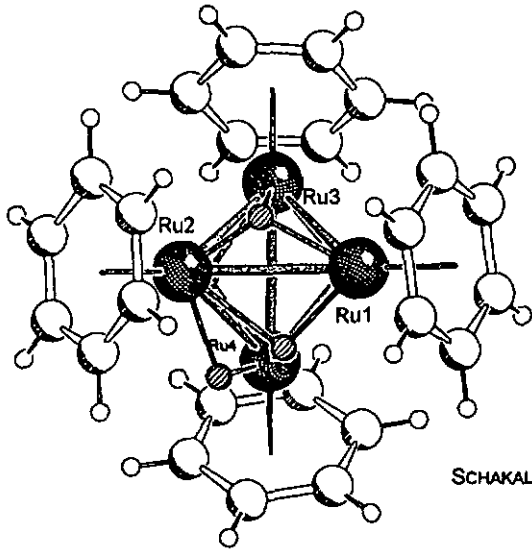


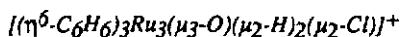
Abb. 9 SCHAKAL⁴⁸-Plot des Cluster-Dikations $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_6]^{2+}$ (2a).

Tabelle 3: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_6]^{2+}$ (2a)

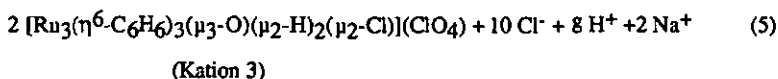
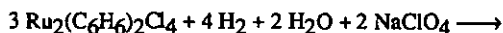
Ru(1) - Ru(2)	2.792(1)	H(3Ru) - Ru(1)	1.70(11)
Ru(1) - Ru(3)	2.753(1)	H(3Ru) - Ru(2)	2.00(10)
Ru(1) - Ru(4)	2.814(1)	H(3Ru) - Ru(4)	1.98(11)
Ru(2) - Ru(3)	2.815(1)	H(4Ru) - Ru(2)	1.84(11)
Ru(2) - Ru(4)	2.800(1)	H(4Ru) - Ru(4)	1.62(11)
Ru(3) - Ru(4)	2.748(1)	H(5Ru) - Ru(2)	1.83(9)
Ru - C _{ar.} (av.)	2.19	H(5Ru) - Ru(3)	1.78(9)
H(1Ru) - Ru(1)	1.75(14)	H(5Ru) - Ru(4)	1.68(9)
H(1Ru) - Ru(2)	1.5(2)	Ru(1) - Ru(2) - Ru(3)	58.82(2)
H(2Ru) - Ru(1)	1.90(8)	Ru(2) - Ru(4) - Ru(1)	59.64(2)
H(2Ru) - Ru(3)	1.75(8)	Ru(3) - Ru(4) - Ru(2)	60.98(2)
H(2Ru) - Ru(4)	1.85(8)		

3.2. Aufbau dreikerniger kationischer Komplexe

3.2.1. Synthese und Charakterisierung des Benzen-Ruthenium-Clusters



Die Niederdruck-Hydrierung des Hydrolysegemisches von $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Cl}_4$, die in Anwesenheit von Natriumtetrafluoroborat zum vierkernigen Kation $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_4]^{2+}$ (1a) führt, nimmt einen anderen Verlauf, wenn in Anwesenheit von NaClO_4 statt NaBF_4 gearbeitet wird. In diesem Falle kommt es ausschließlich zur Bildung des dreikernigen Kations $[\text{Ru}_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-Cl})]^+$ (3), das als orangefarbenes Perchlorat aus dem Reaktionsgemisch ausfällt (Gl. 5). Der unerwartet starke Einfluß der dem Hydrolysegemisch zugesetzten Salze (NaBF_4 oder NaClO_4) auf die Art der Hydrierprodukte läßt sich nicht mit unterschiedlichen Löslichkeiten der Perchlorate und Tetrafluoroborate von 1a und 3 und einer damit verbundenen Verschiebung eines Gleichgewichts begründen. Wahrscheinlich wird der Reaktionsmechanismus auf einer früheren Stufe als der Ausfällung der entstandenen Mehrkernkomplexe beeinflußt.



Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des Perchlorats von 3 in deuteriertem Acetonitril weist auf zwei unterschiedliche Koordinationssphären für die enthaltenen Benzen-Ruthenium-Fragmente hin. Die beiden Singulett-Signale befinden sich bei $\delta = 5.50$ und $\delta = 5.91$ und stehen im Verhältnis 2:1. Das Hydridsignal befindet sich bei $\delta = -13.35$ und damit im Erwartungsbereich von μ_2 -koordinierten Hydrido-Liganden. Leitfähigkeitsmessungen in Acetonitril mit dem Perchlorat von 3 bestätigen das Vorliegen eines 1:1-Elektrolyten. Sowohl die gefundene molare Leitfähigkeit von $131 \text{ cm}^2\Omega^{-1}\text{mol}^{-1}$ einer 10^{-3} molaren

Lösung als auch deren Konzentrationsabhängigkeit entsprechen den in der Literatur dokumentierten Durchschnittswerten.^{51,52}

3.2.2. Die Festkörperstruktur von $[Ru_3(\eta^6-C_6H_6)_3(\mu_3-O)(\mu_2-H)_2(\mu_2-Cl)](ClO_4)$

Das Ergebnis der Röntgen-Strukturanalyse des Perchlorats von **3** zeigt der SCHAKAL-Plot in Abb. 10: Zwei hydridüberbrückte Ru-Ru-Bindungen bilden zwei Seiten eines Metalldreiecks, dessen dritte, offene Kante von einem μ_2 -Chloro-Liganden überbrückt wird. Ein Sauerstoffatom besetzt die μ_3 -Position. Die Ru-O-Abstände (2.04 Å) weichen nur geringfügig von denen im strukturell ähnlichen Komplex $Ru_3(\mu_3-\eta^7-C_5Me_3(CH_2)_2)(\mu_3-O)(\mu_2-H)(\eta^5-C_5Me_5)_2(\eta^2-SO_4)^{30}$ ab (1.98 Å). Weitere wichtige Bindungslängen und -winkel finden sich in Tab. 4. Ein Abzählen der Valenzelektronen im Kation **3** ergibt 50. Dieser Überschuß gegenüber den 48 Elektronen geschlossener dreieckiger Cluster entspricht dem Fehlen einer direkten Metall-Metall-Bindung zwischen den Rutheniumatomen 1 und 3.

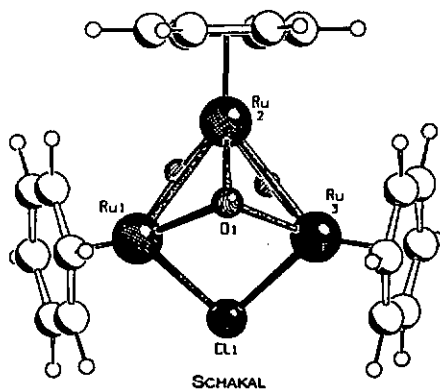


Abb. 10: SCHAKAL⁴⁸-Plot des Kations $[Ru_3(C_6H_6)_3(\mu_3-O)(\mu_2-H)_2(\mu_2-Cl)]^+$ (**3**).

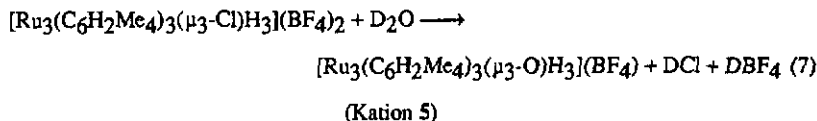
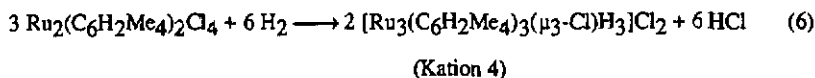
Tabelle 4: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für

 $[\text{Ru}_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_3(\mu_3\text{-O})(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-Cl})]^+$ (Kation 3)

Ru(1)-Ru(2)	2.755(1)	Ru(2)-Ru(1)-O(1)	47.0(1)
Ru(1)···Ru(3)	3.34	Ru(2)-Ru(3)-H(2Ru)	35(3)
Ru(1)-O(1)	2.040(4)	Ru(1)-O(1)-Ru(2)	85.4(2)
Ru(1)-Cl(1)	2.433(2)	Ru(1)-O(1)-Ru(3)	109.1(2)
Ru(1)- <i>C_{ar}</i> (av.)	2.18	Ru(2)-O(1)-Ru(3)	84.8(2)
Ru(1)-H(1Ru)	1.82(7)	Ru(1)-Cl(1)-Ru(3)	86.3(1)
Ru(2)-Ru(3)	2.744(1)	Ru(1)-Ru(2)-Ru(3)	74.6(2)
Ru(2)-O(1)	2.021(4)	Ru(1)-H(1Ru)-Ru(2)	113(4)
Ru(2)- <i>C_{ar}</i> (av.)	2.20	Ru(2)-H(2Ru)-Ru(3)	104(5)
Ru(2)-H(1Ru)	1.47(7)	H(1Ru)-Ru(2)-H(2Ru)	65(4)
Ru(2)-H(2Ru)	1.64(10)	Ru(2)-Ru(3)-O(1)	47.2(1)
Ru(3)-O(1)	2.049(4)		
Ru(3)-H(2Ru)	1.83(11)		
Ru(3)-Cl(1)	2.437(2)		
Ru(3)- <i>C_{ar}</i> (av.)	2.18		

3.2.3. Synthese und Charakterisierung der Cluster $[\text{Ru}_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)_3(\mu_3\text{-Cl})\text{H}_3]^{2+}$ und $[\text{Ru}_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)_3(\mu_3\text{-O})\text{H}_3]^+$

Die Reaktivität der Hydrolysegemische von Bis(aren)tetrachlorodiruthenium-Komplexen gegenüber Wasserstoff sinkt mit zunehmender Alkylsubstitution der Benzenliganden deutlich ab bis zum peralkylierten Derivat $\text{Ru}_2(\text{C}_6\text{Me}_6)_2\text{Cl}_4$, dessen Hydrolysegemisch auch nach längerer Hochdruck-Hydrierung bei erhöhter Temperatur keine Hydridkomplexe bildet. Mit Tetramethylbenzen als η^6 -gebundenem Ligand gelingt die Synthese des dreikernigen Cluster-Kations $[\text{Ru}_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)_3(\mu_3\text{-Cl})\text{H}_3]^{2+}$ (4), das als Dichlorid kristallisiert (Gl.6).



Das ^1H -NMR-Spektrum von 4 zeigt ein Hydridsignal bei $\delta = -16.57$. Dieses wird durch ein Signal bei $\delta = -19.25$ ersetzt, wenn das Tetrafluoroborat von 4 mehrere Stunden in D_2O gerührt wird (Gl. 7). Diesem neuen Signal konnte nach Isolierung und Röntgenstrukturanalyse des entsprechenden Tetrafluoroborates die Formel $[\text{Ru}_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)_3(\mu_3\text{-O})\text{H}_3]^+$ (5) zugeordnet werden. Das ^1H -NMR-Spektrum von 5 enthält ein zu 4 identisches Signalmuster (drei Singulet-Signale für aromatische Wasserstoffe, Methylgruppen und Hydrido-Liganden) und dasselbe Aren : Hydrid-Verhältnis der Integralstufen von 1:1. Deshalb schlagen wir für 4 die Anwesenheit eines μ_3 -Chloro-Liganden anstelle des in 5 gefundenen μ_3 -Sauerstoffatoms vor. Dieser Chloro-Ligand ist nur sehr schwach an die drei Metallatome gebunden und unterliegt einer langsamen Hydrolyse in wässriger Lösung. Das deutliche Absinken des pH-Wertes während der Hydrolyse bestätigt diese Annahme. Bislang war eine solche Hydrolyse nur für μ_2 -Chloro-Liganden bekannt, die in Wasser gegen μ_2 -Hydroxo-Liganden ausgetauscht wurden.⁵³

Die Kationen 4 und 5 unterscheiden sich deutlich hinsichtlich ihrer Stabilität in organischen Lösungsmitteln. Während sich Cluster 4 in allen üblichen organischen Lösungsmitteln rasch zersetzt, ist Cluster 5 in polaren Lösungsmitteln wie Methanol oder Acetonitril auch an der Luft stabil.

Tabelle 5: $^1\text{H-NMR}$ -Daten der dreikernigen Kationen 4 und 5

	Kation	Aren	Hydrid	Methylgruppen
$[\text{Ru}_3(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)_3(\text{Cl})\text{H}_3]\text{Cl}_2$	4	6.39	-16.57	2.27
$[\text{Ru}_3(\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)_3(\text{O})\text{H}_3](\text{BF}_4)$	5	5.63	-19.25	2.19

Alle beobachteten Signale sind Singulets. Lösungsmittel: D_2O (DSS-Standard)

3.2.4. Die Festkörperstruktur von $[\text{Ru}_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)_3(\mu_3\text{-O})\text{H}_3](\text{BF}_4) \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$

Das Cluster-Kation $[\text{Ru}_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)_3(\mu_3\text{-O})\text{H}_3]^+$ (5) kristallisiert aus Wasser als Tetrafluoroborat-Dihydrat in Form orange-roter Blättchen. Die molekulare Struktur des Kations ist in Abb. 11 wiedergegeben, ausgewählte Bindungslängen und -winkel finden sich in Tab. 6.

Die drei $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)\text{Ru}$ -Einheiten in 5 bilden ein gleichseitiges Dreieck. Über der so definierten Fläche liegt ein Oxo-Ligand, der an alle drei Rutheniumatome koordiniert ist. Diese μ_3 -Sauerstoff-Kappe ist fehlgeordnet und befindet sich z.T. auf der entsprechenden Position unterhalb der Ru_3 -Ebene (Besetzungsfaktoren 0.4 und 0.6). Die drei Hydrido-Liganden wurden in der Struktur nicht lokalisiert, jedoch können aus dem Wert ihrer chemischen Verschiebung im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum μ_2 -überbrückende Positionen über den Metall-Metall-Bindungen abgeleitet werden.

Cluster-Kation 5 stellt die analoge Rutheniumverbindung zum von MAITLIS *et al.* beschriebenen²⁷ Trirhodium-Oxo-Cluster $[\text{Rh}_3(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)_3(\mu_3\text{-O})\text{H}_3]^+$ dar. Eine ähnliche Anordnung dreier Aren-Ruthenium-Einheiten mit μ_3 -Kappen findet sich im von RAUCHFUSS *et al.* dargestellten Cluster $[\text{Ru}_3(\eta^6\text{-}i\text{-Pr-C}_6\text{H}_4)_3(\mu_3\text{-S})_2]^{2+}$.²⁸

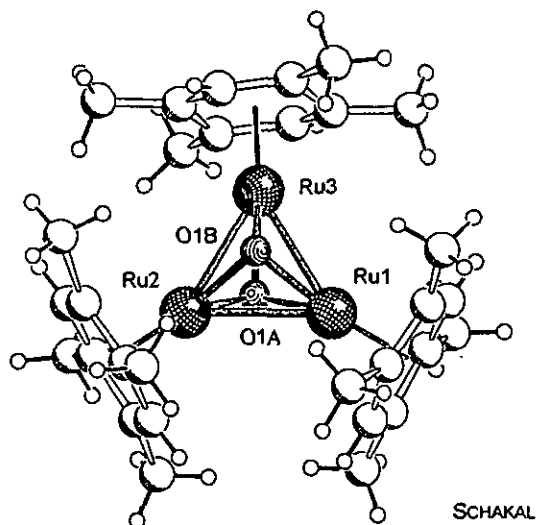


Abb. 11: SCHAKAL⁴⁶-Plot des Clusterkations $[\text{Ru}_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)_3(\mu_3\text{-O})\text{H}_3]^+$ (5).

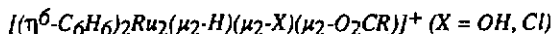
Tabelle 6: Ausgewählte Bindungslängen (Å) und -winkel (°) für

$[\text{Ru}_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)_3(\mu_3\text{-O})\text{H}_3]^+$ (Kation 5)

Ru(1) - Ru(2)	2.788(3)	Ru(1) - Ru(3) - Ru(2)	60.40(11)
Ru(1) - Ru(3)	2.7605(11)	Ru(3) - Ru(1) - Ru(2)	60.19(12)
Ru(2) - Ru(3)	2.782(3)	Ru(2)-O(1A)-Ru(1)	88.5(9)
Ru - <i>C_{ar}</i> (av.)	2.22	Ru(2)-O(1B)-Ru(1)	87(2)
Ru(1) - O(1A)	2.01(3)	Ru(3)-O(1A)-Ru(1)	89.2(11)
Ru(1) - O(1B)	2.03(3)	Ru(3)-O(1B)-Ru(1)	87.4(11)
Ru(2) - O(1A)	1.99(2)		
Ru(2) - O(1B)	2.02(4)		
Ru(3) - O(1A)	1.92(3)		
Ru(3) - O(1B)	1.97(3)		

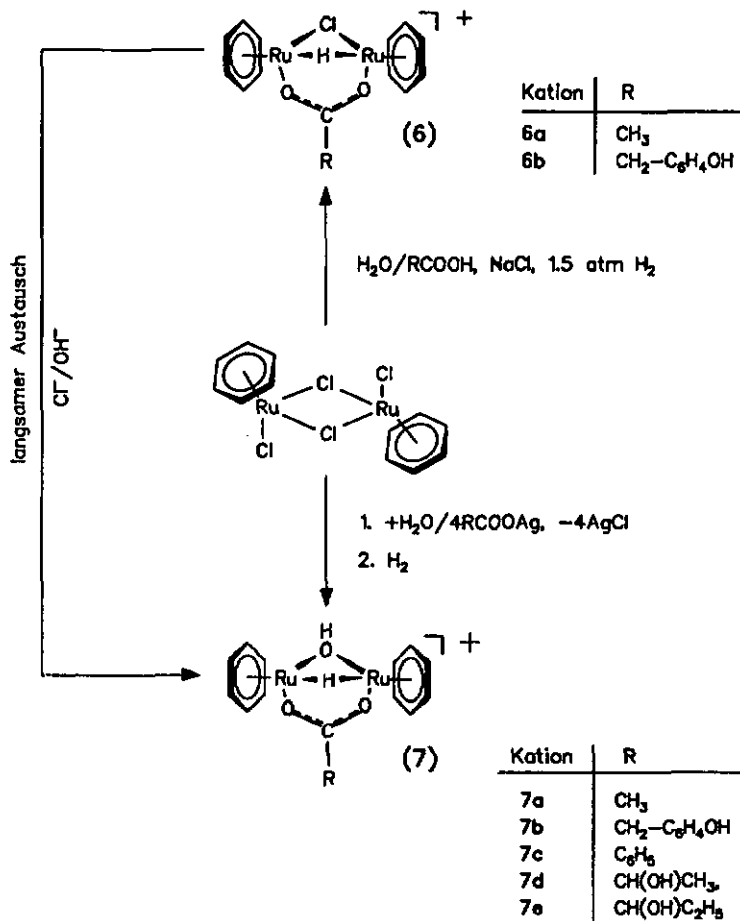
3.3. Aufbau zweikerniger kationischer Komplexe

3.3.1. Synthese und Charakterisierung der hydridischen Zweikernkomplexe



Die Zugabe von Carboxylaten zum Hydrolysegemisch von Bis(benzen)tetrachlorodiruthenium führt in der sich anschließenden Hydrierung zur Bildung von carboxylatoverbrückten zweikernigen Hydrido-Komplexen der allgemeinen Formel $[\text{Ru}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-X})(\mu_2\text{-O}_2\text{CR})]^+$ ($\text{X} = \text{Cl}$: Kationen 6a und b, $\text{X} = \text{OH}$: Kationen 7a-e, Schema 8). Um die chlornüberbrückten Kationen 6 zu erhalten, werden die entsprechenden Carbonsäuren zur Reaktion gebracht. Dabei ist ein Natriumchlorid-Zusatz erforderlich, um die Dissoziation des Chloro-Liganden und die damit verbundene Bildung der hydroxoüberbrückten Spezies 7 zu vermeiden. Diese entstehen selektiv, wenn das jeweilige Silbercarboxylat eingesetzt wird (oder ein Gemisch aus Silbersulfat und Natriumcarboxylat), und das ausgefallene Silberchlorid vor der Hydrierung entfernt wird. Die Palette der verwendbaren Carboxylate wird durch die erforderliche Wasserlöslichkeit begrenzt. Im Falle des Acetato-Komplexes 7a ist die Anwendung eines höheren Wasserstoffdrucks (50 atm) notwendig, um die Bildung eines nichtidentifizierten Nebenproduktes zu unterdrücken. Wird das eine zusätzliche Carbonylfunktion tragende 2-Oxo-butanoat zur Reaktion gebracht, entsteht unter Hydrierung der C=O-Doppelbindung der mit 2-Hydroxo-butanoat überbrückte Komplex 7e. Die mit 85% beste Ausbeute wird beim Benzoato-Komplexes 7c erreicht, deutlich besser als beim Einsatz aliphatischer Carboxylate. Ein Reaktivitätsunterschied zwischen aliphatischen und aromatischen Carboxylaten besteht auch im Falle der μ_2 -chloro-überbrückten Komplexe 6, allerdings mit entgegengesetztem Vorzeichen. Hier war es unmöglich, den benzoatoüberbrückten Komplex darzustellen.

Den Kationen 6 und 7 verwandte Komplexe werden bereits in der Literatur beschrieben: Das *p*-Cymen-Osmium-Analogon zu 7 wurde von P. M. MATTLIS *et al.*⁵⁴ dargestellt; ein



Schema 8: Synthese van zweikernigen Benzen-Ruthenium-Komplexen mit Hydrida-Liganden

chloro-überbrücktes zweikerniges Kation vom Typ 6 gibt es für Ruthenium³⁷ und Osmium⁵⁵ mit *p*-Cymen als η^6 -gebundenem Liganden. Die zugrundeliegenden Darstellungsmethoden versagen jedoch sämtlich bei der Anwendung auf das unsubstituierte Benzen-Ruthenium-System.

Die Charakterisierung der als Hexafluorophosphate isolierten Komplexe 6 und 7 erfolgte mittels IR- und ¹H-NMR-Spektroskopie. Die IR-Spektren der festen Salze werden von den für das PF₆⁻-Anion typischen Peaks bei 840 cm⁻¹ und 560 cm⁻¹ und den der Carboxylatgruppe zuzuordnenden Schwingungen geprägt (Tab. 7). Diese liegen im Bereich zwischen 1520 und 1550 cm⁻¹ für asymmetrische und zwischen 1390 und 1450 cm⁻¹ für symmetrische OCO-Valenzschwingungen. Der μ_2 -verbrückende Hydroxo-Ligand gibt sich durch die scharf ausgeprägte OH-Valenzschwingung bei ca. 3540 cm⁻¹ zu erkennen. Die Anwesenheit der Hydrido-Liganden in den Kationen 6 und 7 wird durch ein Signal bei $\delta = -7$ in den ¹H-NMR-Spektren angezeigt (Tab. 8). Dabei liegen die Resonanzen in den Chloro-Komplexen vom Typ 6 um ca. 1 ppm bei tieferem Feld als in den Hydroxo-Komplexen 7.

Tabelle 7: Charakteristische IR-Daten der zweikernigen Benzen-Ruthenium-Hydrido-Komplexe (cm⁻¹)^a

Kation	$\nu(\text{OH})$	$\nu_{\text{asym}}(\text{OCO})$	$\nu_{\text{sym}}(\text{OCO})$
6a	—	1543 (s)	1441 (s)
6b	—	1540 (m)	1402 (m)
7a	3536 (m)	1542 (s)	1438 (s)
7b	3521 (m)	1547 (m)	1398 (m)
7c	3534 (m)	1520 (s)	1397 (s)
7d	3547 (m)	1546 (s)	1439 (m)
7e	3544 (m)	1545 (s)	1439 (m)

^a KBr-Tabletten der Hexafluorophosphate

Tabelle 8: $^1\text{H-NMR}$ -Spektren der zweikernigen Benzen-Ruthenium-Hydrido-Komplexe^a

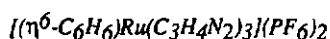
	Kation	Benzen- Ligand ^b	Hydrido- Ligand ^b	weitere Signale
	6a	6.26	-6.19	1.73 (s, Me)
	6b	6.22	-6.26	3.19 (s, CH ₂), 6.86 (d, CH _{ar} , 2,6, J=8Hz), 6.69 (d, CH _{ar} , 3,5, J=8Hz)
	7a	6.00	-7.14	1.67 (s, Me)
	7b	5.94	-7.20	3.13 (s, CH ₂), 6.88 (d, CH _{ar} , 2,6, J=8Hz), 6.69 (d, CH _{ar} , 3,5, J=8Hz)
	7c	6.07	-6.97	7.36 - 7.73 (m, C ₆ H ₅)
	7d	5.99	-7.17	0.95 (d, Me, J=7Hz), 3.53(d, CH(OH), J=5Hz), 3.73 (m, CH(OH))
	7e	5.99	-7.16	0.69 (tr, Me, J=7Hz), 1.29 (m, CH ₂), 3.59 (m, CH)

^a Lösungsmittel: Aceton-d₆ ^b Singulett

In den Kationen 6 und 7 sind die Metallatome von vier unterschiedlichen Liganden umgeben und erfüllen somit das Kriterium der Chiralität. Allerdings sind für beide Rutheniumatome die Liganden die gleichen, woraus folgt, daß sie entgegengesetzte Konfigurationen besitzen und die Kationen 6 und 7 als Mesoformen anzusprechen sind.

3.3.2. Versuche zur Synthese hydridischer Zweikernkomplexe mit N-Donor-Liganden.

Isolierung und Charakterisierung des Pyrazolkomplexes



Während die Hydrierung von Bis(benzen)terachlordiruthenium in Wasser auch in Anwesenheit von Carboxylaten und α -Hydroxycarboxylaten verläuft, gelang es nicht, Hydrido-Komplexe darzustellen, in denen Liganden mit Stickstoffatomen enthalten sind. Die Komplexe zwischen dem Benzen-Ruthenium-Fragment und N-Donor-Liganden sind wesentlich stabiler als solche mit Carboxylato-Liganden. Dadurch wird die Koordination von molekularem Wasserstoff und seine nachfolgende heterolytische Spaltung wirkungsvoll unterbunden. Diese Beobachtung wurde sowohl mit α -Aminosäuren, Stickstoffheterocyclen (Pyrazol und Pyrazin) als auch Carbonsäuren von Stickstoffheterocyclen gemacht. Während die Komplexbildung zwischen Aminosäuren und der Benzen-Ruthenium-Einheit in der Literatur bereits gut dokumentiert ist^{56,57} und deshalb auf eine eingehendere Untersuchung unsererseits verzichtet wurde, gelang durch die Reaktion von Triaqua(benzen)ruthenium(II) mit Pyrazol die Isolierung und Charakterisierung des bisher unbekanntes Komplexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_3](\text{PF}_6)_2$ (Kation 8). Er vervollständigt die Reihe der mononuklearen Pyrazolkomplexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_a\text{Cl}_{(3-a)}]^{(a-1)+}$ ($a = 1-3$), von denen bisher nur das Mono- und das Disubstitutionsprodukt bekannt waren.⁵⁸

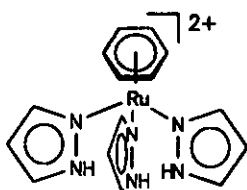
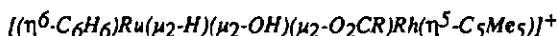


Abb. 12: $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_3]^{2+}$ (8)

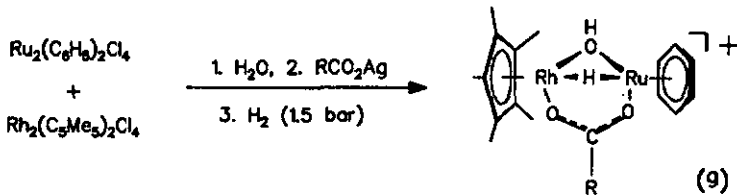
3.4. Aufbau gemischtmetallischer Ruthenium-Rhodium-Zweikernkomplexe

3.4.1. Synthese und Charakterisierung der hydridischen Zweikernkomplexe



Angesichts der zahlreichen Ähnlichkeiten im chemischen Verhalten der Fragmente $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{II})$ und $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{III})$ stellt sich die Frage nach der Existenz gemischter Ruthenium-Rhodium-Komplexe mit Hydrido-Liganden. In der Tat führt die gemeinsame Hydrolyse von $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$ und $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}_2\text{Cl}_4$, gefolgt von Chloridfällung mit Silbercarboxylat und Hydrierung, zur Bildung eines komplexen Reaktionsgemischs, das neben reinen Ruthenium- und Rhodium-Hydrido-Komplexen auch den heterometallischen Komplex $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu\text{-H})(\mu\text{-OH})(\mu\text{-O}_2\text{CR})\text{Rh}(\text{C}_5\text{Me}_5)]^+$ (9) enthält (Schema 9). Die Abtrennung von 9 aus diesem Gemisch stellt ein besonderes Problem dar, das durch fraktionierte Kristallisation der Hexafluorophosphate im Falle des Acetato-Komplexes 9a und durch Extraktion des Perchlorates von 9b mit Chloroform gelöst werden kann.

Das wichtigste spektroskopische Charakteristikum der Kationen vom Typ 9 ist die Aufspaltung des Hydridsignals im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zum Dublett durch Kopplung mit dem NMR-aktiven Rhodium-Isotop ^{103}Rh ($I = \frac{1}{2}$, $J^{(\text{H-Rh})} = 26$ Hz, Tab. 9). Im IR-



Kation	R
9a	CH ₃
9b	(S)-CH ₂ -CH(OH)-CH ₃

Schema 9:

Synthese von Ruthenium-Rhodium-Komplexen mit Hydrido-Liganden (I)

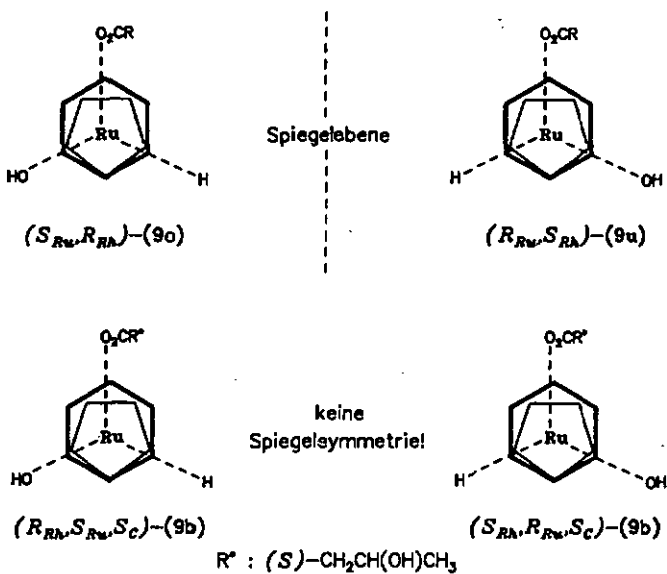


Abb. 13: Stereoisomerie in gemischtmetallischen Hydrido-Komplexen vom Typ 9 (Newman-Projektionen)

Tabelle 9: ¹H-NMR-Spektren der gemischtmetallischen Ruthenium-Rhodium-Hydrido-Komplexe 9a und 9b^a

	Kation	Aromat.		Hydrido-		weitere Signale
		Liganden ^b		Liganden		
[(C ₆ H ₆)Ru(OH)(H)(O ₂ CMe)- Rh(C ₅ Me ₅)](PF ₆)	9a	5.92/	1.95	-7.59 (d, J ^(H,Rh) =26Hz)		1.73 (s, Me)
	[(C ₆ H ₆)Ru((S)-O ₂ CCH ₂ CH(OH)Me)- (OH)(H)Rh(C ₅ Me ₅)](BPh ₄)	9b	5.89/	1.97	-7.54 (d, J ^(H,Rh) =26Hz)	

^a Aceton-d₆

^b Singulettis

^c Gemisch der Diastereoisomeren

Spektrum dominieren - wie in den reinen Ruthenium-Komplexen - die Valenzschwingungen des Hydroxo- und des Carboxylato-Liganden.

Tabelle 10: Charakteristische IR-Daten der Ruthenium-Rhodium-Komplexe **9a** und **9b** (cm^{-1})^a

Kation	$\nu(\text{OH})$	$\nu_{\text{asym}}(\text{OCO})$	$\nu_{\text{sym}}(\text{OCO})$
9a ^b	3558 (m)	1542 (s)	1418 (s)
9b ^c	3524 (m)	1543 (m)	1425 (m)
^a KBr-Tabletten	^b Hexafluorophosphat	^c Tetraphenylborat	

Gemischtmetallische Komplexe vom Typ 9 sind besonders unter stereochemischen Gesichtspunkten von Interesse. Sie enthalten zwei *verschiedene* Metallatome in einer chiralen Umgebung und existieren demzufolge als Paar von Enantiomeren. (Die dafür in Abb. 13 verwendeten Konfigurationsbezeichnungen ergeben sich aus der Anwendung der CAHN-INGOLD-PRELOG-Regeln, die von STAINLEY und BAIRD für chirale metallorganische Komplexe erweitert wurden.)⁵⁹ Wird jedoch ein chirales Carboxylat als Brückenligand verwendet, wie es im Kation **9b** mit (*S*)-3-Hydroxybutyrat der Fall ist, wird ein Paar von Diastereoisomeren erhalten. Die in beiden Stereoisomeren gleiche Konfiguration des chiralen C-Atoms entfernt die zwischen den Enantiomeren vorhandene Spiegelebene (Abb. 13). Die Komplexe (*R*_{Rh},*S*_{Ru},*S*_C)-**9b** und (*S*_{Rh},*R*_{Ru},*S*_C)-**9b** zeigen geringfügig verschiedene ¹H-NMR-Spektren nur für den Carboxylato-Liganden ($\Delta = 0.01$ ppm für das Dublett der Methylgruppen), hingegen sind die Signale sowohl für die aromatischen als auch für die Hydrido-Liganden nicht unterscheidbar. Die Methylgruppen-Signale der Diastereoisomeren sind von gleicher Intensität, was auf das Fehlen einer Diastereoselektivität in der Bildung von **9b** hinweist.

Die Auftrennung des Diastereoisomeren-Gemischs von **9b** gelingt unter Anwendung der Umkehrphasen-Ionenpaar-Chromatographie. Diese spezielle Form der HPLC erlaubt die Trennung ionischer Substanzgemische durch Zugabe eines Ionenpaar-Reagens zum Eluenten, in diesem Falle Natriumdodecylsulfat. Das langkettige Anion hat dabei die Aufgabe, mit den zu trennenden kationischen Komplexen *neutrale* Ionenpaare zu bilden. Diese treten dann in Wechselwirkung mit der hydrophoben Oberfläche des mit Alkylketten modifizierten Siliciumdioxids, was zu einer komplexspezifischen Verlängerung der Retentionszeiten führt. Eine erste analytische Anwendung dieser Technik auf Benzen-Ruthenium-Komplexe mit Aminosäure-Liganden wurde kürzlich von H.-J. GÖTZE *et al.* beschrieben.⁶⁰ Dabei scheiterte eine Übertragung vom analytischen auf den präparativen Maßstab an der schwierigen Abtrennung des in großen Mengen vorhandenen Natriumdodecylsulfats vom in starker Verdünnung anfallenden Produkt. Dieses Problem macht auch im Falle von Kation **9b** eine Isolierung der reinen Diastereoisomeren unmöglich.

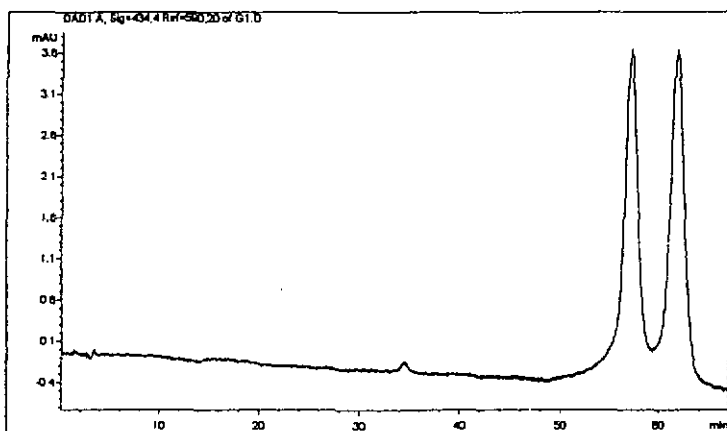
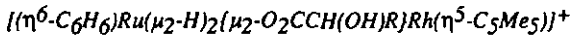


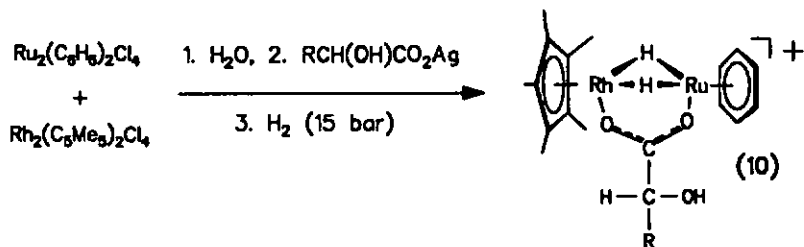
Abb. 14: Auftrennung des Diastereoisomerengemischs von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu_2\text{-OH})(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-S})\text{-O}_2\text{CCH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{Me}]\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)(\text{ClO}_4)$ (Kation **9b**) unter Anwendung der Umkehrphasen-Ionenpaar-Chromatographie. HPLC-Bedingungen: Nucleosil 100-7-C₁₈, 1.25 g l⁻¹ Natriumdodecylsulfat, Wasser / Aceton (v/v) 65 / 35%.

Optisch aktive Benzen-Ruthenium-Komplexe sind seit den grundlegenden Arbeiten von H. BRUNNER aus dem Jahre 1977 bekannt⁶¹ und entstehen in einigen Fällen mit hoher Diastereoselektivität, z.B. mit sterisch anspruchsvollen Aminosäure-Liganden.⁵⁷ In den beiden Diastereoisomeren von **9b** findet sich zum ersten Mal ein *zweites chirales Metallatom* in einem optisch aktiven Benzen-Ruthenium-Komplex. Sie gehören damit zur kleinen Gruppe der metallorganischen Moleküle mit mehreren chiralen Metallzentren.

3.4.2. *Synthese und Charakterisierung der hydridischen Zweikernkomplexe*



Versuche zur Darstellung gemischtmetallischer Ruthenium-Rhodium-Spezies mit α -Hydroxycarbonsäuren ergaben statt *Monohydrido*-Komplexen vom Typ 9 *Dihydrido*-Komplexe der Formel $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu_2\text{-H})_2\{\mu_2\text{-O}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{R}\}\text{Rh}(\text{C}_5\text{Me}_5)]^+$ (10) (Schema 10). Offensichtlich wirkt der sperrig substituierte α -Kohlenstoff wie ein Keil und vergrößert so den Winkel zwischen den beiden Halbsandwich-Einheiten. Dieser Vorgang wird durch den Austausch des Hydroxo-Brückenliganden gegen einen kleineren zweiten Hydrido-Liganden begünstigt. Der im Vergleich zu $\mu_2\text{-OH}$ basischere zweite Hydrido-Ligand kompensiert darüber hinaus den Verlust an Elektronendichte am Ruthenium, hervorgerufen durch den Austausch von Carboxylat ($\text{pK}_\text{S} \approx 5$) gegen Hydroxycarboxylat ($\text{pK}_\text{S} \approx 3$). Wird die Reaktion bei Atmosphärendruck durchgeführt, finden sich noch Anteile hydroxo-überbrückter Komplexe im Produktgemisch; diese werden bei Anwendung höherer Drücke jedoch in die Dihydrido-Komplexe umgewandelt. Die Einführung des zweiten Hydrido-Liganden hat den Verlust der Chiralität der Metallatome zur Folge, da diese nun jeweils zwei gleiche Liganden tragen.

**Schema 10:**

Synthese von gemischtmetallischen Ruthenium-Rhodium-Komplexen mit Hydrido-Liganden (II)

Kation	R
10a	CH ₃
10b	C ₆ H ₅

Der Komplex 10b mit (*S*)-Mandelat als Brückenligand zeichnet sich durch ein ungewöhnliches NMR-spektroskopisches Verhalten aus. Das im Hydridbereich zu erwartende Dublett für zwei äquivalente Hydrido-Liganden (vergl. Tabl. 11 für das Lactat-Derivat 10a) ist ersetzt durch zwei sich überlagernde Multipletts. Sie zeigen eine Nichtequivalenz der beiden Hydrido-Liganden an und entstehen durch deren Kopplung untereinander und mit dem NMR-aktiven Rhodium-Atom. Das Vermessen des Spektrums mit zwei Geräten verschiedener Feldstärken (zur Überprüfung der Kopplungskonstanten) und eine Spektrensimulation (LAME / VNMR 4.1, VARIAN NMR Instruments, 1989) bestätigen das in Abb. 15 gezeigte Aufspaltungsschema.

Tabelle 11: ^1H -NMR-Spektren der gemischtmetallischen Ruthenium-Rhodium-Komplexe **10a** und **10b**^a

	Kation	Aromat. Liganden ^b	Hydrido- Liganden	weitere Signale
[(C ₆ H ₆)Ru(H) ₂ (O ₂ CCH(OH)Me)Rh-(C ₅ Me ₅)](BPh ₄)	10a	6.02/	-12.05 (d, J ^(H,Rh) =35Hz)	1.19 (d, Me, J=7Hz), 4.06 (d, CH(OH), J=6Hz)
		1.93		4.27 (m, CH(OH)), 6.73 - 7.34 (m, BPh ₄)
[(C ₆ H ₆)Ru((S)-O ₂ CCH(OH)C ₆ H ₅)-(H) ₂ Rh(C ₅ Me ₅)](BPh ₄)	10b	6.05/	-12.02 (dd,	4.81 (d, CH(OH), J=6Hz), 5.31 (d, CH(OH)
		1.92	J ^(H,Rh) =35Hz, J ^(H,H) =4Hz)	J=6Hz), 6.73 - 7.34 (m, BPh ₄ , C ₆ H ₅)
			-12.07 (dd,	
			J ^(H,Rh) =35Hz, J ^(H,H) =4Hz)	

^a Lösungsmittel Aceton-d₆ ^b Singulett

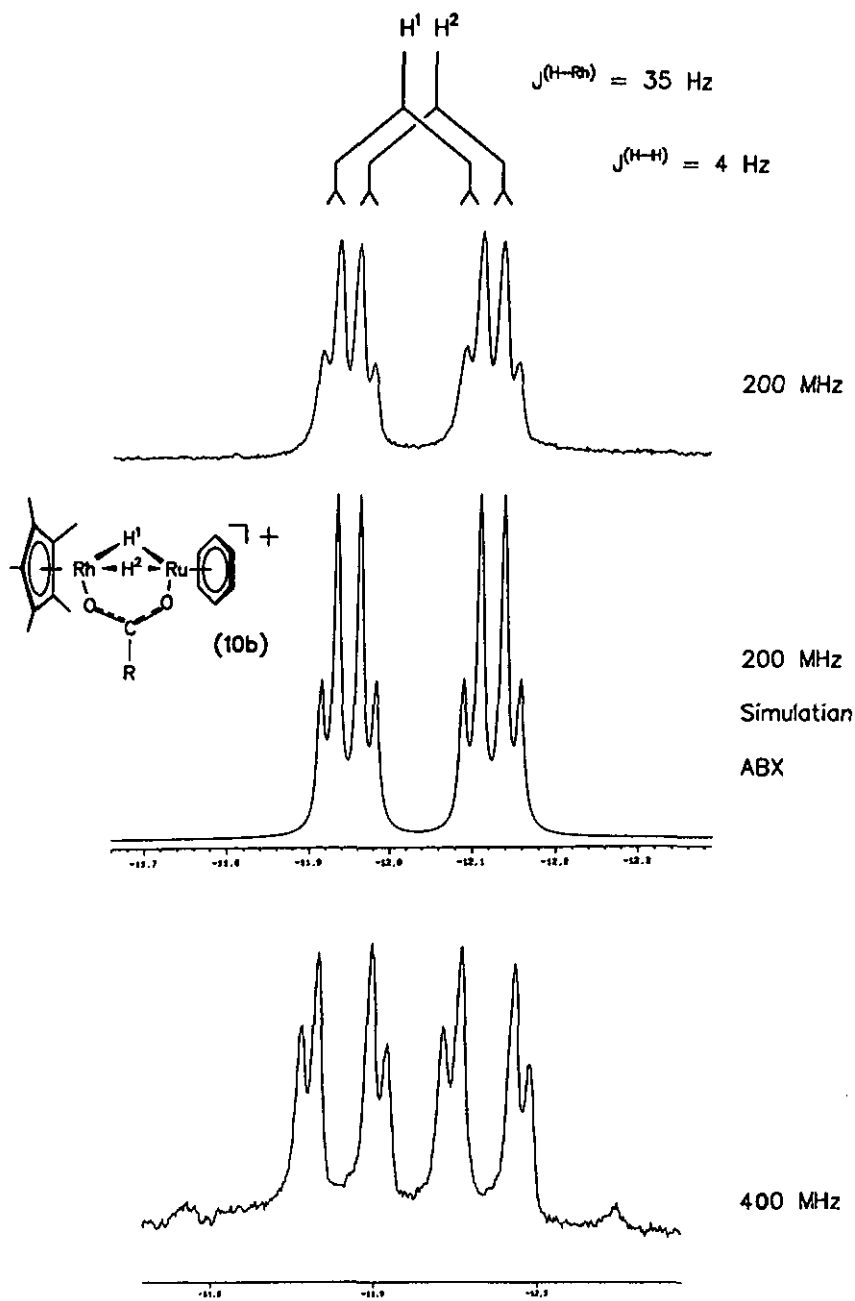


Abb. 15: 1H -NMR-Spektrum von 10b im Hydridbereich

3.4.3. Die Festkörperstruktur von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu_2\text{-H})_2\{\mu_2\text{-}(L)\text{-}(+)\text{-O}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5\}\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)](\text{ClO}_4)$

Für eine Röntgen-Strukturanalyse geeignete Einkristalle konnten aus einer mit Hexan überschichteten Lösung des Perchlorates von **10b** gewonnen werden. Die gefundene molekulare Struktur des Kations ist in Abb. 16 wiedergegeben; wichtige Bindungslängen, -winkel und Torsionswinkel sind in den Tabellen 12 und 13 zusammengefaßt.

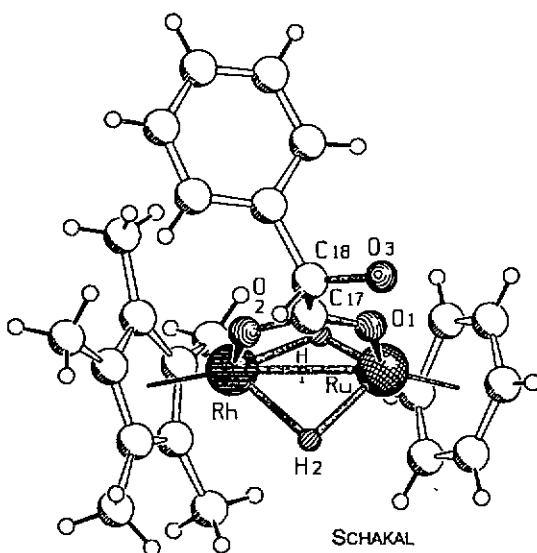


Abb. 16: SCHAKAL⁴⁸-Plot des gemischtmetallischen Kations $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu_2\text{-H})_2\{\mu_2\text{-}(S)\text{-O}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5\}\text{Rh}(\text{C}_5\text{Me}_5)]^+$ (**10b**).

Tabelle 12: Ausgewählte Bindungslängen (Å), -winkel und Torsionswinkel (°) für $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-S})\text{-O}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5]\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)]^+$ (Kation 10b)

Ru-O(1)	2.081(10)	Ru-H(1)-Rh	124(4)
Ru - <i>Car.</i> (av.)	2.17	Ru-H(2)-Rh	96(4)
Ru-Rh	2.674(2)	C(17)-O(1)-Ru	124.6(10)
Ru-H(1)	1.31(12)	C(17)-O(2)-Rh	120.9(10)
Ru-H(2)	1.95(10)	O(1)-C(17)-O(2)	126.1(13)
Rh-O(2)	2.072(10)	O(1)-C(17)-C(18)	118(2)
Rh - <i>Car.</i> (av.)	2.14	O(2)-C(17)-C(18)	116(2)
Rh-H(1)	1.71(11)	O(3)-C(18)-C(19)	115(2)
Rh-H(2)	1.97(11)	O(3)-C(18)-C(17)	112(2)
O(1)-C(17)	1.24(2)	C(19)-C(18)-C(17)	106.8(14)
O(2)-C(17)	1.27(2)		
O(3)-C(18)	1.38(2)	O(1)-Ru-Rh-O(2)	-3.4(4)
C(17)-C(18)	1.54(2)	Ru-O(1)-C(17)-O(2)	3(3)
C(18)-C(19)	1.53(2)	Ru-O(1)-C(17)-C(18)	-178.8(11)
		Rh-O(2)-C(17)-O(1)	-7(3)
O(1)-Ru-Rh	82.6(3)	O(1)-C(17)-C(18)-O(3)	-9(3)
O(2)-Rh-Ru	85.3(3)	O(2)-C(17)-C(18)-O(3)	170(2)

Der Komplex besteht aus einer $(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}$ - und einer $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}$ -Einheit. Neben dem μ_2 -Mandelato-Liganden wurden auch beide verbrückenden Hydrido-Liganden in der Struktur lokalisiert. Die unterschiedlichen Platzansprüche von Carboxylato- und Hydrido-Liganden haben eine nichtparallele Anordnung der beiden Halbsandwich-Fragmente zur Folge, deren Ebenen einen Winkel von 69° zueinander bilden. Besondere Aufmerksamkeit verdient die räumliche Anordnung des Mandelato-Liganden. Während die Phenylgruppe unerwarteterweise in Richtung des sterisch anspruchsvollen Pentamethylcyclopentadienyl-Systems zeigt, stehen der Sauerstoff aus der

Hydroxylgruppe O(3) und der dem Rutheniumatom zugewandte Sauerstoff aus der Carboxylato-Gruppe O(1) in kleinstmöglicher Entfernung zueinander [O(1)···O(3) 2.66(2) Å]. Obwohl das Wasserstoffatom der Hydroxylgruppe nicht lokalisiert werden konnte, vermuten wir eine Wasserstoff-Brückenbindung O(1)···H-O(3) als Erklärung für diesen experimentellen Befund. Wie aus dem $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zu ersehen, bleibt auch in Lösung diese schwache Wechselwirkung bestehen und blockiert die freie Rotation des Carboxylato-Liganden um die Achse C(17) — C(18). Das führt zur oben beschriebenen Inequivalenz der Hydrido-Liganden.

Kation **10b** stellt das Bindeglied dar zwischen den bekannten homometallischen Hydrido-Komplexen $[(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CMe})]^+$ ⁴⁰ und $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}_2(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CMe})]^+$.²⁷ Während für den Ruthenium-Komplex keine Strukturdaten vorliegen, wurde vom Rhodium-Komplex eine Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt, die einen detaillierten Vergleich mit **10b** erlaubt. Abgesehen von der nahezu identischen Metall-Metall-Bindungslänge [Ru-Rh 2.674(2) Å vs. Rh-Rh 2.680(1) Å], liegen die wichtigen Unterschiede zwischen dem Ru-Rh-Komplex und dem homometallischen Rh-Komplex in der Nichtequivalenz der Hydride von **10b** und im Neigungswinkel der aromatischen Liganden zueinander. Während die Hydrido-Liganden im Rh-Rh-Kation fast äquivalente Positionen einnehmen (was die Bindungslängen und -winkel zu den Metallen betrifft), ist in **10b** die Ru-H(1)-Bindung merklich kürzer als die anderen drei Metall-Hydrid-Bindungen (Tab. 13). Demzufolge unterscheiden sich auch die Winkel Ru-H(1)-Rh und Ru-H(2)-Rh deutlich um einen Betrag von 28°. Darüberhinaus sind die beiden aromatischen Liganden im Rhodium-Komplex mit 56° merklich schwächer gegeneinander geneigt als in **10b** (69°). Unseres Wissens nach zeigt die Röntgen-Strukturanalyse des Perchlorates von **10b** zum ersten Mal ein Molekül, das eine direkte Metall-Metall-Bindung zwischen den beiden Fragmenten $(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}$ und $(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}$ aufweist. Dies ist im bisher berichteten heterometallischen Komplex $[(\text{C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\mu_2\text{-PO}(\text{OMe})_2)_2(\mu_2\text{-C}_3\text{H}_3\text{N}_2)\text{Ru}(\text{C}_6\text{H}_6)]^+$ nicht der Fall.⁶²

Tabelle 13: Vergleich von Metall-Hydrid-Bindungslängen und -winkeln

[(C ₆ H ₆)Ru(μ ₂ -H) ₂ {μ ₂ -(S)-O ₂ C-CH(OH)C ₆ H ₅ }Rh(C ₅ Me ₅)] ⁺ (10b)		[(C ₅ Me ₅)Rh ₂ (μ ₂ -H) ₂ (μ ₂ -O ₂ CMe)] ⁺	
Ru-H(1)	1.31(12)	Rh(1)-H(1)	1.73(10)
Ru-H(2)	1.95(10)	Rh(1)-H(2)	1.65(10)
Rh-H(1)	1.71(11)	Rh(2)-H(1)	1.73(10)
Rh-H(2)	1.97(11)	Rh(2)-H(2)	1.75(10)
Ru-H(1)-Rh	124(4)	Rh(1)-H(1)-Rh(2)	101(5)
Ru-H(2)-Rh	96(4)	Rh(1)-H(2)-Rh(2)	104(5)

4. Intercalation kationischer Benzen-Ruthenium-Komplexe in Hectorit

Die positive Ladung und die Wasserlöslichkeit der dargestellten Aren-Ruthenium-Komplexe mit Hydrido-Liganden veranlaßten uns, deren Einlagerung in Schichtsilicate und eine damit verbundene Eignung als heterogenes Katalysatorsystem zu untersuchen. Die katalytische Anwendung von Aren-Ruthenium-Komplexen zur Aromatenhydrierung in homogener Phase wurde bereits beschrieben.⁴¹ Daraus konnte auf das Vorhandensein eines katalytischen Potentials der von uns dargestellten Komplexe geschlossen werden. Als Trägersystem wurde das zum Kationenaustausch fähige, synthetische Schichtsilicat Hectorit ausgewählt.

4.1. Struktur und Eigenschaften des Schichtsilicates Hectorit

Der Name Hectorit steht für ein Tonmineral, das auf Grund seiner Blattsstruktur in die Gruppe der Schichtsilicate eingeordnet wird. Die in Abb. 17 dargestellte blattähnliche Morphologie von Hectorit⁶³ entsteht durch Kondensation von Kieselsäure in zwei Raumrichtungen, wobei sich SiO_4 -Tetraeder ausbilden. Durch Anlagerung einer $\text{Mg}(\text{O}, \text{OH})_6$ -Schicht in oktaedrischer Koordination und einer weiteren SiO_4 -Tetraederschicht entsteht ein Dreischicht-Tonmineral vom 2:1-Typ, das der Substanzklasse der Smectite zuzuordnen ist. Die Hectoritstruktur leitet sich vom trioktaedrischen Talk ab. Der Unterschied besteht im teilweisen Ersatz von Magnesiumionen in der Oktaederschicht durch Lithiumionen, der zu einer negativen Überschußladung führt. Diese Überschußladung muß durch Kationen in den Zwischenschichträumen kompensiert werden. Da die Zwischenschicht-Kationen von Hectorit nicht fest an das Silicatgitter gebunden sind, sondern gegen anorganische und organische Kationen ausgetauscht werden können, verfügt Hectorit über ein Kationenaustausch-Vermögen, das je nach Synthesemethode schwankt und bei dem von uns eingesetzten Produkt einen Wert 104 meq / 100 g aufweist.⁶⁴

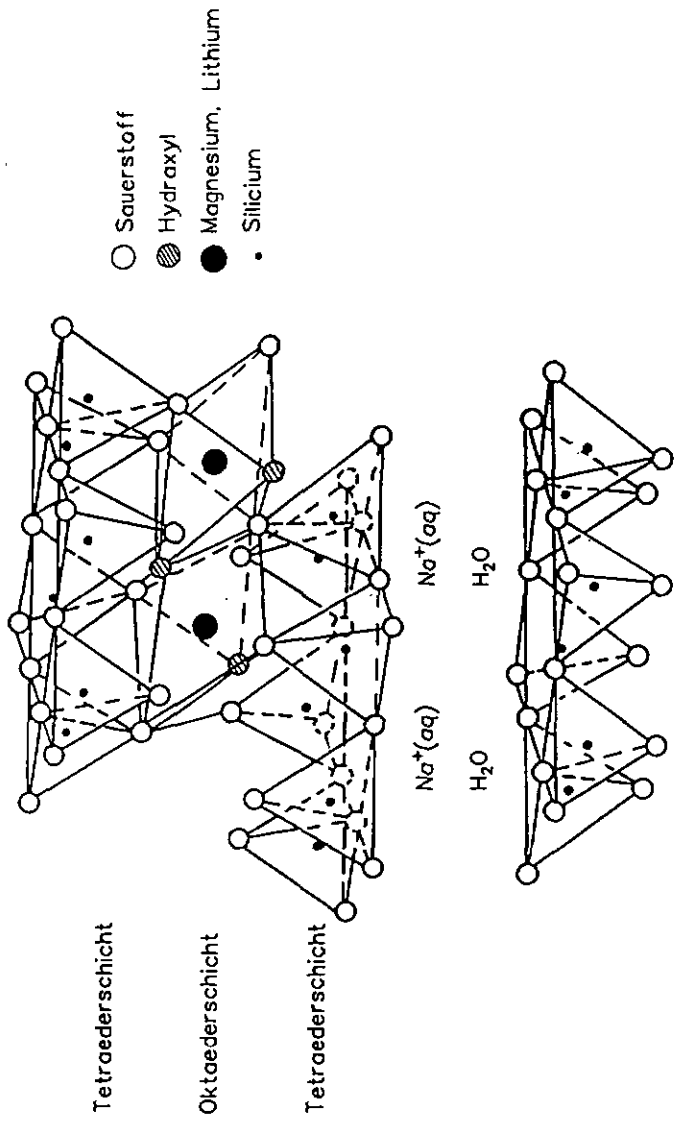
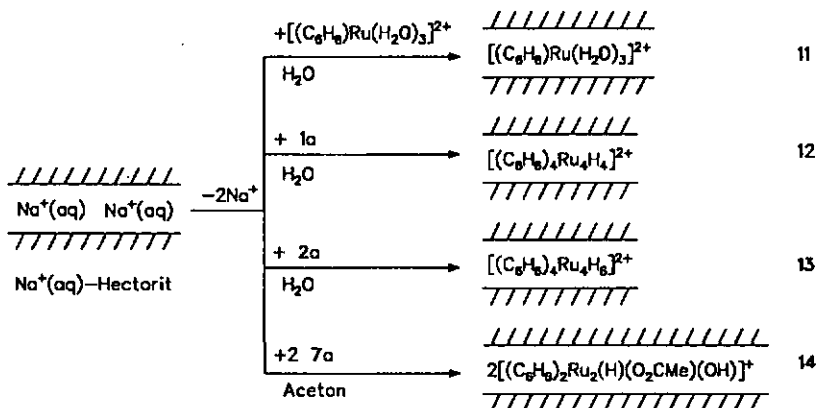


Abb. 17: Struktur des Schichtsilicates Hectorit

4.2. Kationenaustausch von $\text{Na}^+(\text{aq})$ -Hectorit mit Benzen-Ruthenium-Komplexen

Die Reaktion der Komplex-Kationen $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_4]^{2+}$ (1a), $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_6]^{2+}$ (2a) und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2(\mu\text{-H})(\mu\text{-O}_2\text{CMe})(\mu\text{-OH})]^+$ (7a) mit $\text{Na}^+(\text{aq})$ -haltigem Hectorit führt in wässriger bzw. acetonischer Lösung zu den modifizierten Hectoriten 11, 12, 13 und 14 (Schema 11). Die Einlagerung ist mit einer vollständigen Entfärbung der wässrigen bzw. acetonischen Lösung sowie einer Verfärbung der $\text{Na}^+(\text{aq})$ -haltigen Hectorite nach gelb (11), braun (12), tiefviolett (13) und ocker (14) verbunden.



Schema 11: Einlagerung von Benzen-Ruthenium-Komplexen in $\text{Na}^+(\text{aq})$ -Hectorit

Die Infrarotspektren der rutheniumhaltigen Hectorite 11, 12, 13 und 14 weisen die für Hectorite charakteristischen Absorptionen im Bereich der $\nu(\text{OH})$ -, $\nu(\text{SiO})$ - und $\nu(\text{MgO})$ -Valenzschwingungen auf (Tab. 14). Die aromatischen Liganden der eingelagerten Komplexe geben sich durch die im Vergleich zu den freien Komplexen nach höheren Wellenzahlen verschobenen $\nu(\text{CH})$ - und $\nu(\text{CC}_{\text{ar}})$ -Valenzschwingungen zu erkennen. Eine Aufweitung der Hectorit-Zwischenschichtabstände durch Einlagerung der Benzen-

Ruthenium-Komplexe ist röntgenographisch nachweisbar. Der unterschiedliche sterische Anspruch der Komplexkationen in den Zwischenschichten führt dabei zu deutlichen Unterschieden in den Basalabständen (11: 15.0 Å, 12 und 13: 18.5 Å, 14: 15.5 Å).

Tab. 14: Infrarot- und Röntgendaten der rutheniumhaltigen Hectorite

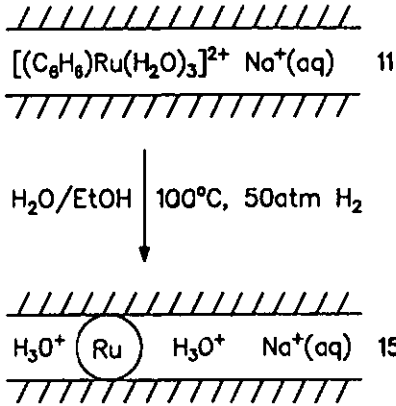
Verbindung	11	12	13	14
<i>IR-Spektrum (cm⁻¹)</i>				
v(OH)	3695w	3695w	3695w	3695w
v(SiO)	1080vs	1080vs	1080vs	1080vs
	990vs	990vs	990vs	990vs
	645m	645m	645m	645m
v(MgO)	540sh	540sh	540sh	540sh
v(CH)	3105m	3085m	3085m	3100m
v(CC _{ar})	1437m	1438m	1438m	1436m
v(OCO)	-	-	-	1543m
<i>Röntgendaten (Å)</i>				
Basalabstand d ₀₀₁	15.0	18.5	18.5	15.5

4.3. Katalytische Hydrierung von Benzen mit rutheniumhaltigen Hectoriten

Die katalytische Hydrierung von Aromaten mit Aren-Ruthenium-Hydrido-Komplexen in homogener Phase wurde von M. A. BENNETT *et al.* untersucht.⁶⁵ Dabei wurde eine geringe katalytische Aktivität der eingesetzten Komplexe festgestellt. Nachdem eigene Vorversuche zur katalytischen Benzenhydrierung mit den rutheniumhaltigen Hectoriten 11, 12, 13 und 14 zu unbefriedigenden Ergebnissen geführt hatten, wurden die Experimente um eine vorgelagerte Wasserstoff-Reduzierung der eingelagerten Komplexe zu metallischem Ruthenium erweitert.

Ähnliche Katalysatorsysteme (Ruthenium auf Siliciumdioxid,⁶⁶ Zeolithen⁶⁷ und Aktivkohle⁶⁸) sind in der Literatur dokumentiert. Rutheniumhaltiger Hectorit findet erstmals durch SHIMAZU *et al.* bei der Gasphasen-Hydrierung von Olefinen Erwähnung⁶⁹ und wird durch Reduktion von $[\text{Ru}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ -haltigem Hectorit erhalten. Um die Anwendung dieses Katalysatortyps zu erweitern, wurden von uns verschiedene rutheniumhaltige Hectorite synthetisiert und anhand der Flüssigphasenhydrierung von Benzen auf ihre katalytisches Potential hin getestet. Dabei waren sowohl die Wahl der Ruthenium-Katalysator-Vorstufe als auch der Einfluß des Lösungsmittels bei der Hydrierung von besonderem Interesse.

Die rutheniumhaltigen Hectorite 11, 12 und 13 wurden zunächst bei 100 °C unter 50 atm Wasserstoffdruck in wässriger bzw. ethanolischer Lösung zu den schwarzen, rutheniummetallhaltigen Hectoriten 15, 16 und 17 (Ruthenium(0)-Hectorite) reduziert. Niedrigere Vorhydriertemperaturen sind für eine Reduzierung nicht ausreichend, und es ist eine mindestens 75 %ige Beladung des Hectorits mit Rutheniumkomplex (bezogen auf die CEC von 104 meq / 100 g) für die Bildung von Rutheniummetall erforderlich. Nach niedrigerer Beladung findet selbst bei höheren Temperaturen keine Reduktion statt. Um die Quellfähigkeit des Katalysators in Wasser und Ethanol zu erhalten, wurde auf eine vollständige Beladung verzichtet. Die in der Zwischenschicht verbleibenden 25 % an $\text{Na}^+(\text{aq})$ -Ionen stellen somit eine wichtige Voraussetzung für die Zugänglichkeit der katalytisch aktiven Rutheniumzentren in den Zwischenschichträumen von Hectorit dar. In Schema 12 ist die Reduktion der mit Benzen-Ruthenium-Komplex beladenen Hectorite am Beispiel von $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ -haltigem Hectorit (11) schematisch wiedergegeben. Es ist davon auszugehen, daß der Ladungsverlust infolge Reduzierung der metallorganischen Kationen durch Bildung und Einlagerung von Hydroniumionen ausgeglichen wird.



Scheme 12: Reduzierung von [(C₆H₆)Ru(H₂O)₃]²⁺-haltigem Hectorit

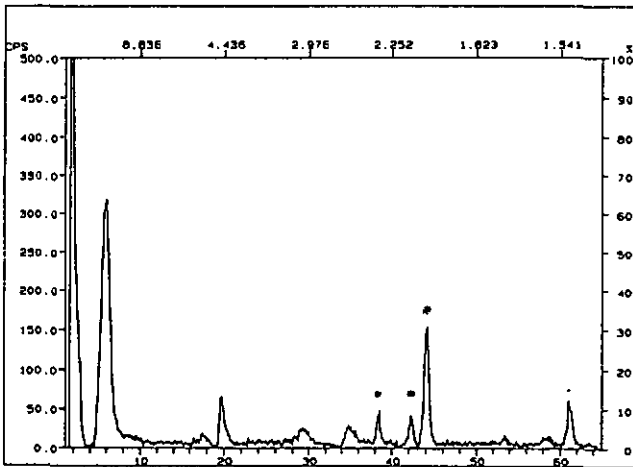


Abb. 18: Röntgen-Pulverdiffraktogramm von Ruthenium(0)-Hectorit (15) (*=Ru(0))

Die Anwesenheit von mikrokristallinem metallischen Ruthenium wurde anhand der typischen Reflexe im Röntgen-Pulverdiffraktogramm nachgewiesen⁷⁰ (Abb. 18). Der Basalabstand der aus wässriger Suspension orientierten Proben beträgt vor und nach der Hydrierung 15.0 Å und die Infrarotspektren weisen für Hectorit 15 keine $\nu(\text{CC}_{\text{ar}})$ -Valenzschwingung mehr auf. Auch die Hectorite 16 und 17 zeigen nach der Reduzierung mit Wasserstoff im Röntgen-Pulverdiffraktogramm die für Rutheniumkristallite charakteristischen Reflexe. Der Basalabstand sinkt dabei in den reduzierten Hectoriten 16 und 17, entstanden aus 12 und 13, von 18.5 auf 15.0 Å. Die $\nu(\text{CC}_{\text{ar}})$ -Valenzschwingungen sind ebenfalls nicht mehr nachweisbar.

Die katalytische Aktivität der reduzierten Hectorite wurde anschließend in wässriger und ethanolischer Lösung anhand der Hydrierung von Benzen zu Cyclohexan untersucht. Die Hydrierung im Zweiphasensystem Aromat / Wasser war in Anbetracht der leichten Abtrennung des Reaktionsprodukts von besonderem Interesse. Sie wurde bei 50 °C unter einem Wasserstoffdruck von 50 atm durchgeführt. Die Ausbeute an Cyclohexanen wurde anschließend $^1\text{H-NMR}$ -spektrometrisch bestimmt. Im Laufe der Untersuchungen erwiesen sich jedoch die relativ niedrige Hydrieraktivität (c.t.r. = 1895 h⁻¹) und deren starke Abhängigkeit von der Rührgeschwindigkeit als ungünstig. Die Ursache dafür ist in der zusätzlichen Phasengrenze Aromat / Wasser zu sehen. Nur bei hohen Rührgeschwindigkeiten (700 min⁻¹) kommt der Aromat in ausreichenden Kontakt mit dem ausschließlich in der wässrigen Phase suspendierten Katalysator. In diesem Sinne ist diese Art der Reaktionsführung als diffusionskontrolliert zu betrachten.

Ein Ausweg aus den im Zweiphasensystem auftretenden Problemen bot sich durch Austausch des Lösungsmittels Wasser gegen Ethanol an. Die Katalysebedingungen von 50 °C und 50 atm Wasserstoff wurden beibehalten, nur mußte der Katalysator vor der Entnahme der zu analysierenden Proben abfiltriert werden. Wenn mehrere Katalysedurchgänge verfolgt werden sollten, wurde nach der Sedimentation des

Katalysators im Autoklavenglas genau die Hälfte des Gemisches aus Ethanol, Benzen und Cyclohexan entnommen und ein 1:1-Gemisch aus Ethanol und Aromat nachgeladen. Anhand dieser Versuche konnten wir eine hohe Aktivität des Katalysators von c.t.r. = 4150 h^{-1} in mehr als zehn Katalysedurchgängen nachweisen. Auch röntgenographisch erwies sich der Katalysator nach zehn Katalysedurchgängen als stabil.

Die 100 %ige Beladung von Hectorit mit $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ wirkt sich dagegen wie erwartet negativ auf die Hydrieraktivität des reduzierten Katalysators aus. Sowohl in wässriger als auch in ethanolischer Lösung wird bei der Hydrierung von Benzen mit 1088 bzw. 3470 katalytischen Zyklen gegenüber 1895 bzw. 4150 katalytischen Zyklen mit Katalysator 15 (75 %ige Beladung) eine deutlich geringere Aktivität beobachtet. Dies bestätigt unsere Vermutung, daß hydratisierte Na^+ -Ionen für eine Quellschwäche des Katalysators und die damit verbundene Zugänglichkeit der aktiven Rutheniumzentren in den Zwischenschichträumen verantwortlich sind.

Bei Verwendung der ruthenium(0)haltigen Hectorite 16 und 17 wurde eine vergleichsweise niedrige Hydrieraktivität festgestellt. In ethanolischer Lösung konnten bei der Hydrierung von Benzen 460 bzw. 1663, in wässriger Lösung nur 210 bzw. 795 katalytische Zyklen pro Stunde beobachtet werden. Die Ursache für diesen Aktivitätsabfall liegt wahrscheinlich in der Größe der Rutheniumkristallite begründet. So wird in Hectorit 11 pro eingelagertem $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ -Komplexkation nur ein Rutheniumatom eingeführt. Bei den Hectoriten 12 und 13 sind es dagegen vier Rutheniumatome. Nach der Reduzierung zum Rutheniummetall ist die spezifische Oberfläche der Metallpartikel in den Hectoriten 16 und 17 möglicherweise kleiner als im Hectorit 15, der äußerst fein verteiltes Rutheniummetall enthält.

Alle reduzierten Hectorite wiesen auch nach zehn Katalysedurchgängen eine hohe Stabilität auf. Die Ablösung von Rutheniummetall vom Hectoritträger wurde nicht beobachtet. Versuche, die in einer wässrigen Lösung von " $\text{RuCl}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ " enthielten

kationischen Spezies dauerhaft in Hectorit zu fixieren, führten dagegen nicht zum Erfolg. Zum einen war es röntgenographisch nicht möglich, metallisches Ruthenium nach der Reduzierung nachzuweisen, und zum anderen wurde während der Katalyse eine Ablösung schwarzer Partikel vom Hectoritträger festgestellt.

Tab. 15: Literaturübersicht zur Hydrierung von Benzen mit heterogenen Katalysatoren

Katalysator	Lösungsmittel	Temperatur /°C	Druck / atm	c.t.r.
Pt / TiO ₂ ⁷¹	—	170	1	2280
Rh / TiO ₂ ⁷¹	—	170	1	360
Rh / SrTiO ₃ ⁷²	—	30	1	458
Rh / Erionit ⁷³	—	80	7	1728
Ru / Zeolith ⁶⁶	—	80	1	238
Ru / Al ₂ O ₃ ⁷⁴	EtOH	50	50	4350
Ru ⁷⁰	Wasser	200	50	4560
Rh(PPh ₃) ₃ H / Montmorillonit ⁷⁵	Benzen	70	20	2

Ein Vergleich unserer Ergebnisse mit in der Literatur dokumentierten heterogen katalysierten Benzenhydrierungen ergibt das in Tab. 15 zusammengefaßte Bild. Als Trägermaterialien finden in der Literatur Titandioxid, Strontiumtitanat, Zeolithe und Tonminerale Verwendung; als Katalysatoren dienen vor allem Platin, Rhodium und Ruthenium. Ein Großteil der Hydrierungen erfolgt in der Gasphase bei 1 atm Wasserstoffdruck und Temperaturen zwischen 30 und 170 °C, wobei 238 bis 2280 katalytische Zyklen pro Stunde beobachtet werden. Eine mit 4560 katalytischen Zyklen pro Stunde im Zweiphasensystem Benzen / Wasser verlaufende Hydrierung wird dagegen für ungestütztes Rutheniummetall beschrieben⁷⁰. Die gegenüber unserem System doppelt so hohe Aktivität ist vermutlich auf die höhere Hydriertemperatur und eine mit 1000 Umdrehungen pro Minute deutlich höhere Rührgeschwindigkeit zurückzu-

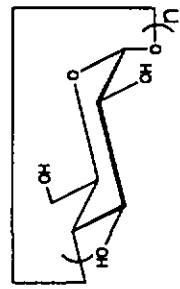
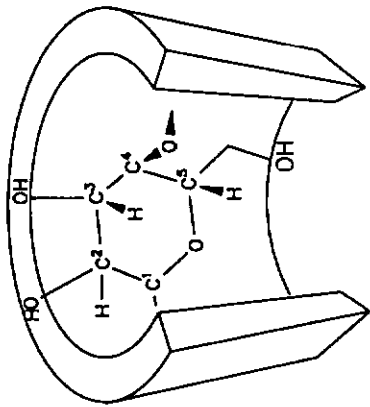
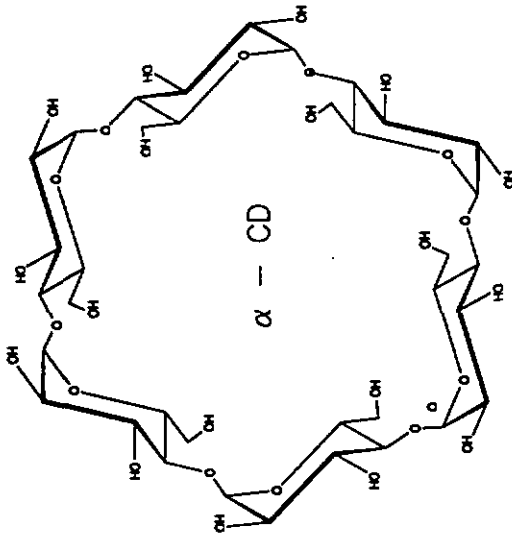
führen. Das Katalysatorsystem $\text{Ru}/\text{Al}_2\text{O}_3$ besitzt eine dem Katalysator 15 vergleichbare Aktivität. Ein wichtiger Unterschied liegt jedoch in der Schichtstruktur des Katalysatorträgers von 15, der eine formselektive Hydrierung substituierter Benzene ermöglicht.⁶⁴

5. Einlagerung von Aren-Ruthenium-Komplexen in Cyclodextrine

5.1. Warum bilden Cyclodextrine Einlagerungsverbindungen ?

Unter dem *hydrophoben Effekt* versteht man die Tendenz unpolarer Moleküle, in wäßriger Lösung zu aggregieren, um auf diese Art und Weise die Grenzfläche zwischen Wasser und Kohlenwasserstoff so klein wie möglich zu halten. Das ist Ausdruck der starken Kohäsionskräfte des Wassers, dessen Moleküle besser *untereinander* wechselwirken als mit unpolaren organischen Species. Derselbe hydrophobe Effekt kann als Instrument zum gezielten Aufbau von Komplexverbindungen genutzt werden. Eine Gruppe von Liganden, mit denen das möglich ist, sind die Cyclodextrine. Grundlage dafür ist ihre molekulare Struktur (Abb.19): Cyclodextrine sind cyclische Oligosaccharide, die aus sechs, sieben oder acht α -D-Glucopyranose-Einheiten in 1,4-glycosidischer Verknüpfung bestehen. Die makrocyclische Konformation der Cyclodextrine entspricht im festen und gelösten Zustand einem hohlen Kegelstumpf, dessen weitere Öffnung mit sekundären Hydroxylgruppen und dessen konisch verengte entgegengesetzte Öffnung mit primären Hydroxylgruppen besetzt ist. Da die Hydroxylgruppen nicht in den Innenraum gerichtet sind, ist dieser zugleich hydrophob und unpolar. Andererseits verleihen die Hydroxylgruppen der äußeren Moleküloberfläche eine deutliche Hydrophilie.

Die Vereinigung gegensätzlichen Eigenschaften - hydrophober Innenraum und hydrophile Hülle - macht die Cyclodextrine zu Liganden besonderer Art: In wäßriger



- α -CD n = 6
- β -CD n = 7
- γ -CD n = 8

Abb. 19: Struktur eines Cyclodextrin-Moleküls

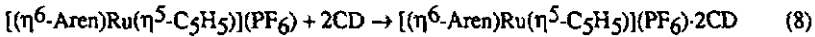
Lösung bieten sie sich organischen hydrophoben Molekülen als ebenfalls hydrophobe "Tarnkappen" an. Treibende Kraft für diese Komplexbildung ist der zu Beginn erwähnte hydrophobe Effekt. Hinzu kommen, mit von Fall zu Fall unterschiedlicher Bedeutung, van-der-Waals-Wechselwirkungen und intermolekulare Wasserstoffbrücken (neue Untersuchungen zur Theorie der Komplexbildung siehe Ref.^{76,77,78}). Das Ergebnis dieses Vorgangs ist ein Einlagerungskomplex, der in vielen Fällen als kristallines Produkt isoliert werden kann. Die Fähigkeit der Cyclodextrine, solche molekularen Einlagerungskomplexe zu bilden, wurde 1948 durch K. FREUDENBERG und F. CRAMER erkannt⁷⁹ und seitdem systematisch untersucht. Während nach über 40 Jahren die Palette organischer Gastmoleküle und die Anwendung der so erhaltenen Einlagerungsverbindungen (z.B. in der Katalyse und bei der Modellierung von Enzym-Substrat-Wechselwirkungen) kaum noch überschaubar sind,^{80,81,82} wurde der Einlagerung von Metallorganyleiten weit weniger Beachtung geschenkt,⁸³ obwohl sie nach genau demselben Prinzip möglich ist.

Die Eignung von Sandwichkomplexen als Gastmolekülen für Cyclodextrine beruht auf dem Vorhandensein des aromatischen Liganden, der zu bindenden hydrophoben Wechselwirkungen mit dem unpolaren Inneren des Cyclodextrin-Hohlraums befähigt ist. Gut untersuchte Beispiele aus dieser Gruppe von Einlagerungsverbindungen stellen diejenigen mit dem neutralen Ferrocen⁸⁴ und mit dem Salz $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)](\text{PF}_6)$ ⁸⁵ dar. Ausgehend von dem zu letzterem analogen Rutheniumsalz haben wir versucht, Sandwich- und Halbsandwichkomplexe des Rutheniums in α - und β -Cyclodextrin einzulagern.

5.2. Einlagerungsverbindungen mit Sandwichkomplexen des Rutheniums

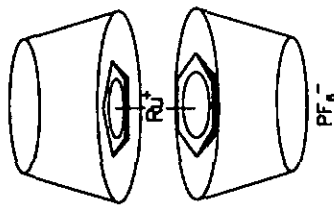
Die Hexafluorophosphate der kationischen Sandwichkomplexe Benzen-(cyclopentadienyl)ruthenium(II), Acetophenon(cyclopentadienyl)ruthenium(II) und 2-Acetylnaphthalen(cyclopentadienyl)ruthenium(II) bilden mit α - und β -Cyclodextrin

kristalline 2:1-Einlagerungsverbindungen (Abb. 20). Die Assoziation zu einem Wirt-Gast-Komplex erfolgt in wäßriger Lösung, wobei die gebildete Einlagerungsverbindung aus der Lösung ausfällt und gegebenenfalls zur Reinigung aus Wasser umkristallisiert werden kann (Gl. 8).



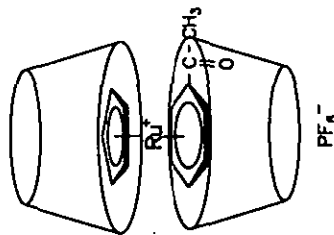
Obwohl alle eingesetzten Sandwichkomplexe die gleichen Grundtypen von hydrophoben Liganden aufweisen (Cyclopentadienyl- und Benzenring), stellt das keine ausreichende Bedingung für die Bildung einer stabilen Einlagerungsverbindung dar. Vielmehr komplexieren die Cyclodextrine die Gastmoleküle mit einer außerordentlichen Selektivität, deren Wirkungsmechanismus derzeit nicht verstanden wird. Während das Ausbleiben einer Komplexbildung mit dem kleinsten Cyclodextrin (α -CD) im Falle von 2-Acetylnaphthalen(cyclopentadienyl)ruthenium(II) noch zwanglos durch die erheblichen räumlichen Ansprüche des Gastmoleküls erklärt werden kann, bleibt unklar, weswegen die Dikationen Bis(benzen)ruthenium(II), Anilin(benzen)ruthenium(II) und Benzen(toluen)ruthenium(II) keinerlei Reaktion mit Cyclodextrinen eingehen. Als ein wesentliches Hemmnis ist die stärkere Hydratisierung der Dikationen zu vermuten, die die hydrophoben Wechselwirkungen der aromatischen Liganden mit dem Inneren der Cyclodextrine abschwächt.

Die Einlagerungskomplexe 18a und b, 19a und b und 20 wurden elementaranalytisch und mit spektroskopischen Methoden charakterisiert. Dabei ist die IR-Spektroskopie allerdings nicht sehr aussagekräftig. Der Grund dafür liegt im krassen Größenunterschied zwischen dem Wirt- und dem Gastmolekül, wobei die Absorptionsbanden des letzteren leicht von denen des viel größeren Cyclodextrinmoleküls überdeckt werden. Im Fall des Benzen(cyclopentadienyl)ruthenium(II)-Kations sind die Absorptionsbanden der beiden



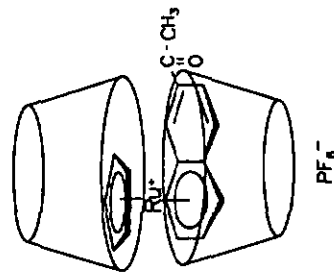
18a: $[(C_3H_5)_3Ru(C_6H_6)](PF_6) \cdot 2\alpha\text{-CD}$

18b: $[(C_3H_5)_3Ru(C_6H_6)](PF_6) \cdot 2\beta\text{-CD}$



19a: $[(C_3H_5)_3Ru(C_6H_5COCH_3)](PF_6) \cdot 2\alpha\text{-CD}$

19b: $[(C_3H_5)_3Ru(C_6H_5COCH_3)](PF_6) \cdot 2\beta\text{-CD}$



20: $[(C_3H_5)_3Ru(C_6H_7COCH_3)](PF_6) \cdot 2\beta\text{-CD}$

Abb. 20: Einschlußverbindungen von Ruthenium-Sandwichkomplexen mit α - und β -Cyclodextrin

aromatischen Systeme ($\bar{\nu} = 1445 \text{ cm}^{-1}$, 1419 cm^{-1}) vom Cyclodextrin-Spektrum überlagert. Nur die außerordentlich starke Absorptionsintensität des PF_6^- -Gegenions ($\bar{\nu} = 844 \text{ cm}^{-1}$) ermöglicht hier den indirekten Nachweis der Komplexbildung.

Eine in diesem Zusammenhang weitaus aussagekräftigere Methode stellt die NMR-Spektroskopie dar. Zum einen beweisen die entsprechenden Signale im NMR-Spektrum die Anwesenheit sowohl des Cyclodextrins als auch des Metallorganyls im Reaktionsprodukt. Zum anderen kann auf diesem Wege das stöchiometrische Verhältnis zwischen den beiden Komplexbausteinen bestimmt werden. Die erwartete Verschiebung von Signalen in Folge der durch Komplexbildung veränderten magnetischen Umgebung von Protonen ist bei den von uns dargestellten Einlagerungsverbindungen nicht zu beobachten.

In Analogie zur entsprechenden Eisenverbindung⁸⁵ zeigt das UV/VIS-Spektrum von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)](\text{PF}_6)$ in wäßriger Lösung bei Zugabe von β -Cyclodextrin einen schwachen, aber signifikanten hypochromen Effekt zwischen 500 und 280 nm. Dieser zeigt an, daß sich das chromophore Metallorganyl im Vergleich zum Spektrum ohne Cyclodextrin in einer weniger polaren Umgebung befindet, also im hydrophoben Innenraum des Cyclodextrin-Moleküls. Dieses Phänomen konnte nicht beobachtet werden bei Zugabe von α -Cyclodextrin.

Detaillierte Aussagen zur räumlichen Anordnung von Cyclodextrin und Metallorganyl wurden aus der Röntgenstrukturanalyse eines Kristalls von 18a gewonnen (Abb. 21). Die Kristallstruktur besteht aus *dimeren* Einheiten von α -CD, in denen sich die mit sekundären Hydroxylgruppen besetzten Öffnungen in einer sogenannten Kopf-zu-Kopf-Anordnung gegenüberliegen. In dem so entstandenen Hohlraum befindet sich das Sandwich-Kation. Dabei bildet dessen Achse, die durch die Mittelpunkte der beiden aromatischen Ringe verläuft, mit den Ebenen, die durch die 12 sekundären Hydroxylgruppen eines jeden CD-Moleküls definiert sind, einen Winkel von 36° . Das

Hexafluorophosphat-Anion befindet sich an der mit primären Hydroxylgruppen besetzten Seite jenes α -CD-Moleküls, das das koordinierte Benzen beherbergt. Acht Wassermoleküle füllen den Raum zwischen den dimeren Einheiten und bilden ein Netzwerk von Wasserstoffbrücken-Bindungen im Kristall. All diese Strukturmerkmale stehen in bemerkenswerter Übereinstimmung mit denen, die für die Einlagerungsverbindung des analogen Eisensandwiches⁸⁵ beschrieben werden. Insbesondere fällt die annähernde Gleichheit des Abstandes zwischen den beiden CD-Hälften auf (mit $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Fe}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)](\text{PF}_6)$): 2.51 Å, 18a: 2.58 Å, bezogen auf die durch die sekundären Hydroxylgruppen definierten Ebenen), und das, obwohl der Ruthenium-Sandwich ca.10% dicker ist als der des Eisens. Das deutet darauf hin, daß nicht nur die Größe des Gastmoleküls, sondern auch die optimale Anordnung der Hydroxylgruppen und die Anordnung von Wasserstoffbrücken die Geometrie der Einlagerungsverbindung mitbestimmen. Die Bedeutung dieser Wasserstoffbrücken-Bindungen kommt auch dadurch zum Ausdruck, daß permethyliertes β -CD, der Fähigkeit zur Ausbildung eben dieser Wasserstoffbrückenbindungen beraubt, keine zu 18b analoge Einlagerungsverbindung bildet.

Tabelle 16: Lage des Gastmoleküls im Cyclodextrin-Dimer der Einlagerungsverbindung 18a

	Eindringtiefe (Å)		Eindringtiefe (Å)
C 131	-0.07	C 137	0.60
C 132	-0.56	C 138	0.54
C 133	-0.20	C 139	-0.28
C 134	0.62	C 140	-0.74
C 135	1.06	C 141	-0.28
C 136	0.73	Ru	-1.43
Ru	-1.15		

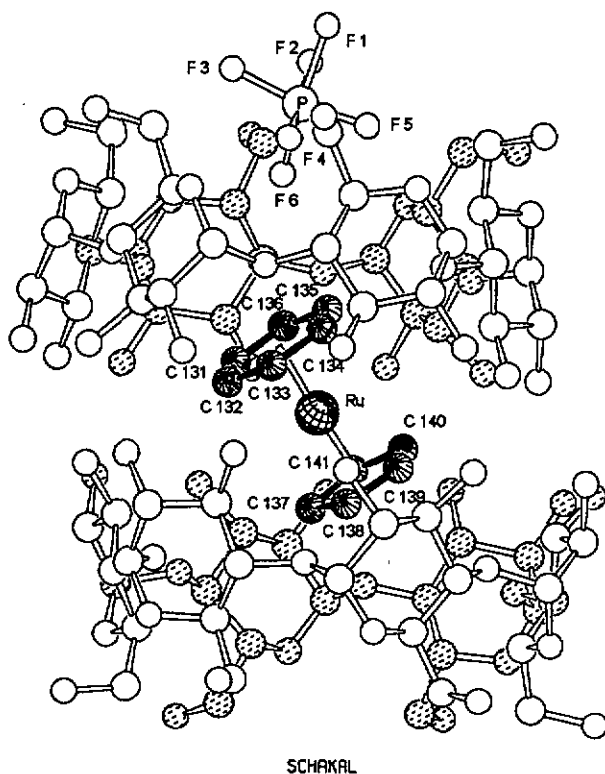


Abb. 21: SCHAKAL⁴⁸-Plot von $[(C_5H_5)Ru(C_6H_6)](PF_6) \cdot 2\alpha\text{-CD}$ (18a)

Die Einführung eines Acylsubstituenten in den Benzenring des Gastmoleküls führt in der Einlagerungsverbindung 19a zu einer von 18a verschiedenen Anordnung von Wirt- und Gastmolekül und in Folge dessen zu einer anderen Packungsordnung der dimeren Einheiten im Kristall, was sich in deutlich verschiedenen Elementarzellen der Kristalle von 18a und 19a äußert. (18a: triklin, $P\ 1$, $a = 13.768(3)$ $b = 13.911(3)$ $c = 15.601(4)$ Å, $\alpha = 90.98(1)^\circ$; $\beta = 93.46(1)^\circ$; $\gamma = 119.47(1)^\circ$; 19a: trigonal, $P\ 3_2$, $a = b = 13.918(1)$,

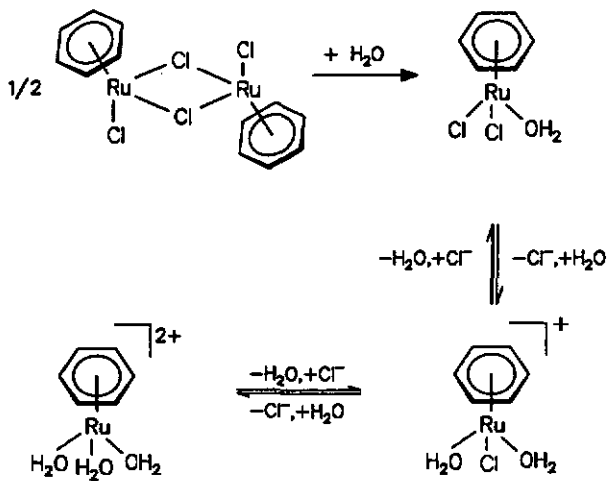
$c = 49.77(1) \text{ \AA}$). Damit entspricht 18a dem in Ref.⁸⁶ definierten Packungstyp I und 19b dem Packungstyp II.

Versuche zur enantioselektiven Hydrierung der in den Kationen von 19b und 20b enthaltenen Carbonylgruppen mit β -Cyclodextrin als chiraletm Kokatalysator waren nicht erfolgreich. Der Grund dafür ist in der 2:1-Stöchiometrie der Einlagerungsverbindungen zu suchen. Diese hat zur Folge, daß das Gastmolekül vollständig abgeschirmt und damit einer möglichen Reaktion entzogen ist. Dieser Befund steht im Gegensatz zum 1:1-Einlagerungskomplex zwischen Acetylferrocen und β -Cyclodextrin, in dem die Carbonylgruppe mit NaBH_4 zum entsprechenden Alkohol reduziert wird und die Chiralität des β -Cyclodextrins einen Enantiomerentüberschuß von $ee = 84 \%$ für das R-Enantiomere bewirkt.⁸⁷

5.3. Einlagerungsverbindungen mit Halbsandwichkomplexen des Rutheniums

Eine weitere Substanz, die auf ihre Fähigkeit zur Bildung von Einlagerungsverbindungen hin untersucht wurde, ist Bis(benzen)tetrachlorodiruthenium(II). Die Untersuchung der Komplexbildung mit Cyclodextrinen wurde dadurch erschwert, daß die Verbindung in wäßriger Lösung der in Abschnitt 1.1. beschriebenen und in Schema 13 nochmals wiedergegebenen Hydrolyse unterliegt.

Wird zu einer warmen Lösung der Hydrolyseprodukte festes β -Cyclodextrin gegeben, bildet sich beim Abkühlen nach wenigen Minuten ein strahlend gelber, voluminöser Niederschlag. Dieser stellt die Einlagerungsverbindung 21 zwischen dem Monoaquadichloro-Komplex $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})$ als Gast- und β -CD als Wirtmolekül dar (Abb. 22). Daß wirklich nur dieser Komplex reagiert, nicht aber die strukturell sehr ähnlichen Halbsandwich-Komplexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ und $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, ergibt sich aus folgenden experimentellen Befunden:



Schema 13: Hydrolyse von Bis(benzen)tetrachlorodiruthenium(II)

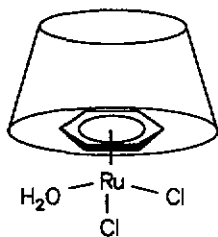


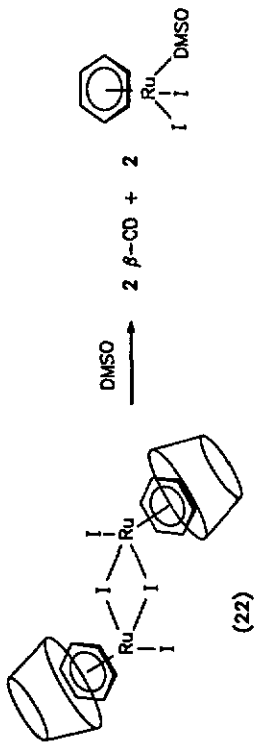
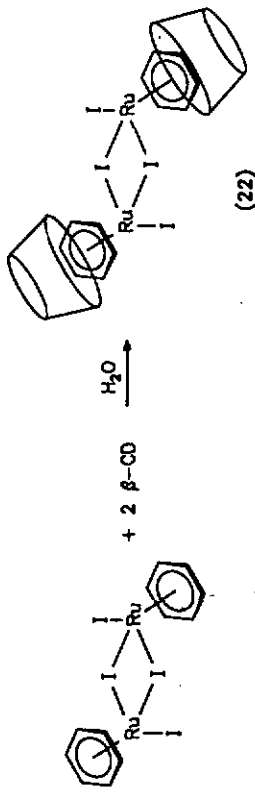
Abb. 22: $(\text{C}_6\text{H}_5)\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O}) \cdot \beta\text{-CD}$ (21)

Wird der Triqua-Komplex in reiner Form dargestellt und mit β -CD zur Reaktion gebracht, kristallisiert er unverändert aus der wäßrigen Lösung wieder aus. Er ist also offensichtlich nicht zur Einlagerung in β -CD befähigt. Nach Ausfällen von zwei der vier Chloridliganden in Bis(benzen)tetrachlorodiruthenium(II) mit der stöchiometrischen Menge AgNO_3 und anschließender β -CD-Zugabe kommt es nicht zur Bildung einer Einlagerungsverbindung, d.h. der in dieser Lösung vorliegende Diaqua-chloro-Komplex $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ reagiert ebenfalls nicht.

Besonders gut zeigt sich die Selektivität von β -Cyclodextrin gegenüber dem Neutralkomplex $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})$ im ^{13}C -Spektrum von **21**, das im Festzustand aufgenommen wurde, um eine Dissoziation der Einlagerungsverbindung und die anschließende Hydrolyse von $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})$ zu verhindern.⁸⁸ Das Spektrum weist im Vergleich zu dem von reinem β -CD nur einen zusätzlichen Peak auf, und zwar bei $\delta = 81.6$. Eine direkte Zuordnung dieses Peaks zur eingeschlossenen Spezies ist allerdings nicht möglich, auf Grund des Fehlens der Vergleichsmessung mit der im reinen festen Zustand nicht isolierbaren Substanz $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})$.

Die Empfindlichkeit der Cyclodextrine in Bezug auf die räumlichen Ansprüche möglicher Gastmoleküle zeigt sich auch bei den Halbsandwich-Komplexen. Die zu Bis(benzen)tetrachlorodiruthenium(II) analoge Verbindung mit *p*-Cymen an Stelle von Benzen als η^6 -gebundenem Ligand bildet mit β -CD *keine* Einlagerungsverbindung, α -CD hingegen vermag auch die Hydrolyseprodukte von Bis(benzen)-tetrachlorodiruthenium(II) nicht zu komplexieren.

Ganz anders als Bis(benzen)tetrachlorodiruthenium(II) verhält sich der entsprechende Iodo-Komplex $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{I}_4$. Da die Ruthenium-Iod-Bindung wesentlich hydrolyseunempfindlicher ist, behält er in Wasser seine dimere Struktur bei und bleibt unlöslich. Auch beim Behandeln mit warmer β -CD-Lösung nimmt die überstehende



Schema 14: Bildung und Dissoziationsverhalten von $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Ru}_2\text{I}_4 \cdot 2 \beta\text{-CD}$ (22)

Flüssigkeit keine Farbe an. Wird jedoch der rote Feststoff nach vierzigstündigem Rühren filtriert, gewaschen und getrocknet, liefert seine Elementaranalyse die für die Einlagerungsverbindung 21 $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{I}_4 \cdot 2 \beta\text{-CD}]$ erwarteten Werte. Im ^1H -NMR-Spektrum, das in DMSO-d^6 aufgenommen wurde, finden sich nur die Signale für $\beta\text{-CD}$ und den Komplex $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuI}_2(\text{DMSO})$, in Folge der in Schema 14 dargestellten und für DMSO als stark koordinierendem Lösungsmittel zu erwartenden Dissoziationsvorgänge.

Experimenteller Teil

1. Allgemeines

1.1. Arbeitstechnik

Die experimentellen Arbeiten wurden routinemäßig unter N_2 -Schutzgas und in stickstoffgesättigten Lösungsmitteln in Schlenk-Rohren durchgeführt. Ausnahmen bilden die Reaktionen mit Wasserstoff: Für die Niederdruck-Hydrierungen (1.5 atm) wurden sogenannte Druck-Schlenk-Rohre eingesetzt, die aus dickwandigem Glas bestehen und Gewindeverschlüsse aus PTFE besitzen. Hochdruck-Hydrierungen wurden in Edelstahlautoklaven mit Manometer und Glaseinsatz (Arbeitsvolumen 100 ml) durchgeführt, zu deren Beladen eine spezielle Autoklavenstation mit Gasverteilungsanlage zur Verfügung stand.

Für photochemische Reaktionen wurde ein HERAEUS-Quecksilber-Hochdruckstrahler TQ 150 verwendet, der sich in einem wassergekühlten Lampenschacht aus DURAN-Glas befand.

Die verwendete HPLC-Station zur Diastereoisomerentrennung bestand aus einem HEWLETT PACKARD Series 3B Liquid Chromatograph und einem HEWLETT PACKARD Detection System 1040A (434 nm), versehen mit einer Umkehrphasen-Säule vom Typ BISCHOFF Hyperchrome Nucleosil 100-7- C_{18} (250 x 8 mm).

Das als Lösungsmittel eingesetzte bidestillierte Wasser wurde durch magnetisches Rühren unter Wasserstrahlvakuum und mehrmaliges zwischenzeitliches Sättigen mit Stickstoff von gelöstem Sauerstoff befreit. Alle eingesetzten organischen Lösungsmittel wurden unter Stickstoff destilliert und unter Stickstoff aufbewahrt.

1.2. Ausgangsmaterialien

Die folgenden Substanzen wurden käuflich erworben und ohne weitere Reinigung eingesetzt:

ALDRICH:	β -Cyclodextrin
Natriumtetrafluorborat (98%)	Cyclohexa-1,3-dien (purum 97%)
Ruthenium auf Aluminiumoxid	Essigsäure (puriss. p.a.)
Tetramethylbenzen (98%)	Fumarsäure (puriss.)
CAMBRIDGE ISOTOPE LABORATORIES:	(S)-Mandelsäure (puriss.)
Acetonitril-d ₃ (99.7%)	Natriumdodecylsulfat (puriss.)
Wasser-d ₂ (99.9%)	Natrium-(S)-3-hydroxybutanoat
Aceton-d ₆ (99.9%)	Natriumiodid (puriss. p.a.)
Methanol-d ₄ (99.8%)	Natrium-2-oxobutanoat (99%)
Dimethylsulfoxid-d ₆ (99.9%)	Natriumperchlorat-Hydrat (purum p.a.)
CARBAGAS:	Natriumtetraphenylborat (p.a.)
Wasserstoff (99.5%)	Pentamethylcyclopentadien (pract.90%)
DEGUSSA:	Pyrazol (purum 98%)
Rhodium(III)chlorid-Hydrat	Silberacetat (purum p.a.)
FLUKA:	Silberlactat
Aceton (für HPLC)	Silbersulfat (purum p.a.)
Acetophenon (puriss. p.a.)	JANSSEN:
2-Acetylnaphthalin (purum 98%)	4-Hydroxyphenylelessigsäure (98%)
Ammoniumhexafluorophosphat	JOHNSON MATTHEY:
(purum 98%)	Ruthenium(III)chlorid-Hydrat
Benzen (puriss. p.a.)	LANCASTER:
α -Cyclodextrin	Hexamethylbenzen (99%)

MERCK:

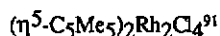
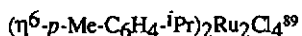
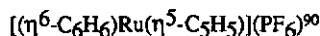
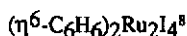
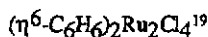
α -Phellandren (zur Synthese 80%)

Thalliumcyclopentadienid

Silberbenzoat (zur Synthese 98%)

(zur Synthese 98%)

Folgende Verbindungen wurden nach Literaturvorschriften hergestellt:



Das Schichtsilicat Hectorit für die katalytischen Experimente wurde von Frau Annette Meister (Institut de Chimie, Université de Neuchâtel) zur Verfügung gestellt.

1.3. Physikalisch-chemische Messungen

Infrarotspektren wurden mit einem FT-Spektrometer PERKIN-ELMER 1720X aufgenommen, die NMR-Spektren mit einem BRUKER AMX 400 (Einlagerungsverbindungen mit Cyclodextrinen) und mit einem VARIAN Gemini 200 BB. Alle NMR-Messungen wurden ohne Tetramethylsilan als Standard gemessen; statt dessen wurde die chemische Verschiebung des Lösungsmittelsignals bezüglich TMS (in Wasser DSS) als Referenz verwendet. Für Leitfähigkeitsmessungen stand ein Konduktometer vom Typ PHILIPS PW 9505 zur Verfügung. Die Röntgen-Pulverdiffraktogramme wurden von orientierten Proben an einem SCINTAG Diffraktometer mit CuK_α -Strahlung und Spektral-Analysator KEVEX PSI 1 aufgenommen (Institut de Géologie, Université de Neuchâtel). Elementaranalysen wurden vom Mikroelementaranalytischen Laboratorium der ETH Zürich durchgeführt, Perchlorate wurden von Butterworth Laboratories Ltd. Teddington (England) analysiert.

2. Darstellung der vierkernigen Aren-Ruthenium-Cluster

Synthese von $[Ru_4(\eta^6-C_6H_6)_4H_4](BF_4)_2$ (Kation 1a).— Eine Mischung aus $(C_6H_6)_2Ru_2Cl_4$ (150 mg, 0.3 mmol) und $NaBF_4$ (200 mg) in Wasser (20 ml) wurde in einem Druck-Schlenk-Rohr unter einem Wasserstoffdruck von 1.5 atm bei Raumtemperatur gerührt. Nach 120 h wurde der sich langsam bildende braune Niederschlag abfiltriert und getrocknet. Die anschließende Extraktion mit Acetonitril (2 x 10 ml) und Verdampfen des Lösungsmittels ergab das reine Produkt (72 mg, 54 %).

$C_{24}H_{28}B_2F_8Ru_4$	Ber. C 32.23	H 3.16
$M = 894.37 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Gef. C 31.97	H 3.18

Synthese von $[Ru_4(\eta^6-C_6H_6)_4H_6]Cl_2$ (Kation 2a).— Eine Suspension von $(C_6H_6)_2Ru_2Cl_4$ (150 mg, 0.30 mmol) in H_2O (20 cm^3) wurde in einem Edelstahl-Autoklaven unter einem Druck von 60 atm H_2 bei einer Temperatur von $55^\circ C$ hydriert. Nach 14 h wurde der Autoklav abgekühlt und entspannt und die violette Lösung gefiltert. Verdampfen eines Großteils des Wassers im Wasserstrahlvakuum und anschließende Kristallisation bei $2^\circ C$ ergab das Dichlorid von 1a als dunkelviolette Kristalle (81 mg, 65%). Eine bessere Ausbeute ergab die Fällung als Bis(hexafluorophosphat) nach Zugabe von NH_4PF_6 (50 mg in 2 ml H_2O). Es fiel als dunkelvioletes Pulver aus, welches abfiltriert, mit Wasser gewaschen und vakuumgetrocknet wurde (114 mg, 75%). Äquivalenleitfähigkeit des Bis(hexafluorophosphats) in Acetonitril (10^{-3} M): $\lambda_e = 148 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

$C_{24}H_{30}Cl_2Ru_4$	Ber. C 36.32	H 3.81
$M = 793.69 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Gef. C 35.96	H 3.92

Synthese von $[Ru_4(\eta^6-C_6H_6)_4H_4]Cl_2$ (Kation 1a).— Die durch Hochdruckhydrierung von $(C_6H_6)_2Ru_2Cl_4$ erhaltene, gefilterte violette Reaktionslösung wurde im Wasserstrahlvakuum zur Trockne eingengt, im Methanol gelöst (10 cm^3) und einen Tag

an der Luft gerührt. Einengen der nach braun umgeschlagenen methanolischen Lösung im Wasserstrahlvakuum und nachfolgende Kristallisation bei 2°C ergab das Dichlorid von 1a als schwarz-braune Kristalle (65 mg, 55 %). Equivalentleitfähigkeit des Bis(hexafluorophosphats) in Acetonitril (10^{-3} M): $\lambda_e = 153 \text{ cm}^2 \Omega^{-1} \text{ mol}^{-1}$.

$\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{Ru}_4$	Ber.	C 36.41	H 3.56
$M = 791.67 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Gef.	C 36.58	H 3.59

Synthese von $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-}p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}i\text{Pr})_4\text{H}_6](\text{PF}_6)_2$ (Kation 2b). — Eine Suspension von $(p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}i\text{Pr})_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$ (150 mg, 0.245 mmol) in H_2O (30 cm^3) wurde in einem Edelstahl-Autoklaven unter einem Druck von 60 atm H_2 bei einer Temperatur von 55°C hydriert. Nach 36 h wurde der Autoklav abgekühlt und entspannt und die violette Lösung gefiltert. Bei Zugabe von NH_4PF_6 (50 mg in 2 ml H_2O) fiel das Bis(hexafluorophosphat) von 2b als dunkelviolettes Pulver aus, welches abfiltriert, mit Wasser gewaschen und vakuumgetrocknet wurde (129 mg, 85%).

$\text{C}_{40}\text{H}_{62}\text{F}_{12}\text{P}_2\text{Ru}_4$	Ber.	C 38.83	H 5.05
$M = 1237.14 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Gef.	C 38.93	H 4.81

Synthese von $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-}p\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-}i\text{Pr})_4\text{H}_4]\text{Cl}_2$ (Kation 1b). — Die nach dem Hydrierungsschritt in der Synthese von 2b erhaltene, filtrierte violette Reaktionslösung wurde drei Tage lang an der Luft gerührt. Einengen der Lösung im Wasserstrahlvakuum und anschließende Kristallisation bei 2°C ergab das Dichlorid von 1b als schwarz-braune Kristalle (37 mg, 30%). Die Ausbeute war höher, wenn der Komplex mit NH_4PF_6 (50 mg in 2 ml H_2O) als Bis(hexafluorophosphat) gefällt wurde (76 mg, 50%).

$\text{C}_{40}\text{H}_{60}\text{Cl}_2\text{Ru}_4$	Ber.	C 47.28	H 5.95
$M = 1016.10 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Gef.	C 47.35	H 6.12

3. Darstellung der dreikernigen Aren-Ruthenium-Cluster

Synthese von $[Ru_3(\eta^6-C_6H_6)_3(\mu_2-Cl)(\mu_3-O)(\mu_2-H)_2](ClO_4)$ (Kation 3).— Eine Mischung aus $(C_6H_6)_2Ru_2Cl_4$ (200 mg, 0.4 mmol) und $NaClO_4$ (400 mg) in Wasser (25 ml) wurde in einem Druck-Schlenk-Rohr unter einem Wasserstoffdruck von 1.5 atm bei Raumtemperatur gerührt. Nach 120 h wurde der gebildete orangefarbene Niederschlag abgefiltert und getrocknet. Anschließend wurde zuerst mit Methanol (5 ml) extrahiert, um ein nicht identifiziertes gelbes Nebenprodukt auszuwaschen. Die folgende Extraktion mit Acetonitril (2 x 10 ml) und das Verdampfen der resultierenden orangefarbenen Lösung ergab das Produkt (90 mg, 49 %).

$C_{18}H_{20}Cl_2O_5Ru_3$	Ber.	C 31.31	H 2.92
$M = 690.47 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Gef.	C 30.84	H 2.86

Synthese von $[Ru_3(\eta^6-C_6H_2Me_4)_3(\mu_3-Cl)H_3]Cl_2$ (Kation 4).— Eine Suspension von $(C_6H_4Me_4)_2Ru_2Cl_4$ (150 mg, 0.245 mmol) und $NaCl$ (200 mg) in H_2O (30 cm^3) wurde in einem Edelstahl-Autoklaven unter einem Druck von 60 atm H_2 bei einer Temperatur von 55°C hydriert. Nach 18 h wurde der Autoklav abgekühlt und entspannt und die rotbraune Reaktionslösung gefiltert. Einengen der Lösung im Wasserstrahlvakuum ergab das Dichlorid von 4 als schwarz-braune Kristalle (53 mg, 40 %).

$C_{30}H_{45}Cl_3Ru_3$	Ber.	C 44.20	H 5.56
$M = 815.26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Gef.	C 43.96	H 5.46

Synthese von $[Ru_3(\eta^6-C_6H_2Me_4)_3(\mu_3-O)H_3](BF_4)$ (Kation 5).— Die rotbraune Lösung, die nach der Hochdruckhydrierung von $(C_6H_4Me_4)_2Ru_2Cl_4$ erhalten wurde, wurde mit $NaBF_4$ (200 mg) versetzt und der resultierende braune Niederschlag in heißem Wasser (70°C) umkristallisiert. Das Tetrafluorborat von 5 kristallisierte in Form dünner orange-roter Plättchen (50 mg, 38 %).

$C_{30}H_{45}BF_4ORu_3$	Ber.	C 44.39	H 5.59
$M = 811.69 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Gef.	C 44.31	H 5.62

4. Darstellung der zweikernigen Aren-Ruthenium-Komplexe

Synthese von $[Ru_2(\eta^6-C_6H_6)_2(\mu_2-Cl)(\mu_2-H)(\mu_2-O_2CR)](PF_6)$ (Kation 6a R = Me, Kation 6b R = $CH_2C_6H_4OH$).— Eine Mischung aus $(C_6H_6)_2Ru_2Cl_4$ (150 mg, 0.3 mmol), der betreffenden Säure (1.5 ml Essigsäure für 6a; 180 mg / 1.2 mmol 4-Hydroxyphenylelessigsäure für 6b) und NaCl (350 mg) in Wasser (20 ml) wurde in einem Druck-Schlenk-Rohr unter einem Wasserstoffdruck von 1.5 atm bei Raumtemperatur gerührt. Nach 48 h wurde die Lösung filtriert und der kationische Komplex mit NH_4PF_6 (150 mg in 3 ml H_2O) gefällt. Nach Vervollständigung der Fällung (12 h bei 3°C) wurde der erhaltene Feststoff abfiltriert, mit eiskaltem Wasser gewaschen (4 ml) und getrocknet (80 mg, 45 % für 6a, 84 mg, 40 % für 6b).

$C_{14}H_{16}ClF_6O_2PRu_2$ (Kation 6a) Ber. C 28.08 H 2.69

$M = 598.84 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Gef. C 28.21 H 2.82

$C_{20}H_{20}ClF_6O_3PRu_2$ (Kation 6b) Ber. C 34.77 H 2.92

$M = 690.92 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Gef. C 34.66 H 3.06

Synthese von $[Ru_2(\eta^6-C_6H_6)_2(\mu_2-OH)(\mu_2-H)(\mu_2-O_2CMe)](PF_6)$ (Kation 7a).— Eine Suspension von $(C_6H_6)_2Ru_2Cl_4$ (150 mg, 0.3 mmol) und Silberacetat (201 mg, 1.2 mmol) in Wasser (18 ml) wurde während zwei Stunden in Wasser gerührt. Nach Filtration des ausgefällten AgCl wurde die Lösung in einen Edelstahlautoklaven umgefüllt und bei Raumtemperatur unter einem Wasserstoffdruck von 50 atm hydriert. Nach 9 h wurde der Autoklav entspannt und die Lösung gefiltert. Fällung mit NH_4PF_6 (150 mg in 2 ml H_2O) ergab das Produkt in analytischer Reinheit (110 mg, 65 %).

$C_{14}H_{17}F_6O_3PRu_2$ Ber. C 28.97 H 2.95

$M = 580.39 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ Gef. C 28.96 H 2.83

Synthese von $[Ru_2(\eta^6-C_6H_6)_2(\mu_2-OH)(\mu_2-H)(\mu_2-O_2CCH_2C_6H_4OH)](PF_6)$ (Kation 7b).— Eine Suspension von $(C_6H_6)_2Ru_2Cl_4$ (75 mg, 0.15 mmol) und Silbersulfat

(93 mg, 0.3 mmol) in Wasser (30 ml) wurde während zwei Stunden gerührt. Nach Filtration des gefällten AgCl wurde die Lösung in ein Druck-Schlenk-Rohr umgefüllt und 4-Hydroxyphenyllessigsäure (91.3 mg, 0.6 mmol) und NaHCO₃ (48 mg, 0.6 mmol) zugegeben. Diese Mischung wurde bei Raumtemperatur unter einem Wasserstoffdruck von 1.5 atm während 24 h gerührt. Zugabe von NH₄PF₆ (150 mg in 3 ml H₂O) zur gefilterten Reaktionslösung führte bei 3°C zur langsamen Kristallisation des braun-gelben Produktes (35 mg, 40 %).

C ₂₀ H ₂₁ F ₆ O ₄ PRu ₂	Ber.	C 35.72	H 3.15
M = 672.48 g·mol ⁻¹	Gef.	C 35.92	H 3.39

Synthese von [Ru₂(η⁶-C₆H₆)₂(μ₂-OH)(μ₂-H)(μ₂-O₂CC₆H₅)](PF₆) (Kation 7c).— Eine Suspension von (C₆H₆)₂Ru₂Cl₄ (100 mg, 0.2 mmol) und Silberbenzoat (183 mg, 0.8 mmol) in Wasser (40 ml) wurde für zwei Stunden gerührt. Nach Filtration des ausgefallenen AgCl wurde die Lösung in ein Druck-Schlenk-Rohr umgefüllt und unter einem Wasserstoffdruck von 1.5 atm bei Raumtemperatur gerührt. Nach 32 h wurde die gelbe Lösung filtriert und Kation 7c mit NH₄PF₆ (150 mg in 3 ml H₂O) ausgefällt. Das Produkt wurde abfiltriert und getrocknet (110 mg, 85 %).

C ₁₉ H ₁₉ F ₆ O ₃ PRu ₄	Ber.	C 35.52	H 2.98
M = 642.45 g·mol ⁻¹	Gef.	C 35.29	H 3.13

Synthese von [Ru₂(η⁶-C₆H₆)₂(μ₂-OH)(μ₂-H)(μ₂-O₂CCH(OH)Me)](PF₆) (Kation 7d).— Eine Suspension von (C₆H₆)₂Ru₂Cl₄ (150 mg, 0.3 mmol), Silberlactat (236 mg, 1.2 mmol) und 75 mg NH₄PF₆ in Wasser (15 ml) wurde für zwei Stunden gerührt. Nach Filtration des ausgefallenen Silberchlorids wurde die Lösung in ein Druck-Schlenk-Rohr umgefüllt und unter einem Wasserstoffdruck von 1.5 atm bei Raumtemperatur gerührt. Nach 96 h wurde der gebildete orangefarbene Niederschlag abfiltriert und getrocknet (127 mg, 69 %).

$C_{15}H_{19}F_6O_4PRu_2$	Ber. C 29.52	H 3.14
$M = 610.42 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Gef. C 29.89	H 3.45

Synthese von $[Ru_2(\eta^6-C_6H_6)_2(\mu_2-OH)(\mu_2-H)(\mu_2-O_2CCH(OH)Et)](PF_6)$ (Kation 7e). — Eine Suspension von $(C_6H_6)_2Ru_2Cl_4$ (150 mg, 0.3 mmol) und Silbersulfat (187 mg, 0.6 mmol) in Wasser (12 ml) wurde für zwei Stunden gerührt. Nach Filtration des ausgefallenen AgCl wurde die Lösung in ein Druck-Schlenk-Rohr umgefüllt und Natrium-2-oxobutanoat (149 mg, 1.2 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur unter einem Wasserstoffdruck von 1.5 atm 24 h gerührt. Die filtrierte orange-braune Lösung wurde mit NH_4PF_6 (150 mg in 3 ml H_2O) versetzt. Nach langsamer Ausfällung bei 3°C wurde das Produkt abfiltriert und getrocknet (35 mg, 40 %).

$C_{16}H_{21}F_6O_4PRu_2$	Ber. C 30.78	H 3.39
$M = 624.43 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Gef. C 30.89	H 3.44

5. Synthese der gemischtmetallischen Ruthenium-Rhodium-Zweikernkomplexe

Synthese von $[(\eta^6-C_6H_6)Ru(\mu_2-OH)(\mu_2-H)(\mu_2-O_2CMe)Rh(\eta^5-C_5Me_5)](PF_6)$ (Kation 9a). — Eine Mischung aus $(C_6H_6)_2Ru_2Cl_4$ (50 mg, 0.1 mmol) und $(C_5Me_5)_2Rh_2Cl_4$ (62 mg, 0.1 mmol) wurde während 12 h in Wasser (25 ml) hydrolysiert. Anschließend wurde festes Silberacetat (133 mg, 0.8 mmol) dazugegeben und nach 2 h das ausgefallene Silberchlorid abfiltriert. Die Hydrierung dieser Lösung in einem Druck-Schlenk-Rohr (1.5 atm H_2) ergab nach 24 h im wesentlichen eine Mischung aus $[(C_5Me_5)_2Rh_2(H)_2(O_2CMe)]^+$ und 9a, die durch fraktionierte Kristallisation der Hexafluorophosphate in ihre Bestandteile aufgetrennt wurde: Nach Zugabe von NH_4PF_6 (200 mg in 4 ml H_2O) kristallisierte bei 3°C zunächst der Rhodium-Komplex. Die nach

dessen Isolierung verbleibende Lösung wurde eingengt, bis die Fällung des Hexafluorophosphates von **9a** begann, die durch Lagerung bei 3°C vervollständigt wurde (51 mg, 40 %).

$C_{18}H_{26}F_6O_3PRhRu$	Ber.	C 33.82	H 4.10
$M = 639.33 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Gef.	C 33.41	H 3.73

*Synthese von $\{(\eta^6-C_6H_6)Ru(\mu_2-OH)(\mu_2-H)(\mu_2-S)-O_2CCH_2CH(OH)Me\}Rh(\eta^5-C_5Me_5)\{BPh_4\}$ (Kation **9b**).* — Eine Suspension von $(C_6H_6)_2Ru_2Cl_4$ (162 mg, 0.324 mmol), $(C_5Me_5)_2Rh_2Cl_4$ (100 mg, 0.162 mmol) und Silbersulfat (303 mg, 0.972 mmol) in Wasser (30 ml) wurde 2 h lang gerührt. Nach Filtration des gebildeten AgCl wurde die Lösung in ein Druck-Schlenk-Rohr umgefüllt und Natrium-(S)-3-hydroxybutanoat (122 mg, 0.972 mmol) zugesetzt. Diese Mischung wurde bei Raumtemperatur unter einem Wasserstoffdruck von 1.5 atm während 24 h gerührt. Nach Filtration und Zugabe von $NaClO_4\cdot H_2O$ (400 mg) wurde die Lösung in einen Scheidetrichter überführt und mit $CHCl_3$ (3 x 5 ml) und CH_2Cl_2 (3 x 10 ml) extrahiert. Während die ersten drei Fraktionen Nebenprodukte enthielten, wurde mit CH_2Cl_2 das reine Perchlorat von **9b** extrahiert. Nach Verdampfen des Lösungsmittels wurde das Perchlorat von **9b** in das Tetraphenylborat umgewandelt, und zwar durch Auflösen des Perchlorates in Wasser (20 ml) und Ausfällen des kationischen Komplexes mit $NaBPh_4$ (200 mg in 5 ml H_2O), Filtration und Trocknung des resultierenden strahlend gelben Feststoffes [97 mg, 35 % (Rh)].

$C_{44}H_{50}BO_4RhRu$	Ber.	C 61.62	H 5.88
$M = 857.67 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Gef.	C 62.13	H 6.35

Die beiden Diastereoisomeren von **9b** wurden mittels Umkehrphasen-Ionenpaar-Chromatographie im analytischen Maßstab getrennt. Dazu wurde das nach der Extraktion erhaltene Perchlorat von **9b** in einem Wasser-Aceton-Gemisch gelöst (80/20, v/v; 1 mg Perchlorat / ml Lösung) und auf eine HPLC-Säule mit einer C_{18} -Umkehrphase aufgegeben (Einspritzvolumen 50 μ l). Die Elution mit einem Wasser-Aceton-Gemisch

(65/35, v/v; 3.5 ml/min) unter Zusatz von Natriumdodecylsulfat (1.25 g/l) führte bei einer Verweilzeit von ca. 60 min. zur Basislinientrennung der Diastereoisomeren.

Synthese von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{Me})\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)](\text{BPh}_4)$ (Kation 10a). — Eine Mischung aus $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$ (121 mg, 0.243 mmol) und $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}_2\text{Cl}_4$ (50 mg, 0.081 mmol) wurde während 12 h in Wasser (25 ml) hydrolysiert. Anschließend wurde Silberlactat (255 mg, 1.29 mmol) zugegeben und nach 2 h Rühren das ausgefällte AgCl abfiltriert. Die erhaltene Lösung wurde in einen Autoklaven umgefüllt und bei Raumtemperatur unter einem Wasserstoffdruck von 15 atm hydriert. Nach 24 h wurde der Autoklav entspannt und die Lösung filtriert. Zugabe von $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (400 mg in 8 ml H_2O) und Einengen des Lösungsmittels führte zur Fällung des Perchlorates von 10a. Dieses wurde in das entsprechende Tetraphenylborat überführt durch Extraktion des getrockneten Feststoffes mit Aceton (2 x 5 ml), Verdampfen des Lösungsmittels, Auflösen des Rückstandes in Wasser (10 ml) und Fällung von 10a mit NaBPh_4 (10 mg in 0.5 ml H_2O) [40 mg, 30 % (Rh)].

$\text{C}_{43}\text{H}_{48}\text{BO}_3\text{RhRu}$	Ber.	C 62.40	H 5.85
$M = 827.64 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Gef.	C 62.64	H 5.81

Synthese von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-S})\text{-O}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{C}_6\text{H}_5)\text{Rh}(\eta^5\text{-C}_5\text{Me}_5)](\text{BPh}_4)$ (Kation 10b). — Eine Suspension von $(\text{C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$ (120 mg, 0.24 mmol), $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}_2\text{Cl}_4$ (75 mg, 0.12 mmol) und Silbersulfat (225 mg, 0.72 mmol) in Wasser (30 ml) wurde für zwei Stunden gerührt. Nach Filtration des ausgefällten AgCl wurde die Lösung in einen Autoklaven umgefüllt, (*S*)-Mandelsäure (152 mg, 1.0 mmol) sowie NaHCO_3 (84 mg, 1.0 mmol) zugegeben und während 24 h bei Raumtemperatur unter einem H_2 -Druck von 15 atm hydriert. Im Anschluß an das Entspannen des Autoklaven und die Filtration der Lösung wurde NaClO_4 zugesetzt (400 mg) und das ausfallende Gemisch von Perchloraten (10b und Nebenprodukte) abfiltriert und getrocknet. Der erhaltene Feststoff wurde in Chloroform gelöst (10 ml) und mit Wasser extrahiert (3 x 5,

3 x 30 ml). Die ersten drei Fraktionen enthielten Nebenprodukte, während die folgenden das reine Perchlorat von 10b enthielten. Dieses wurde in das entsprechende Tetraphenylborat überführt durch Behandlung der vereinigten Fraktionen mit NaBPh₄ (250 mg in 5 ml H₂O), Abfiltrieren und Trocknen des resultierenden violett-roten Feststoffes (64 mg, 30 %).

C ₄₈ H ₅₀ BO ₃ RhRu	Ber.	C 64.80	H 5.66
M = 889.71 g·mol ⁻¹	Gef.	C 64.38	H 5.92

6. Synthese des einkernigen Komplexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_3]^{2+}$ (8)

Eine Suspension von (C₆H₆)₂Ru₂Cl₄ (120 mg, 0.20 mmol) und Silbersulfat (125 mg, 0.40 mmol) in Wasser (12 ml) wurde für zwei Stunden gerührt. Nach Filtration des ausgefällten AgCl wurde der gelben Lösung festes Pyrazol (109 mg, 1.6 mmol) zugesetzt und bei Zimmertemperatur 24 h lang gerührt. Im Anschluß erfolgte die Fällung des Komplexes 8 mit NH₄PF₆ (100 mg in 2 ml H₂O), die durch Lagerung bei 2°C vervollständigt wurde. Filtration und Trocknung ergaben das Hexafluorophosphat von 8 (150 mg, 56 %).

$[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2)_3]\text{PF}_6$, gelbe Kristalle, Ausbeute 67%. IR (KBr): 3386s, 3166w, 3099w, 1533m, 1484m, 1440m, 1412m, 1134s, 1058m, 877s, 837s (PF₆⁻), 780s (PF₆⁻), 558s (PF₆⁻). ¹H-NMR (Aceton-d₆): 8.17, 7.81 (2s, 2H, Py-H^{3/5}), 6.71 (s, 1H, Py-H⁴), 6.50 (s, 6H, Ar-H)

C ₁₅ H ₁₈ F ₁₂ N ₆ P ₂ Ru	Ber.	C 26.76	H 2.69	N 12.48
M = 673.32 g·mol ⁻¹	Gef.	C 26.59	H 2.68	N 12.35

7. Katalytische Hydrierungen

7.1. Katalytische Hydrierung von Fumarsäure mit $[\text{Ru}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_6]\text{Cl}_2$

In einem Edelstahl-Autoklaven wurde eine Lösung von Fumarsäure (250 mg) und $[\text{Ru}_4(\text{C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_6]\text{Cl}_2$ (10 mg, 0.0126 mmol, Kation 2a) in Wasser (10 ml) unter einen Wasserstoffdruck von 55 atm gesetzt und in einem Ölbad auf eine Temperatur von 50°C gebracht. Nach vierstündigem Rühren wurde der Autoklav abgekühlt und entspannt, die enthaltene Lösung wurde im Wasserstrahlvakuum zur Trockne eingeeengt. Der Rückstand, der aus dem Katalysator, Fumarsäure und Bernsteinsäure bestand, wurde quantitativ im NMR-Spektrometer untersucht (19 % Fumarsäure, 81% Bernsteinsäure, c.t. 139, c.t.r. 35 h⁻¹).

7.2. Katalytische Hydrierung von Benzen mit rutheniummodifizierten Hectoriten

Synthese der mit Benzen-Ruthenium-Komplexen modifizierten Hectorite 11-14. — Eine Lösung von $1.8 \cdot 10^{-4}$ mol Rutheniumkomplex (für 11: $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, für 12: 1a, für 13: 2a und für 14: 7a) in 10 ml H₂O (11-13) oder Aceton (14) wurde mit 0.3 g Na⁺_(aq)-haltigem Hectorit 48 h gerührt. Die modifizierten Hectorite wurden anschließend filtriert, mit 5 ml H₂O oder Aceton gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Synthese der Ruthenium(0)-Hectorite 15-17 und katalytische Hydrierung von Benzen. — Fein gemörsertes rutheniumhaltiges Hectorit 11, 12 oder 13 (0.05 g) und Ethanol bzw. Wasser (2.5 ml) wurden in einem Edelstahlautoklaven (100 ml Arbeitsvolumen) mit 50 atm H₂ beladen und bei 100 °C 14 h gerührt. Nach dem Abkühlen des Autoklaven wurde der Druck abgelassen. Nach Zugabe von Ethanol bzw. Wasser (10 ml) und Benzen (10 ml) wurde der Autoklav erneut mit 50 atm H₂ beladen. Bei einer Temperatur von 50°C wurde solange gerührt, bis der H₂-Druck auf 35 atm gesunken war. Nach dem Abkühlen

wurde der verbliebene H_2 -Druck abgelassen. Die Identifizierung der Produkte und die Ausbeutebestimmung erfolgten durch 1H -NMR-Spektroskopie.

8. Darstellung der Einlagerungsverbindungen von Aren-Ruthenium-Komplexen mit Cyclodextrinen

8.1. Synthese der Sandwichkomplexe $[(\eta^5-C_5H_5)Ru(\eta^6-C_6H_5COCH_3)](PF_6)$ und $[(\eta^5-C_5H_5)Ru(\eta^6-C_6H_5COCH_3)](PF_6)$

Die beiden substituierten Arene Acetophenon und 2-Acetylnaphthalen wurden durch die von K. R. MANN *et al.* beschriebene Methode des photochemischen Arenaustauschs⁹² in $[(\eta^5-C_5H_5)Ru(\eta^6-C_6H_6)]$ eingeführt.

$[(\eta^5-C_5H_5)Ru(\eta^6-C_6H_5COMe)]PF_6$, farblose Kristalle, Ausbeute 67%. IR (KBr): 3124w, 2924vw, 1708s, 1419m, 1369m, 1256s, 834vs (PF_6^-), 558s (PF_6^-). 1H -NMR (DMSO- d_6): 6.76 (d, 2H, Ar- $H^{2/6}$), 6.47-6.41 (m, 3H, Ar- $H^{3/4/5}$), 5.55 (s, 5H, Cp- H), 2.59 (s, 3H, Me)

$C_{13}H_{13}F_6OPRu$	Ber.	C 36.21	H 3.04
$M = 431.3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Gef.	C 36.14	H 3.15

$[(\eta^5-C_5H_5)Ru(\eta^6-C_{10}H_7COMe)]PF_6$, gelbe Kristalle, Ausbeute 69%. IR (KBr): 3121w, 3092w, 3071w, 1677vs, 1420m, 1362m, 1273s, 839vs (PF_6^-), 558s (PF_6^-). 1H -NMR (Aceton- d_6): 8.76 (s, Ar- H^1), 8.11 (dd, Ar- H^3), 8.03 (d, Ar- H^4), 7.45 (m, 1H), 7.38 (m, 1H) (Ar- $H^{5/8}$), 6.65 (m, 2H, Ar- $H^{6/7}$), 5.30 (s, 5H, Cp- H), 2.74 (s, 3H, Me)

$C_{17}H_{15}F_6OPRu$	Ber.	C 42.42	H 3.14
$M = 481.3 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$	Gef.	C 42.27	H 3.03

8.2. Synthese der Einlagerungsverbindungen $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)](\text{PF}_6)\cdot 2\text{CD}$

Die Einlagerungsverbindungen 18a und b, 19a und b und 20 wurden durch Vermischen warmer (65°C) gesättigter Lösungen von Sandwichverbindung und CD (doppelte molare Menge) und anschließende Kristallisation dargestellt. Die $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (DMSO-d_6) enthalten die Signale des jeweiligen Cyclodextrins und des jeweiligen Gastes in den erwarteten Positionen. Eine Verschiebung von Signalen infolge Komplexierung wurde nicht beobachtet, was auf vollständige Dissoziation der Einlagerungsverbindungen hindeutet.

18a	$\text{C}_{83}\text{H}_{131}\text{F}_6\text{O}_{60}\text{PRu} \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Ausbeute 89 %	Ber.: C 40.22 H 5.97
	$M = 2479.07 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$		Gef.: C 40.26 H 6.02
18b	$\text{C}_{95}\text{H}_{151}\text{F}_6\text{O}_{70}\text{PRu} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ausbeute 60 %	Ber.: C 41.23 H 5.93
	$M = 2766.33 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$		Gef.: C 41.07 H 5.69
19a	$\text{C}_{85}\text{H}_{133}\text{F}_6\text{O}_{61}\text{PRu} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Ausbeute 70 %	Ber.: C 41.69 H 5.80
	$M = 2449.05 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$		Gef.: C 41.88 H 5.87
19b	$\text{C}_{97}\text{H}_{153}\text{F}_6\text{O}_{71}\text{PRu} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	Ausbeute 64 %	Ber.: C 41.74 H 5.89
	$M = 2791.35 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$		Gef.: C 42.10 H 5.96
20	$\text{C}_{101}\text{H}_{155}\text{F}_6\text{O}_{71}\text{PRu} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Ausbeute 60 %	Ber.: C 43.24 H 5.78
	$M = 2805.38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$		Gef.: C 43.01 H 5.43

8.3. Synthese der Einlagerungsverbindungen mit Halbsandwich-Komplexen des Rutheniums

Synthese von $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{RuCl}_2(\text{H}_2\text{O})\cdot\beta\text{-CD}$ (21). — Die Reaktion wird zweckmäßigerweise in einer Mühlheimer Fritte (unter N_2 -Gegendruck) durchgeführt, um den entstehenden extrem voluminösen Niederschlag verlustfrei isolieren zu können. Zu

festem β -CD (775 mg, 0.682 mmol) wird bei 55°C eine Lösung von Bis(benzen)tetrachlorodiruthenium (190 mg, 0.38 mmol) in Wasser (15 ml) gegeben. Die entstehende homogene Lösung wird 2 min. gerührt und anschließend langsam abgekühlt. Der ausgefallene gelbe Komplex 21 wird abfiltriert, mit wenig Wasser gewaschen und getrocknet (766 mg, 70 %).

$C_{48}H_{78}Cl_2O_{36}Ru \cdot 2H_2O$ (21)	Ber. C 40.06	H 5.74
$M = 1439.13 \text{ g mol}^{-1}$	Gef. C 39.68	H 5.74

Synthese von $(\eta^6-C_6H_6)_2Ru_2I_4 \cdot 2\beta$ -CD (22). — Bis(benzen)tetraiododiruthenium (50 mg, 58 μ mol) wird in einer Lösung von β -CD (200 mg, 175 μ mol) suspendiert und die Mischung 50 h bei 40°C gerührt. Der feinteilige rote Niederschlag wird zentrifugiert, zweimal mit Wasser gewaschen und getrocknet (172 mg, 91 %).

$C_{96}H_{152}I_4O_{70}Ru_2 \cdot 7H_2O$ (22)	Ber.: C 35.35	H 5.13
$M = 3262.09 \text{ g mol}^{-1}$	Gef. C 35.33	H 5.21

9. Kristallographische Angaben zu den durchgeführten Röntgen-Strukturanalysen

Allgemeine Aufnahme-Bedingungen: STOE-SIEMENS AED2 Vierkreisdiffraktometer, Mo-K α Graphit-Monochromator, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$; ω/θ -Scan; keine Absorptionskorrekturen. Alle Einzelheiten der Strukturanalysen können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW angefordert werden.

Kristalle des Dichlorids von 1a wurden aus einer konzentrierten wäßrigen Lösung bei einer Temperatur von 2°C gewonnen, ebenso Kristalle des Dichlorid-Pentahydrats von 2a. Das Perchlorat von 3 ergab geeignete Kristalle durch Verdunsten einer gesättigten Lösung in Acetonitril. Kristalle des Tetrafluoroborats von 4 wie auch der

Einlagerungsverbindung **18a** wurden durch langsames Abkühlen einer heißen wässrigen Lösung (70°C) auf Zimmertemperatur erhalten. Das Perchlorat von **10** kristallisierte bei Diffusion von Hexan in eine Lösung des Salzes in Dichlormethan.

Tabelle 20: Kristallographische und ausgewählte experimentelle Daten^a

Verbindung	[Ru ₃ (C ₆ H ₆) ₃ (O)(Cl)(H) ₂]- (ClO ₄)·2H ₂ O (Kation 3)	[(C ₆ H ₆)Ru(C ₅ H ₅)](PF ₆)·α- CD·8H ₂ O (18a)
Formel	C ₁₈ H ₂₄ Cl ₂ O ₇ Ru ₃	C ₈₃ H ₁₄₇ F ₆ O ₆₈ PRu
Kristallhabitus	Plättchen	hexagonale Stäbchen
Kristallfarbe	rot-orange	transparent
Kristallsystem	monoklin	triklin
Molmasse	726.50	2479.07
<i>Elementarzellenparameter</i>		
Zur Verfeinerung benutzte		
Reflexe (mit Äquivalenten)	22	18
θ-Bereich / °	14 < θ < 19	14 < θ < 28
Raumgruppe	P 2 ₁ /c	P1
a / Å	10.480(1)	13.768(3)
b / Å	8.760(1)	13.911(3)
c / Å	24.736(2)	15.601(4)
α / °	90	90.98(1)
β / °	94.09(1)	93.46(1)
γ / °	90	119.47(1)
U / Å ³	2265.1(4)	2592.9(10)
Z	4	1
D _c / g·cm ⁻³	2.11	1.594
F(000)	1385	1307
Kristallgröße / mm	0.38 x 0.15 x 0.08	0.32 x 0.25 x 0.19
μ (Mo-Kα) / mm ⁻¹	2.21	0.28
Scan-Bereich / °	1.5 < θ < 25	1.5 < θ < 25
h, k, l	± 12, + 10, + 29	-16 - 14, +16, ±18

Tabelle 20 (Fortsetzung)

T / K	293(2)	293(2)
Intensitätsvariation / %	< 1	< 3
Beobachtete Reflexe	3990	9147
N_r^b	3068	6438
N_p^b	279	1404
Finale R Indices ($I > 2\sigma_I$)	RF=0.040, Rw=0.054	RF=0.066, Rw=0.088
k^b	0.001	0.002
Goodness of fit ^b	1.35	1.80
Maximum Δ / σ	0.001	0.157
Maximum, Minimum $\Delta\rho / e\text{\AA}^{-3}$	0.980, -1.410	0.80, -1.08

^a Strukturlösung mit SHELXS-86⁹³ für 3 und SHELXS-86⁹³ und PATSEE⁹⁴ für 18, Verfeinerungsmethode Full-matrix least-squares on F, Verfeinerung mit NRCVAX⁹⁵.

^b N_r Zahl der verwendeten Reflexe, N_p Zahl der verfeinerten Parameter, $RF = \Sigma(F_o - F_c) / \Sigma(F_o)$, $Rw = [\Sigma(w(F_o - F_c)^2) / \Sigma(wF_o^2)]^{1/2}$, $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + k(F_o^2)]$, goodness of fit $GoF = [\Sigma(w(F_o - F_c)^2) / (N_r - N_p)]^{1/2}$

Tabelle 21: Kristallographische und ausgewählte experimentelle Daten^a

Verbindung	[Ru ₄ (η ⁶ -C ₆ H ₆) ₄ H ₄]Cl ₂ (Kation 1a)	[Ru ₄ (η ⁶ -C ₆ H ₆) ₄ H ₆]Cl ₂ · 5H ₂ O (Kation 2a)
Formel	C ₂₄ H ₃₀ Cl ₂ Ru ₄	C ₂₄ H ₄₀ Cl ₂ O ₅ Ru ₄
Kristallhabitus	trigonaler Block	pentagonaler Block
Kristallfarbe	braun-schwarz	violett-schwarz
Kristallsystem	trigonal	monoklin
Molmasse	793.69	883.76
<i>Elementarzellenparameter</i>		
Zur Verfeinerung benutzte		
Reflexe (mit Äquivalenten)	20	19
θ-Bereich / °	14 - 19	14 - 18.5
Raumgruppe	P 3 1 c	P2 ₁ /n
a / Å	10.375(1)	9.463(2)
b / Å	10.375(1)	17.675(3)
c / Å	17.020(2)	17.501(2)
α / °	90	90
β / °	90	96.87(1)
γ / °	120	90
U / Å ³	1586.6(3)	2906.2(9)
Z	2	4
D _c / g·cm ⁻³	1.657	2.006
F(000)	764	1712
Kristallgröße / mm	0.57 x 0.42 x 0.34	0.76 x 0.76 x 0.65
μ (Mo-Kα) / mm ⁻¹	2.043	2.254
Scan-Bereich / °	2.27 - 24.99	1.64 - 24.96
h, k, l	± 10, + 12, + 20	± 11, + 20, + 20
T / K	293(2)	293(2)
Intensitätsvariation / %	< 5	< 3
Beobachtete Reflexe	730	4571
N _r ^b	942	5036
N _p ^b	115	345
R _{int}	0.1402	

[Ru₃(η⁶-C₆H₂Me₄)₃(μ₃-O)H₃]-
(BF₄)·2H₂O (Kation 5)

C₃₀H₄₉BF₄O₃Ru₃

Plättchen

orange-rot

monoklin

847.73

[(C₆H₆)Ru(H)₂[(S)-O₂CCH(OH)C₆H₅]
Rh(C₅Me₅)](BPh₄) (Kation 10b)

C₂₄H₃₀ClO₇RhRu

Plättchen

dunkelrot

orthorhombisch

669.91

22

13 - 17

P n

10.990(1)

9.950(3)

15.008(1)

90

91.53(1)

90

1640.5(5)

2

1.702

838

0.30 x 0.27 x 0.10

1.414

2.05 < θ < 27.34

± 14, + 12, + 19

153(2)

< 1

2773

3658

379

16

12 - 16

P 2₁ 2₁ 2₁

10.771(2)

11.482(2)

20.545(3)

90

90

90

2540.9(7)

4

1.751

1344

0.53 x 0.23 x 0.08

1.39

1.98 < θ < 25.00

+ 12, + 13, + 24

193(2)

< 1

2542

2541

320

Tabelle 21 (Fortsetzung)

Finale R Indices ($I > 2\sigma$)	$R_1=0.0560$, $wR_2=0.1528$	$R_1=0.0439$, $wR_2=0.1170$
R Indices (alle daten)	$R_1=0.0838$, $wR_2=0.1594$	$R_1=0.0507$, $wR_2=0.1245$
a (weighting coeff.)	0.0994	0.0473
b (weighting coeff.)	0.0000	17.8581
Goodness of fit (F^2) ^b	1.284	1.120
Maximum Δ / σ	-0.002	-0.071
Maximum, Minimum	1.026, -1.747	1.103, -1.250
$\Delta\rho / e\text{\AA}^{-3}$		

^a Strukturlösungsprogramm SHELXS-86⁹³, Verfeinerungsmethode Full-matrix least-squares on F^2 , Verfeinerungsprogramm SHELXL-93.⁹⁶

$R_1=0.0532$, $wR_2=0.1205$

$R_1=0.0826$, $wR_2=0.1425$

0.0656

4.6378

1.073

-1.583

1.365, -1.251

$R_1=0.0626$, $wR_2=0.1198$

$R_1=0.0969$, $wR_2=0.1418$

0.0458

12.3212

1.099

-1.184

0.875, -0.805

^b N_r Zahl der verwendeten Reflexe, N_p Zahl der verfeinerten Parameter, $w = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (aP)^2 + bP]$, $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$, $R_1 = \frac{\sum |F_0| - |F_c|}{\sum |F_0|}$, $wR_2 = \frac{(\sum [w(F_0^2 - F_c^2)^2])^{1/2}}{[\sum (wF_0^4)]^{1/2}}$, goodness of fit $S = [\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2 / (N_r - N_p)]^{1/2}$

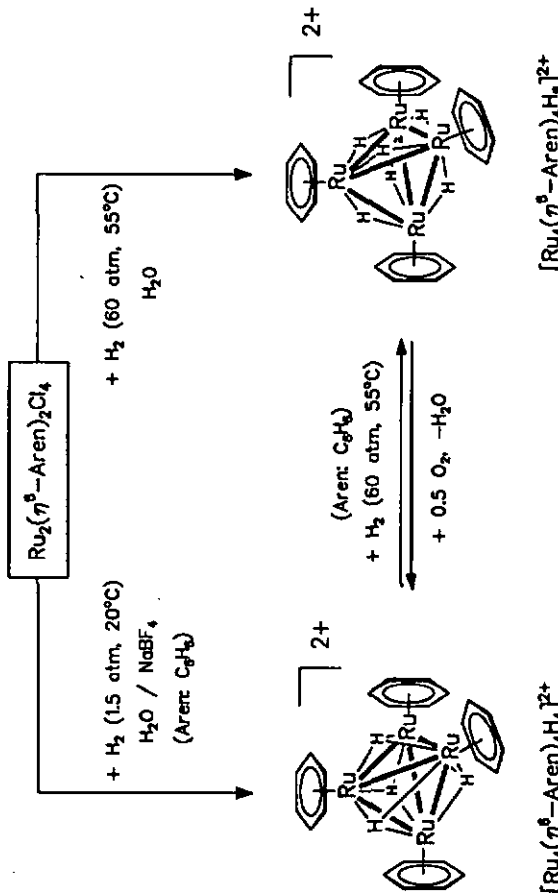
Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit hatte zum Ziel, die Reaktivität metallorganischer Fragmente des Typs (η^6 -Aren)ruthenium(II) in wäßriger Lösung zu untersuchen. Im Mittelpunkt standen dabei die Umsetzung mit Wasserstoff, die Einlagerung in das Schichtsilicat Hectorit und die Bildung von Einschlußverbindungen mit Cyclodextrinen.

1. Den Ausgangspunkt für die präparativen Arbeiten stellten die chloroverbrückten Zweikernkomplexe $(\eta^6\text{-Aren})_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$ dar, die in Wasser einer Hydrolyse unter Bildung einkerniger Komplexe des Typs $[(\eta^6\text{-Aren})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_{3-x}\text{Cl}_x]^{(2-x)+}$ ($x = 0 - 2$) unterliegen.

2. Herausragendes Reaktivitätsmerkmal der $(\eta^6\text{-Aren})$ ruthenium(II)-Einheit in wäßriger Lösung ist ihre Fähigkeit zur heterolytischen Wasserstoffspaltung, die bereits bei Raumtemperatur und unter Normaldruck möglich ist. In Abhängigkeit von den jeweiligen Reaktionsbedingungen eröffnet sie den Zugang zu einer Reihe vier-, drei- und zweikerniger Hydrido-Komplexe. Dabei erweist sich Wasser - entgegen einem verbreiteten Vorurteil - als ein geeignetes Lösungsmittel zum Aufbau ionischer metallorganischer Cluster.

3. Der vierkernige *Tetrahydrido*-Cluster $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_4]^{2+}$ (**1a**) entsteht, wenn das Hydrolysegemisch von $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$ in Anwesenheit von NaBF_4 mit molekularem Wasserstoff (1 atm, RT) reagiert (Schema 15). Unter drastischeren Reaktionsbedingungen (60 atm, 55°C) bildet sich hingegen der *Hexahydrido*-Cluster $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_6]^{2+}$ (**2a**). Dieser reagiert mit Luftsauerstoff unter Bildung von Wasser zum *Tetrahydrido*-Cluster **1a**. Die Wasserstoffabgabe erfolgt auch bei Reaktion mit Olefinen: In wäßriger Lösung wird Fumarsäure durch Zugabe des Dichlorids von **2a** zu Bernsteinsäure hydriert; gleichzeitig entsteht der *Tetrahydrido*-Cluster **1a**, der wiederum unter Addition von molekularem Wasserstoff zum *Hexahydrido*-Cluster **2a**



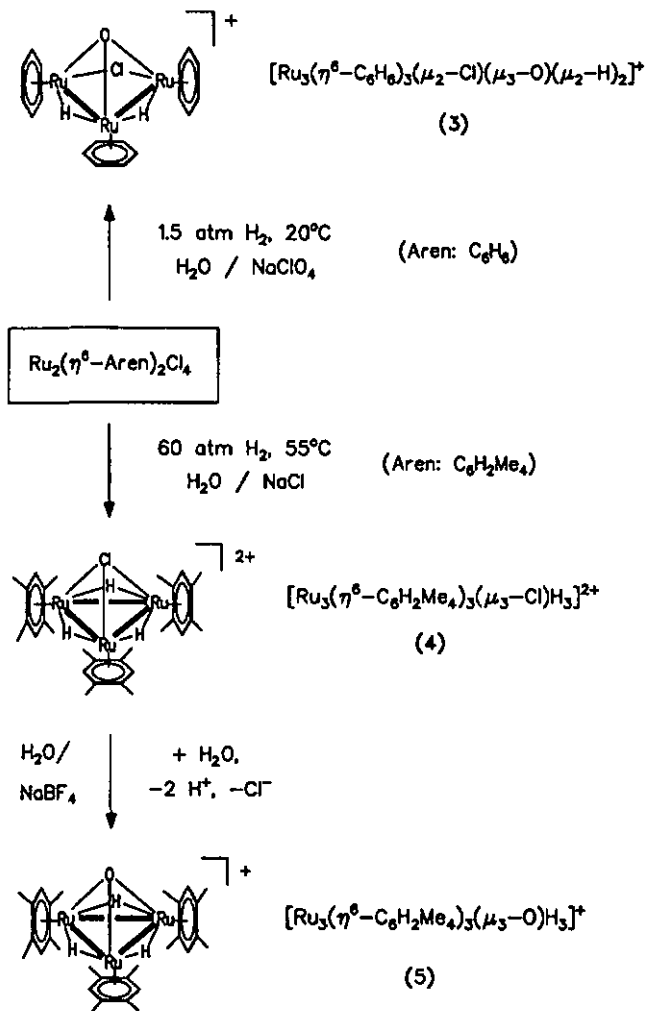
Schema 15: Aufbau vierkerniger Aren-Ruthenium-Cluster in wässriger Lösung

regeneriert werden kann. Aufgrund dieser Beobachtungen läßt sich ein Katalysezyklus für die Hydrierung von Fumarsäure mit **2a** in wäßriger Lösung vorschlagen (55 atm H₂, 50°C, c.t.r. 38 h⁻¹).

4. Die Röntgenstrukturanalysen von [Ru₄(η⁶-C₆H₆)₄H₄]Cl₂ (Kation **1a**) und [Ru₄(η⁶-C₆H₆)₄H₆]Cl₂·5H₂O (Kation **2a**) beweisen das Vorhandensein tetraederischer Ru₄-Cluster mit vier η⁶-gebundenen Benzen-Liganden. Während in **1a** alle vier Hydrido-Liganden lokalisiert werden konnten, war das nur für fünf der sechs Hydrido-Liganden in **2a** möglich. Die genaue Position des sechsten Hydrido-Liganden ist unbekannt, seine Anwesenheit wird jedoch durch den Diamagnetismus der Verbindung und die Integralbestimmung im ¹H-NMR-Spektrum hinreichend abgesichert.

5. Der dreikernige Aren-Ruthenium-Cluster [Ru₃(η⁶-C₆H₆)₃(μ₂-Cl)(μ₃-O)-(μ₂-H)₂]⁺ (**3**) entsteht, wenn die Niederdruck-Hydrierung des Hydrolysegemisches von (η⁶-C₆H₆)₂Ru₂Cl₄ in Anwesenheit von NaClO₄ statt NaBF₄ als Fällungsmittel durchgeführt wird (Schema 16). Die an einem Einkristall des Perchlorates durchgeführte Röntgen-Strukturanalyse bestätigt die im ¹H-NMR-Spektrum von **3** dokumentierte Anwesenheit von zwei unterschiedlichen Benzenliganden im Verhältnis 2:1: Zwei untereinander äquivalente Benzen-Ruthenium-Einheiten sind an eine zentrale Benzen-Ruthenium-Einheit koordiniert, dem Fehlen der dritten Metall-Metall-Bindung im entstehenden Ruthenium-Dreieck entspricht das Vorhandensein von 50 Valenzelektronen im Molekül.

6. Der mit Kation **3** strukturell eng verwandte Cluster [Ru₃(η⁶-C₆H₂Me₄)₃-(μ₃-Cl)H₃]²⁺ (**4**) entsteht bei der Hochdruck-Hydrierung des Tetramethylbenzen-Derivats (C₆H₄Me₄)₂Ru₂Cl₄ in Wasser (60 atm, 55°C) und kristallisiert als Dichlorid aus dem Reaktionsgemisch aus (Schema 16). In wäßriger Lösung unterliegt Kation **4** einer langsamen Hydrolyse. Dabei wird der das Metalldreieck überbrückende μ₃-Chloro-Ligand gegen einen μ₃-Oxo-Ligand ausgetauscht, gleichzeitig verringert sich die positive



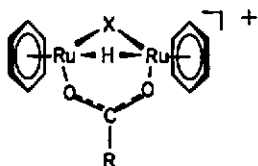
Schema 16: Aufbau dreikerniger Aren-Ruthenium-Cluster in wässriger Lösung

Ladung um eine Einheit. Gemäß der Röntgen-Strukturanalyse des Tetrafluoroborates liegt in diesem Hydrolyseprodukt der Formel $[\text{Ru}_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4)_3(\mu_3\text{-O})\text{H}_3]^+$ (5) - im Einklang mit dem 48-Elektronen-Haushalt diese Clusters - ein gleichseitiges Ruthenium-Dreieck mit drei Metal-Metal-Bindungen vor.

7. In Anwesenheit von Carbonsäuren führt die Hydrierung des Hydrolysegemisches von $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$ zu zweikernigen Komplexen des Typs $[\text{Ru}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-Cl})(\mu_2\text{-O}_2\text{CR})]^+$ (6) (Abb. 23). Wird jedoch durch Einsatz des jeweiligen Silbercarboxylates sämtliches Chlorid aus dem Reaktionsgemisch ausgefällt, führt die Reaktion zu den μ_2 -hydroxo-überbrückten Derivaten $[\text{Ru}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-OH})(\mu_2\text{-O}_2\text{CR})]^+$ (7).

8. Wird ein Gemisch aus $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$ und der isoelektronischen Rhodium-Verbindung $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}_2\text{Cl}_4$ gemeinsam hydrolysiert, mit Silbercarboxylat vom Chlorid befreit und hydriert, entstehen heterometallische Zweikernkomplexe des Typs $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-OH})(\mu_2\text{-O}_2\text{CR})\text{Rh}(\text{C}_5\text{Me}_5)]^+$ (9). Diese enthalten zwei verschiedene Metallatome in einer chiralen Umgebung und existieren demzufolge als Paar von Enantiomeren; bei Verwendung eines chiralen Carboxylates als Brückenligand wird dagegen ein Paar von Diastereoisomeren erhalten. Das Diastereoisomerengemisch von Kation 9b mit (S)-3-Hydroxybutyrat als Brückenligand kann mittels Umkehrphasen-Ionenpaar-Chromatographie im analytischen Maßstab aufgetrennt werden.

9. Werden α -Hydroxycarboxylate für diese Reaktion verwendet, tritt ein zweiter μ_2 -Hydrido-Ligand in den heterometallischen Ruthenium-Rhodium-Komplex ein, und es entstehen Kationen des Typs $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{R})\text{Rh}(\text{C}_5\text{Me}_5)]^+$ (10). An einem Einkristall des Perchlorats des L-(+)-Mandelat-Derivates 10b wurde eine Röntgen-Strukturanalyse durchgeführt; die darin gefundene Orientierung der α -Hydroxylgruppe in Richtung eines Carboxylato-Sauerstoffatoms spricht für das Vorliegen einer Wasserstoffbrückenbindung. Die daraus resultierende Blockierung der

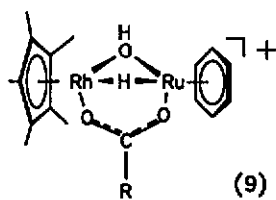


(X = Cl)

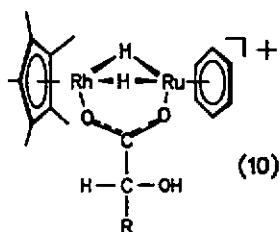
Kation	R
6a	CH ₃
6b	CH ₂ -C ₆ H ₄ OH

(X = OH)

Kation	R
7a	CH ₃
7b	CH ₂ -C ₆ H ₄ OH
7c	C ₆ H ₅
7d	CH(OH)CH ₃
7e	CH(OH)C ₂ H ₅



Kation	R
9a	CH ₃
9b	(S)-CH ₂ -CH(OH)-CH ₃



Kation	R
10a	CH ₃
10b	C ₆ H ₅

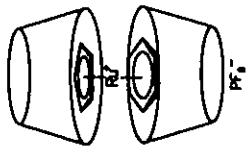
Abb. 23: Zweikernige Aren-Ruthenium- und Cp*-Rhodium-Komplexe, dargestellt durch heterolytische Wasserstoffspaltung in wäßriger Lösung

Ligandenrotation führt zur Nichtequivalenz der beiden Hydrido-Liganden und in deren Folge zu einer komplizierten Multipllett-Struktur im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum.

10. Die Reaktion der kationischen Aren-Ruthenium-Komplexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_4]^{2+}$ (1a), $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_6]^{2+}$ (2a) und $[\text{Ru}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-OH})(\mu_2\text{-O}_2\text{CMe})]^+$ (7a) mit dem zum Kationen-Austausch fähigen Schichtsilicat $\text{Na}^+(\text{aq})$ -Hectorit führt in wässriger bzw. acetonischer Lösung zu rutheniumkomplex-modifizierten Hectoriten. Die Reduzierung der eingelagerten Komplexe zu metallischem Ruthenium (50 atm H_2 , 100°C) ergibt ein für die Hydrierung von Benzen zu Cyclohexan außerordentlich aktives Katalysatormaterial. Die höchste Aktivität erreicht der $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ -modifizierte Hectorit, für den in zehn aufeinanderfolgenden Katalysedurchgängen (50 atm H_2 , 50°C) ein c.t.r.-Wert von $4150 (\pm 100) \text{ h}^{-1}$ bestimmt wurde.

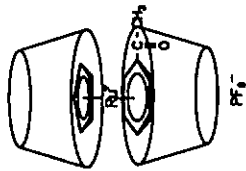
11. Kationische Aren-Ruthenium-Komplexe sind geeignete Gastmoleküle für die in wässriger Lösung stattfindende Bildung von Einschlußverbindungen mit Cyclodextrinen. Die Hexafluorophosphate der kationischen Sandwichkomplexe Benzen-(cyclopentadienyl)ruthenium(II), Acetophenon(cyclopentadienyl)ruthenium(II) und 2-Acetylnaphthalen(cyclopentadienyl)ruthenium(II) bilden mit α - und β -Cyclodextrin kristalline 2:1-Einschlußverbindungen (Abb. 24). Detaillierte Aussagen zur räumlichen Anordnung von Cyclodextrin und Metallorganyl wurden aus der Röntgen-Strukturanalyse eines Kristalls von $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)](\text{PF}_6)_2$ - $2\alpha\text{-CD}$ gewonnen. Die Kristallstruktur besteht aus *dimeren* Einheiten von $\alpha\text{-CD}$, in denen sich die mit sekundären Hydroxylgruppen besetzten Öffnungen in einer sogenannten Kopf-zu-Kopf-Anordnung gegenüberliegen. In dem so entstandenen Hohlraum befindet sich das Sandwich-Kation.

12. Aus dem bei der Hydrolyse von $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$ entstehenden Gemisch der Komplexe $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_{3-x}\text{Cl}_x]^{(2-x)+}$ ($x = 0 - 2$) bildet nur der Neutralkomplex



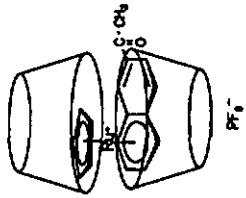
18a: $[(C_6H_5)_3Ru(C_6H_5)](PF_6^-) \cdot 2\beta\text{-CD}$

18b: $[(C_6H_5)_3Ru(C_6H_5)](PF_6^-) \cdot 2\beta\text{-CD}$

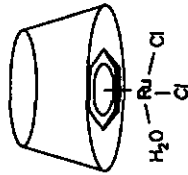


19a: $[(C_6H_5)_3Ru(C_6H_4COOCH_3)](PF_6^-) \cdot 2\alpha\text{-CD}$

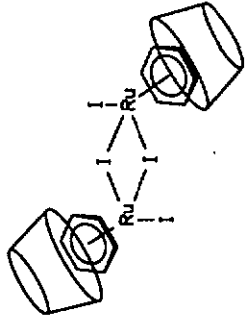
19b: $[(C_6H_5)_3Ru(C_6H_4COOCH_3)](PF_6^-) \cdot 2\beta\text{-CD}$



20: $[(C_6H_5)_3Ru(C_6H_4COOCH_3)](PF_6^-) \cdot 2\beta\text{-CD}$



21: $(C_6H_5)_3Ru(H_2O)Cl_2 \cdot \beta\text{-CD}$



22: $(C_6H_5)_3RuI_2 \cdot \beta\text{-CD}$

Abb. 24: Einschlußverbindungen von Aren-Ruthenium-Komplexen mit α - und β -Cyclodextrin

$(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2$ eine Einschlußverbindung mit β -Cyclodextrin. Diese unerwartete Selektivität wurde durch eine ^{13}C -Festkörper-NMR-Messung bestätigt. Im Gegensatz dazu ist das Iododerivat $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{I}_4$ hydrolysebeständig und bildet als zweikernige Einheit die Einlagerungsverbindung $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{I}_4 \cdot 2 \beta\text{-CD}$.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde am Beispiel des Aren-Ruthenium-Systems gezeigt, daß die Umsetzung mit molekularem Wasserstoff in wäßriger Lösung zum Aufbau kationischer Cluster mit Hydrido-Liganden führt. Es ist zu erwarten, daß sich dieses Synthesekonzept auch auf andere metallorganische Systeme erweitern läßt.

Résumé

Le travail présenté avait pour but d'étudier la réactivité en solution aqueuse des fragments organométalliques du type $(\eta^6\text{-arène})\text{ruthénium(II)}$. Les points principaux de cette recherche étaient la réaction avec l'hydrogène, l'intercalation dans le silicate en couches hectorite et la formation de complexes d'inclusion avec les cyclodextrines.

1. Les complexes dinucléaires $(\eta^6\text{-arène})_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$ représentent le point de départ pour les travaux préparatifs. En solution aqueuse, ils subissent une hydrolyse sous formation de complexes mononucléaires du type $[(\eta^6\text{-arène})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_{3-x}\text{Cl}_x]^{(2-x)+}$ ($x = 0 - 2$).

2. En ce qui concerne sa réactivité, la propriété dominante de l'unité $(\eta^6\text{-arène})\text{ruthénium(II)}$ est sa capacité à dissocier hétérolytiquement l'hydrogène moléculaire à température ambiante et pression normale. En fonction des conditions réactionnelles, elle permet la synthèse de complexes hydrures comprenant quatre, trois ou deux atomes de ruthénium. Contrairement à un préjugé répandu, l'eau se révèle être un solvant convenable pour l'assemblage de tels clusters ioniques.

3. Le cluster tétranucléaire $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_4]^{2+}$ (1a) avec *quatre* ligands hydrures se forme, lorsque le mélange d'hydrolyse de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$ réagit avec l'hydrogène moléculaire (1 atm, température ambiante, Schéma 15) en présence de NaBF_4 . Dans des conditions plus forcées (60 atm, 55°C) par contre, c'est le cluster $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_6]^{2+}$ (2a) avec *six* ligands hydrures qui se forme exclusivement. Ce dernier réagit avec l'oxygène pour donner le cluster 1a avec *quatre* ligands hydrures et une molécule d'eau. Le transfert d'hydrogène a lieu aussi dans la réaction avec des oléfines: en solution aqueuse, l'acide fumarique est hydrogéné en acide succinique par adjonction du dichlorure de 2a. En même temps on observe la formation du cluster 1a qui peut régénérer 2a par addition oxydante d'hydrogène moléculaire. Sur la base de ces

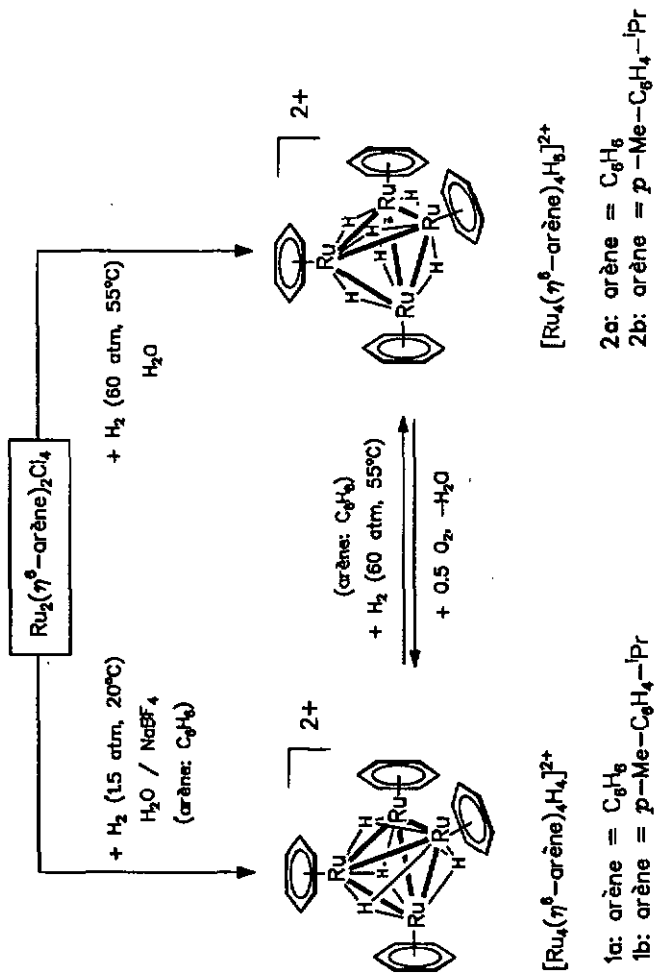


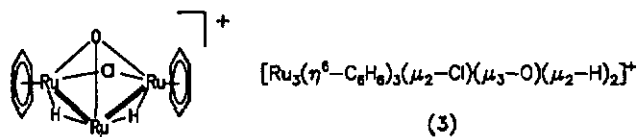
Schéma 15: Synthèse de clusters tétranucléaires de ruthénium par hydrogénation en solution aqueuse

observations, un cycle catalytique pour l'hydrogénation de l'acide fumarique en acide succinique avec 2a est proposé (55 atm H₂, 50°C, c.t.r. 38 h⁻¹).

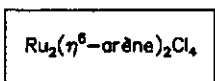
4. Les analyses des structures aux rayons X pour [Ru₄(η⁶-C₆H₆)₄H₄]Cl₂ (cation 1a) et [Ru₄(η⁶-C₆H₆)₄H₆]Cl₂·5H₂O (cation 2a) prouvent la présence des clusters tétraédriques Ru₄ avec quatre ligands benzéniques coordonnés de façon η⁶. Tandis que dans 1a tous les quatre ligands hydrures ont tous été localisés, une détermination de leur position n'a abouti que pour cinq d'entre eux dans 2a. La position précise du sixième hydrure est inconnue, malgré cela sa présence est suffisamment confirmée par le diamagnétisme du composé et la détermination des intégrales dans le spectre rmn.

5. Si dans l'hydrogénation à basse pression du mélange d'hydrolyse de (η⁶-C₆H₆)₂Ru₂Cl₄ le précipitant NaBF₄ est remplacé par NaClO₄, on obtient le cluster trinucéaire [Ru₃(η⁶-C₆H₆)₃(μ₂-Cl)(μ₃-O)(μ₂-H)₂]⁺ (3) (Schéma 16). L'analyse de la structure aux rayons X, effectuée avec un monocristal du perchlorate, confirme la présence de deux différents ligands benzéniques dans un rapport de 2:1 trouvée préalablement dans le spectre ¹H-rmn. Deux unités équivalentes (η⁶-C₆H₆)Ru sont coordonnées à une unité centrale (η⁶-C₆H₆)Ru. L'absence d'une troisième liaison intermétallique correspond au nombre de 50 électrons de valence dans la molécule.

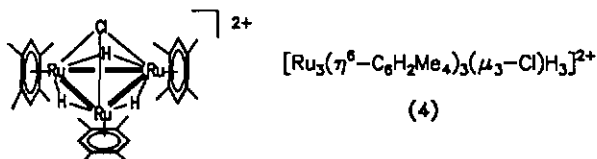
6. Le cluster trinucéaire [Ru₃(η⁶-C₆H₂Me₄)₃(μ₃-Cl)H₃]²⁺ (4) qui est structurellement apparenté à 3 est accessible par l'hydrogénation à haute pression du dérivé (C₆H₄Me₄)₂Ru₂Cl₄ en solution aqueuse (60 atm, 55°C, Schéma 16). Le cation 4 subit une hydrolyse lente en échangeant le ligand μ₃-chloro pontant le triangle métallique contre un ligand μ₃-oxo ce qui est accompagné d'une diminution de la charge positive d'une unité. D'après l'analyse de la structure aux rayons X du tétrafluoroborate, le produit de l'hydrolyse [Ru₃(η⁶-C₆H₂Me₄)₃(μ₃-O)H₃]⁺ (5) montre un triangle équilatéral d'atomes de ruthénium avec trois liaisons intermétalliques, en conformité avec le nombre d'électrons de valence de 48.



1.5 atm H_2 , 20°C
 H_2O / NaClO_4 (arène: C_6H_6)



60 atm H_2 , 55°C
 H_2O / NaCl (arène: $\text{C}_6\text{H}_2\text{Me}_4$)



H_2O / NaBF_4 + H_2O ,
 -2 H^+ , - Cl^-

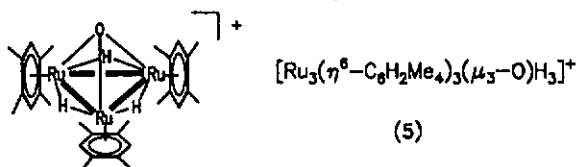
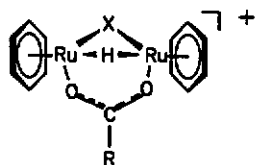


Schéma 16: Synthèse de clusters trinucéaires de ruthénium par hydrogénation en solution aqueuse

7. En présence d'acides carboxyliques, l'hydrogénation du mélange d'hydrolyse de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$ aboutit à la formation de complexes dinucléaires du type $[\text{Ru}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-Cl})(\mu_2\text{-O}_2\text{CR})]^+$ (6) (Fig. 23). Pourtant, si on précipite complètement les ions chlorures par l'engagement des carboxylates respectifs d'argent, on isole les dérivés $[\text{Ru}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-OH})(\mu_2\text{-O}_2\text{CR})]^+$ (7) avec un ligand μ_2 -hydroxo au lieu du ligand μ_2 -chloro dans les complexes 6.

8. Lorsqu'un mélange de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$ et du composé isoélectronique $(\text{C}_5\text{Me}_5)_2\text{Rh}_2\text{Cl}_4$ est soumis à une hydrolyse commune, suivie de la précipitation du chlorure avec $\text{Ag}(\text{O}_2\text{CR})$ et l'hydrogénation, on observe la formation des complexes dinucléaires hétérométalliques du type $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-OH})(\mu_2\text{-O}_2\text{CR})\text{Rh}(\text{C}_5\text{Me}_5)]^+$ (9). Ces complexes contiennent deux atomes métalliques dans un entourage chiral et existent en conséquence comme paire d'énantiomères. Dans le cas d'un carboxylate chiral par contre, on reçoit une paire de diastéréoisomères. Le mélange de diastéréoisomères du cation 9b avec (*S*)-3-hydroxybutanoate en tant que ligand pontant peut être séparé à l'échelle analytique par la technique de la chromatographie à phase inverse avec appariement d'ions.

9. En employant des α -hydroxycarboxylates pour cette réaction, un deuxième ligand μ_2 -hydrure entre dans le complexe hétérométallique de ruthénium et de rhodium ce qui entraîne la formation des cations du type $[(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\mu_2\text{-H})_2(\mu_2\text{-O}_2\text{CCH}(\text{OH})\text{R})\text{Rh}(\text{C}_5\text{Me}_5)]^+$ (10). Un monocristal du perchlorate du dérivé mandélate 10b a été soumis à une analyse de la structure à rayons X. D'après les résultats de cette analyse, l'orientation du groupement α -hydroxyle envers un atome d'oxygène dans le pont carboxylato suggère la présence d'un pont hydrogène. Le blocage résultant de la rotation du ligand a pour conséquence la non-équivalence des deux ligands hydrures qui s'exprime par une structure complexe de multiplets dans le spectre ^1H -rmn.

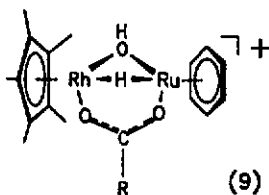


(X = Cl)

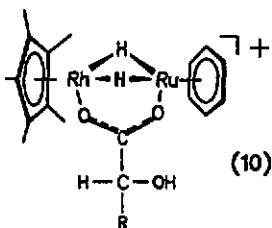
cation	R
6a	CH ₃
6b	CH ₂ -C ₆ H ₄ OH

(X = OH)

cation	R
7a	CH ₃
7b	CH ₂ -C ₆ H ₄ OH
7c	C ₆ H ₅
7d	CH(OH)CH ₃
7e	CH(OH)C ₂ H ₅



cation	R
9a	CH ₃
9b	(S)-CH ₂ -CH(OH)-CH ₃



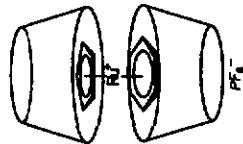
cation	R
10a	CH ₃
10b	C ₆ H ₅

Fig. 23: Complexes dinucléaires avec les unités arène-ruthénium et Cp*-rhodium préparés par dissociation hétérolytique de H₂ en solution aqueuse

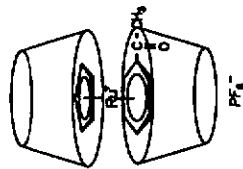
10. La réaction d'échange des complexes cationiques $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_4]^{2+}$ (1a), $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_6]^{2+}$ (2a) et $[\text{Ru}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-OH})(\mu_2\text{-O}_2\text{CMe})]^+$ (7a) contre les ions sodium du silicate en couches hectorite donne pour résultat des hectorites qui sont modifiées par des complexes de ruthénium. La réduction des complexes inclus au ruthénium métallique (50 atm H_2 , 100°C) donne accès à un catalyseur qui est extraordinairement actif pour l'hydrogénation du benzène en cyclohexane. L'activité la plus élevée a été atteinte par l'hectorite modifiée avec $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$, pour lequel on a déterminé une valeur c.t.r. de 4150 (± 100) h^{-1} dans dix cycles catalytiques successifs (50 atm H_2 , 50°C).

11. Les complexes cationiques comprenant l'unité arène-ruthénium se révèlent être des molécules hôtes convenables pour la formation de complexes d'inclusion avec les cyclodextrines. En solution aqueuse, les hexafluorophosphates des complexes sandwichs cationiques benzène(cyclopentadiényl)ruthénium(II), acétophénone(cyclopentadiényl)ruthénium(II) et 2-acétylnaphthalène(cyclopentadiényl)ruthénium(II) forment des complexes d'inclusion cristallins avec deux molécules d' α - ou β -cyclodextrines (Fig. 24). Plus amples détails concernant l'arrangement spatial de la cyclodextrine et de l'espèce organométallique ont été obtenus par une analyse de la structure aux rayons X d'un monocristal de $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)](\text{PF}_6)\cdot 2\alpha\text{-CD}$. La structure du cristal se compose des unités dimères d' α -cyclodextrine dans lesquelles les ouvertures occupées par les groupements hydroxyles secondaires sont en face les unes des autres, dans un arrangement dit tête-à-tête. Dans l'espace creux ainsi formé se trouve le cation sandwich.

12. Parmi le mélange de complexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_{3-x}\text{Cl}_x]^{(2-x)+}$ ($x = 0 - 2$) résultant de l'hydrolyse de $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$, c'est seulement le complexe neutre $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2$ qui forme un complexe d'inclusion avec la β -cyclodextrine. Cette sélectivité inattendue a été confirmée par une mesure du spectre rmn ^{13}C à l'état solide. En revanche, le dérivé d'iode $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{I}_4$ qui est stable envers une

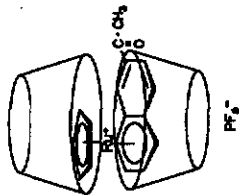


18a: $[(C_6H_6)Ru(C_6H_6)](PF_6) \cdot 2\alpha\text{-CD}$

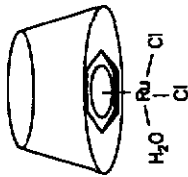


19a: $[(C_6H_6)Ru(C_6H_6COCH_3)](PF_6) \cdot 2\alpha\text{-CD}$

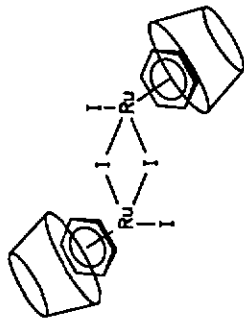
19b: $[(C_6H_6)Ru(C_6H_6COCH_3)](PF_6) \cdot 2\beta\text{-CD}$



20: $[(C_6H_6)Ru(C_6H_6COCH_3)](PF_6) \cdot 2\beta\text{-CD}$



21: $(C_6H_6)Ru(H_2O)Cl_2 \cdot \beta\text{-CD}$



22: $(C_6H_6)_2Ru_2I_2 \cdot 2\beta\text{-CD}$

Fig. 24: Complexes d'inclusion de complexes arène-ruthenium avec α - et β -cyclodextrines

hydrolyse forme le complexe d'inclusion $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{I}_4 \cdot 2 \beta\text{-CD}$ comprenant l'unité dinucléaire intacte.

Les résultats expérimentaux de ce travail montrent par l'exemple du système arène-ruthénium que la réaction avec l'hydrogène moléculaire en solution aqueuse donne pour résultat des clusters cationiques contenant des ligands hydrures. On peut s'attendre à ce que cette approche synthétique s'applique à d'autres systèmes organométalliques.

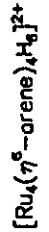
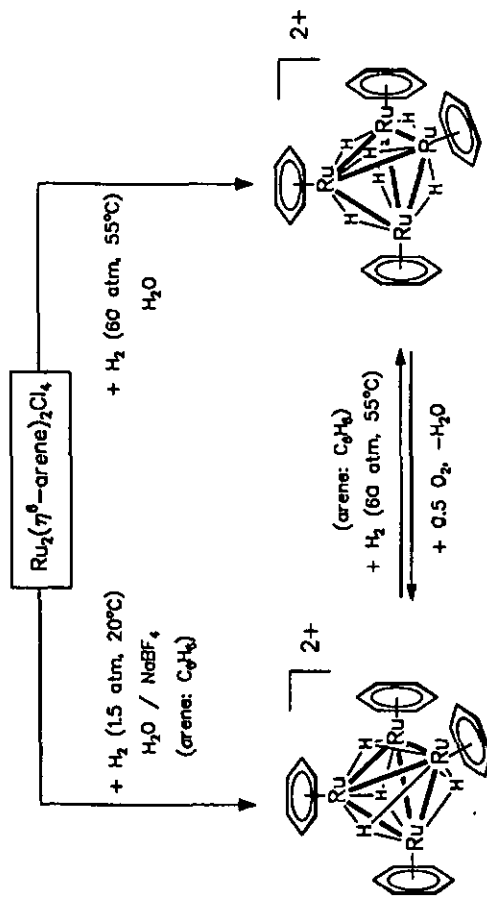
Summary

The objective of the present work was to investigate the reactivity in aqueous solution of the organometallic fragments of the type $(\eta^6\text{-arene})\text{ruthenium}$. The attention was focused on the reaction with hydrogen, the intercalation into the layered silicate hectorite and the formation of inclusion complexes with cyclodextrins.

1. The chloro bridged dinuclear complexes $(\eta^6\text{-arene})_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$ represent the starting-point for the preparative work. In water, they undergo a hydrolysis and form mononuclear complexes of the type $[(\eta^6\text{-arene})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_{3-x}\text{Cl}_x]^{(2-x)+}$ ($x = 0 - 2$).

2. The capability of heterolytically cleaving molecular hydrogen under ambient pressure and at room temperature is the outstanding feature of the reactivity in aqueous solution of the $(\eta^6\text{-arene})\text{ruthenium}$ unit. Depending on the reaction conditions, this provides a simple route to tri- and tetranuclear arene ruthenium clusters containing bridging hydrido ligands. In spite of its notorious reputation in organometallic chemistry, water is found to be an adequate solvent for the build-up of such organometallic cluster compounds.

3. In the presence of NaBF_4 , the low-pressure hydrogenation (1.5 atm, 20°C) of the hydrolysis mixture of $\text{Ru}_2(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Cl}_4$ leads to the tetranuclear *tetrahydrido* cluster cation $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_4]^{2+}$ (**1a**) which precipitates as the tetrafluoroborate salt (Scheme 15). Under high pressure conditions (60 atm, 55°C) and in the absence of an additional salt, the *hexahydrido* cluster cation $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_6]^{2+}$ (**2a**) is formed and obtained as the dichloride. In contact with air, the *hexahydrido* cluster **2a** is transformed into the corresponding *tetrahydrido* cluster $[\text{Ru}_4(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_4\text{H}_4]^{2+}$ (**1a**). Furthermore, cluster **2a** is capable of hydrogenating fumaric acid to give succinic acid and **1a**; the latter adds molecular hydrogen to regenerate the hexahydrido species **2a**. On



1a: arene = C₉H₆
1b: arene = *p*-Me-C₆H₄-*i*Pr

2a: arene = C₆H₆
2b: arene = *p*-Me-C₆H₄-*i*Pr

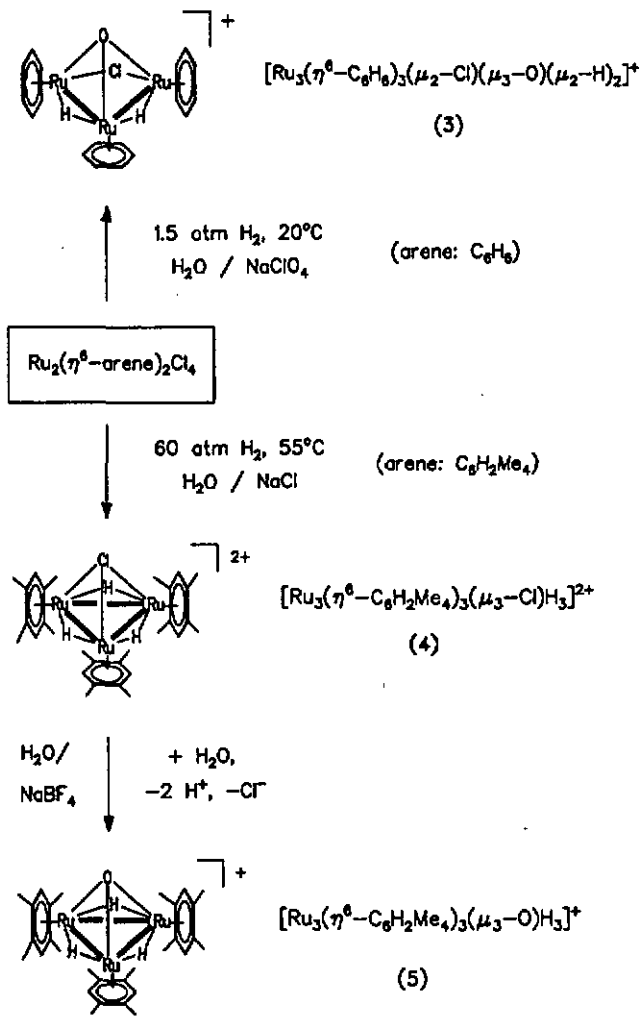
Scheme 15: Build-up of tetranuclear arene ruthenium clusters in aqueous solution

the basis of these findings, a catalytic cycle is proposed for the hydrogenation of fumaric acid with **2a** in aqueous solution (55 atm H₂, 50°C, c.t.r. 38 h⁻¹).

4. The X-ray structure analyses of [Ru₄(η⁶-C₆H₆)₄H₄]Cl₂ (cation **1a**) and [Ru₄(η⁶-C₆H₆)₄H₆]Cl₂·5H₂O (cation **2a**) show the presence of tetrahedral Ru₄ clusters with four η⁶-bound benzene ligands. Whereas in **1a** all four hydrido ligands could be localized, this was possible only for five of the six hydrido ligands in **2a**. The precise position of the sixth hydrido ligand being unknown, its presence is sufficiently substantiated by the diamagnetism of the compound and a repeated determination of the integrals in the ¹H NMR spectrum.

5. The replacement of the precipitant NaBF₄ by NaClO₄ in the low-pressure hydrogenation of the hydrolysis mixture of Ru₂(η⁶-C₆H₆)₂Cl₄ leads to the formation of the oxo-capped trinuclear cluster cation [Ru₃(η⁶-C₆H₆)₃(μ₃-Cl)(μ₃-O)(μ₂-H)₂]⁺ (**3**) which crystallizes as the perchlorate salt (Scheme 16). The X-ray structure analysis of the perchlorate salt confirms the presence of two different benzene ligands in a 2:1 ratio, as indicated by the two signals in the corresponding region of the ¹H NMR spectrum: Two equivalent benzene ruthenium units coordinate to a central benzene ruthenium unit, the absence of a third metal-to-metal bond between the former ones corresponding to the number of 50 valence electrons in the molecule.

6. The trinuclear arene ruthenium cluster [Ru₃(η⁶-C₆H₂Me₄)₃(μ₃-Cl)H₃]²⁺ (**4**) which is structurally closely related to cation **3** is formed by the high-pressure hydrogenation of the hydrolysis mixture of the durene derivative Ru₂(η⁶-C₆H₂Me₄)₂Cl₄ in water (60 atm, 55°C, Scheme 16). In aqueous solution, cation **4** undergoes a slow hydrolysis, exchanging the μ₃-capping chloro ligand for a μ₃-capping oxo ligand. In accordance with the X-ray structure analysis of the tetrafluoroborate salt, the hydrolysis product **5** represents the trinuclear cluster [Ru₃(η⁶-C₆H₂Me₄)₃(μ₃-O)H₃]⁺ in which



Scheme 16: Build-up of trinuclear arene ruthenium clusters in aqueous solution

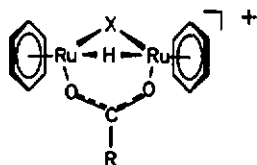
the three ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_2\text{Me}_4$)Ru moieties form an almost perfect equilateral triangular metal framework which is capped by a μ_3 -oxo ligand.

7. In the presence of carboxylic acids, the hydrogenation of the hydrolysis mixture of ($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)₂Ru₂Cl₄ yields dinuclear hydrido complexes of the type [Ru₂(C₆H₆)₂(μ_2 -H)(μ_2 -Cl)(μ_2 -O₂CR)]⁺ (6) (Fig. 23). Precipitation of the chloride ions by silver carboxylates, however, and subsequent hydrogenation results in the formation of [Ru₂(C₆H₆)₂(μ_2 -H)(μ_2 -OH)(μ_2 -O₂CR)]⁺ (7).

8. Treatment of a mixture of (C₆H₆)₂Ru₂Cl₄ and (C₅Me₅)₂Rh₂Cl₄ with silver carboxylates in water and subsequent hydrogenation leads to the mixed-metal *monohydrido* complexes [(C₆H₆)Ru(μ_2 -H)(μ_2 -OH)(μ_2 -O₂CR)Rh(C₅Me₅)]⁺ (9). These cations contain two different metal atoms in a chiral environment, consequently they exist as pair of enantiomers. However, the reaction yields a pair of diastereoisomers, if a chiral carboxylate is used as bridging ligand. The mixture of the diastereoisomers of cation 9b with (*S*)-3-hydroxybutyrate as bridging ligand can be separated in analytically detectable quantities by means of reverse phase ion pairing chromatography.

9. The use of α -hydroxycarboxylates for the reaction described in 8 causes the formation of the *dihydrido* complexes [(C₆H₆)Ru(μ_2 -H)₂(μ_2 -O₂CCH(OH)R)Rh(C₅Me₅)]⁺ (10). For the perchlorate salt of the L-(+)-mandelato derivative 10b an X-ray structure analysis was carried out. According to this analysis, the orientation of the α -hydroxo group towards one of the oxygen atoms in the carboxylato bridge indicates an hydrogen bond. Even in solution, this weak interaction stiffens the molecule to such an extent, that the free rotation of the carboxylato ligand is impossible and, consequently, the two hydride ligands become non-equivalent.

10. The reaction of the cationic arene ruthenium complexes [($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)Ru(H₂O)₃]²⁺, [Ru₄($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)₄H₄]²⁺ (1a), [Ru₄($\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6$)₄H₆]²⁺ (2a)

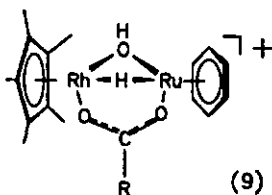


(X = Cl)

cation	R
6a	CH ₃
6b	CH ₂ -C ₆ H ₄ OH

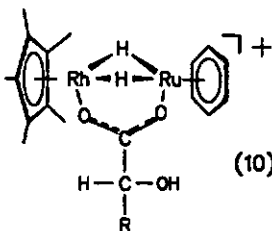
(X = OH)

cation	R
7a	CH ₃
7b	CH ₂ -C ₆ H ₄ OH
7c	C ₆ H ₅
7d	CH(OH)CH ₃
7e	CH(OH)C ₂ H ₅



(9)

cation	R
9a	CH ₃
9b	(S)-CH ₂ -CH(OH)-CH ₃



(10)

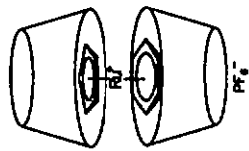
cation	R
10a	CH ₃
10b	C ₆ H ₅

Fig. 23: Dinuclear arene ruthenium and Cp* rhodium complexes prepared by heterolytic hydrogen cleavage in aqueous solution

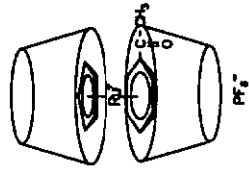
and $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2(\mu_2\text{-H})(\mu_2\text{-OH})(\mu_2\text{-O}_2\text{CMe})]^+$ (7a) with the cation exchanging layered silicate $\text{Na}^+(\text{aq})$ hectorite leads to ruthenium complex modified hectorites. The reduction of the intercalated complexes to metallic ruthenium (50 atm H_2 , 100°C) yields a catalyst material which is highly active for the hydrogenation of benzene to cyclohexane. The highest activity was achieved by the $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$ -modified hectorite which gave c.t.r. values of $4150 (\pm 100) \text{ h}^{-1}$ during ten successive catalytic cycles (50 atm H_2 , 50°C).

11. Cationic arene ruthenium complexes are suitable host molecules for the formation of inclusion complexes with cyclodextrins taking place in aqueous solution. The hexafluorophosphate salts of the cationic sandwich complexes benzene-(cyclopentadienyl)ruthenium(II), acetophenone(cyclopentadienyl)ruthenium(II) and 2-acetylnaphthalene(cyclopentadienyl)ruthenium(II) form crystalline 2:1 inclusion complexes with α - and β -cyclodextrins (Fig. 24). Details concerning the spatial arrangement of cyclodextrin and these organometallic complexes were revealed by an X-ray structure analysis of a single crystal of $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)](\text{PF}_6) \cdot 2\alpha\text{-CD}$. The crystal structure is composed of dimeric units of α -cyclodextrin in which the secondary hydroxyl sides face one another in a so-called head-to-head arrangement. The cavity formed in this way accommodates the sandwich cation.

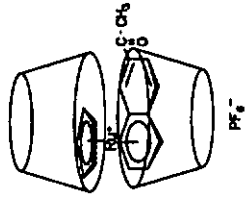
12. From the mixture of the complexes $[(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_{3-x}\text{Cl}_x]^{(2-x)+}$ ($x = 0 - 2$), formed by hydrolysis of $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$, only the neutral complex $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_2$ reacts with β -cyclodextrin resulting in formation of an inclusion complex. This surprising selectivity is confirmed by a ^{13}C solid state NMR spectrum. Unlike $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{Cl}_4$, the iodo-derivative $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{I}_4$ is stable towards hydrolysis and forms the inclusion complex $(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_6)_2\text{Ru}_2\text{I}_4 \cdot 2 \beta\text{-CD}$ containing an intact dinuclear unit.



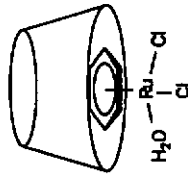
19a: $[(C_6H_6)_2Ru(C_6H_6)](PF_6)_2 \cdot 2\alpha\text{-CD}$



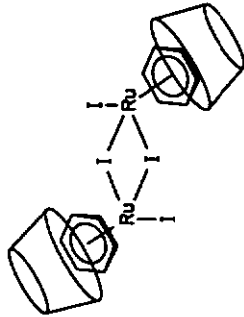
19b: $[(C_6H_6)_2Ru(C_6H_6COOCH_3)](PF_6)_2 \cdot 2\alpha\text{-CD}$



20: $[(C_6H_6)_2Ru(C_6H_6COOCH_3)](PF_6)_2 \cdot 2\beta\text{-CD}$



21: $(C_6H_6)_2Ru(H_2O)Cl_2 \cdot \beta\text{-CD}$



22: $(C_6H_6)_2RuI_2 \cdot 2\beta\text{-CD}$

Fig. 24: Inclusion complexes of arene-ruthenium-complexes with α - and β -cyclodextrin

By the example of the (η^6 -arene)ruthenium unit, the present work has shown that the reaction with molecular hydrogen in aqueous solution leads to the build-up of cationic clusters with hydrido ligands. It is to be expected that this synthetic approach can be used for the build-up of other organometallic clusters.

Literaturverzeichnis

- 1 M. Barton, J. D. Atwood, *J.Coord.Chem.* **24** (1991) 43.
- 2 A. G. Samuelson, *Curr.Sci.* **63** (1992) 547.
- 3 W. A. Herrmann, C. W. Kohlpaintner, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **32** (1993) 1524.
- 4 R. G. Pearson, *J.Am.Chem.Soc.* **85** (1963) 3533.
- 5 G. Wilkinson, J. M. Birmingham, *J.Am.Chem.Soc.* **76** (1954) 4281.
- 6 U. Thewalt, G. Schleußner, *Angew.Chem.* **90** (1978) 559.
- 7 Eine umfassende Übersicht zu metallorganischen Aqua-Komplexen findet sich in:
U. Koelle, *Coord.Chem.Rev.*, im Druck.
- 8 R. A. Zelonka, M. C. Baird, *Can.J.Chem.* **50** (1972) 3063.
- 9 D. R. Robertson, T. A. Stephenson, T. Arthur, *J.Organomet.Chem.* **162** (1978) 121.
- 10 Y. Hung, W.-J. Kung, H. Taube, *Inorg.Chem.* **20** (1981) 457.
- 11 M. Stebler-Röthlisberger, W. Hummel, P.-A. Pittet, H.-B. Bürgi, A. Ludi, A. E. Merbach, *Inorg.Chem.*, **27** (1988) 1358.
- 12 M. Stebler-Röthlisberger, A. Ludi, *Polyhedron* **5** (1986) 1217.
- 13 E. A. Ganja, T. B. Rauchfuss, C. L. Stern, *Organometallics* **10** (1991) 270.
- 14 U. Kölle, B. Fuss, *Chem.Ber.* **117** (1984) 753.
- 15 A. Hörmig, Dissertation, Rheinisch-Westphälische Technische Hochschule Aachen, Deutschland, 1993.
- 16 D. V. McGrath, R. H. Grubbs, J. W. Ziller, *J.Am.Chem.Soc.* **113** (1991) 3611.
- 17 U. Kölle, G. Flunkert, R. Görissen, M. U. Schmidt, U. Englert, *Angew.Chem., Int.Ed.Eng.* **31** (1992) 440.
- 18 G. Laurency, L. Helm, A. Ludi, A. E. Merbach, *Helv.Chim.Acta* **74** (1991) 1236.
- 19 T. Arthur, T. A. Stephenson, *J.Organomet.Chem.*, **208** (1981) 369.

- 20 W. Weber, P. C. Ford, *Inorg.Chem.* **25** (1986) 1088.
- 21 O. H. Bailey, A. Ludi, *Inorg.Chem.* **24** (1985) 2582.
- 22 T. Arthur, D. R. Robertson, D. A. Toichert, T. A. Stephenson, *J.Organomet. Chem.* **208** (1981) 389.
- 23 R. O. Gould, C. L. Jones, D. R. Robertson, T. A. Stephenson, *J.Chem.Soc., Chem.Commun.* (1990) 222.
- 24 R. O. Gould, T. A. Stephenson, D. A. Tocher, *J.Organomet.Chem.* **264** (1984) 365.
- 25 B. F. G. Johnson, in "Transition Metal Clusters" (B. F. G. Johnson, Ed.), 2. Wiley, Chichester, England (1980).
- 26 P. Espinet, P. M. Bailey, P. Piraino and P. M. Maitlis, *Inorg.Chem.*, **18** (1979) 2706.
- 27 A. Nutton, P. Bailey and P. M. Maitlis, *J.Organomet.Chem.*, **213** (1981) 313.
- 28 J. R. Lockemeyer, T. B. Rauchfuss and A. L. Rheingold, *J.Am.Chem.Soc.* **111** (1989) 5733.
- 29 R. J. Puddephatt, L. Manojlovic-Muir and K. W. Muir, *Polyhedr.*, **9** (1990) 2767.
- 30 Xiao-Dong He, B. Chaudret, F. Lahoz and J. A. Lopez, *J.Chem.Soc., Chem.Commun.* (1990) 958.
- 31 A. Hömig, U. Englert, U. Koelle, *J.Organomet.Chem.* **4S3** (1993) 255.
- 32 A. M. Arif, T. A. Bright, R. A. Jones, C. M. Nunn, *J.Am.Chem.Soc.* **110** (1988) 6894.
- 33 N. Lugan, G. Lavigne, J.-J. Bonnet, R. Réau, D. Neibecker, I. Tkatchenko, *J.Am.Chem.Soc.* **110** (1988) 5369.
- 34 K. Kirchner, K. Mauthner, K. Mereiter, R. Schmid, *J.Chem.Soc., Chem. Commun.* (1993) 892.
- 35 B. Chaudret, J. Devillers, R. Poilblanc, *Organometallics* **4** (1985) 1727.
- 36 M. A. Bennett, J. P. Ennett, *Inorg.Chim.Acta* **198-200** (1992) 583.

- 37 M. A. Bennett, J. P. Ennett, *Organometallics* **3** (1984) 1365.
- 38 M. A. Bennett, T.-N. Huang, J. L. Latten, *J.Organomet.Chem.* **272** (1984) 189; 276 (1984) C39.
- 39 H. Werner, H. Kletzin, *J.Organomet.Chem.* **228** (1982) 289.
- 40 M. A. Bennett, J. P. Ennett, *Inorg.Chim.Acta* **198-200** (1992) 583.
- 41 H. Le Bozec, D. Touchard, P. H. Dixneuf, *Adv.Organomet.Chem.* **29** (1989) 163.
- 42 P. M. Maitlis, *Chem.Soc.Rev.* **10** (1981) 1.
- 43 J. A. Cabeza, A. Nutton, B. E. Mann, C. Brevard, P. M. Maitlis, *Inorg.Chim.Acta* **115** (1986) L 47.
- 44 R. H. Crabtree, *Angew.Chem.* **105** (1993) 828.
- 45 z.B. A. M. Arif, T. A. Bright, R. A. Jones, C. M. Nunn, *J.Am.Chem.Soc.* **110** (1988) 6894 und darin zitierte Arbeiten.
- 46 Eine Übersicht dazu findet sich in: G. Süß-Fink, G. Meister, *Adv.Organomet.Chem.* **35** (1993) 41.
- 47 Arbeitsgruppe Prof. J. Heinze, Institut für Physikalische Chemie der Universität Freiburg, Deutschland
- 48 E. Keller, SCHAKAL 92/V256, A FORTRAN Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models, University of Freiburg, Germany, 1992,1993.
- 49 J. S. Ricci, T. F. Koetzle, B. J. Goodfellow, P. Espinet, P. M. Maitlis, *Inorg.Chem.* **23** (1984) 1828.
- 50 R. Hoffmann, B. E. R. Schilling, R. Bau, H. D. Kaesz, D. M. P. Mingos, *J.Am.Chem.Soc.* **100** (1978) 6088.
- 51 W.J. Geary, *Coord.Chem.Rev.* **7** (1971) 81.
- 52 R. D. Feltham, R. G. Hayter, *J.Chem.Soc.A* (1964) 4587.
- 53 W. S. Sheldrick, H.-S. Hagen-Eckhard, *J.Organomet.Chem.* **410** (1991) 73.

- 54 J. A. Cabeza, A. J. Smith, H. Adams, P. M. Maitlis, *J.Chem.Soc.Dalton.Trans.* (1986) 1155.
- 55 J. A. Cabeza, B. E. Mann, C. Brevard, P. M. Maitlis, *J.Chem.Soc., Chem.Commun.* (1985) 65.
- 56 W. S. Sheldrick, H. S. Hagen-Eckard, S. Heeb, *Inorg.Chim.Act.* **206** (1993) 15.
- 57 R. Krämer, K. Polborn, H. Wanjek, I. Zahn, W. Beck, *Chem.Ber.* **123** (1990) 767.
- 58 C. J. Jones, J. A. McCleverty, A. S. Rothin, *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.* (1986) 109.
- 59 K. Stanley, M. C. Baird, *J.Am.Chem.Soc.* **97** (1975) 6599.
- 60 H.-J. Götz, W. S. Sheldrick, A. F. M. Siebert, *Fresenius J. Anol. Chem.* **346** (1993) 634.
- 61 H. Brunner, R. G. Gastinger, *J.Chem.Soc.,Chem.Commun.* (1977) 488.
- 62 M. Valderrama, M. Scotti, J. Cuevas, D. Carmona, M. P. Lamata, J. Reyes, F. J. Lahoz, E. Oñate, L. A. Oro, *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.* (1992) 2735.
- 63 R. E. Grim, *Clay Mineralogy*, 4. Structure of the Clay Minerals: Smectite Minerals (1968²) McGraw-Hill Intern. Series in the Earth and Planetary Sciences
- 64 Thèse Annette Meister, Université de Neuchâtel, 1994.
- 65 M. A. Bennett, J. P. Ennert, K. I. Gell, *J.Organomet.Chem.* **233** (1982) C17.
- 66 B. Coughlan, S. Narayanan, W. A. McCann, W. M. Carroll, *J.Catal.* **49** (1977) 97.
- 67 P. G. J. Koopman, H. M. A. Buurmans, A. P. G. Kieboom, H. van Bekkum, *J.Royal NetherlandsChem.Soc.* **100** (1981) 156.
- 68 P. G. J. Koopman, A. P. G. Kieboom, H. van Bekkum, *Recl.Trav.Chim.Pays-Bas* **102** (1983) 429.
- 69 S. Shimazu, T. Hirano, T. Uematsu, *Appl.Catal.* **34** (1987) 255.

- 70 J. Struijk, M. d'Angremond, W. J. M. Lucas-de Regt, J. J. F. Scholten, *Appl.Catal. A: General* **83** (1992) 273.
- 71 D. E. Resasco, R. J. Fenoglio, M. P. Suarez, J. O. Cechini, *J.Phys.Chem.* **90** (1986) 4330.
- 72 K. Timmer, D. H. M. W. Thewissen, H. A. Meinema, E. J. Bulten, *Rec.Trav.Chim.Pays-Bas* **109** (1990) 87.
- 73 G. M. Pajonk, S. J. Teichner: *Catalytic Hydrogenation*, Elsevier, Amsterdam (1986) Kap. 8.
- 74 eigene Experimente mit käuflich erworbenem Produkt (ALDRICH).
- 75 B. Halligudi, H. C. Bajaj, K. N. Bhatt, M. Krishnaratnam, *React.Kinet.Catal.Lett.* **48** (1992) 547.
- 76 H.-J.Schneider, T.Blatter, S.Simova, *J.Am.Chem.Soc.* **113** (1991) 1996.
- 77 M.R.Efünk, M.L.Andy, K.Bystrom, H.D.Perlmutter, D.S.Kristol, *J.Am.Chem. Soc.* **111** (1989) 6765.
- 78 H.-J.Schneider, R.Kramer, S.Simova, U.Schneider, *J.Am.Chem.Soc.* **110** (1988) 6442.
- 79 K.Freudenberg, F.Cramer, *Chem.Ber.* **83** (1950) 296.
- 80 W.Saenger, *Angew.Chem.* **92** (1980) 343.
- 81 J.Szejtli, *Cyclodextrin Technology* Kluwer Academic Publishers (1988).
- 82 H.-U.Blaser, *Tetrahedron: Asymmetry* **2** (1991) 843.
- 83 J.F.Stoddart, R.Zarzycki, *Recueil Trav.Chim.Pays-Bas* **107** (1988) 515.
- 84 A.Harada, S.Takahashi, *J.Chem.Soc.,Chem.Commun.* (1984) 645.
- 85 B. Klingert, G. Rihs, *Organometallics* **9** (1990) 1135.
- 86 B. Klingert, G. Rihs, *J.Chem.Soc.,Dalton Trans.* (1991) 2749.
- 87 Y.Kawajiri und N.Motohashi, *J.Chem.Soc.,Chem.Commun.* (1989) 1337.
- 88 CP/MAS-Technik, 75 MHz, Rotation 2.9 kHz. Der Arbeitsgruppe Prof. B. Wrackmeyer, Universität Bayreuth, danken wir herzlich für die Vermessung des Spektrums.

- 89 M. A. Bennett, T.-N. Huang, T. W. Matheson and A. K. Smith, *Inorg.Synth.* **21** (1982) 74.
- 90 I. W. Robertson, T. A. Stephenson, D. A. Tocher, *J.Organomet.Chem.* **228** (1982) 171.
- 91 B. L. Booth, R. N. Haszeldine, M. Hill, *J.Chem.Soc.(A)* (1969) 1299.
- 92 T. P. Gill, K. R. Mann, *Organometallics* **1** (1982) 485.
- 93 SHELLXS-86, G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **A46** (1990) 467.
- 94 E. Egert, in "Crystallographic Computing 3", ed. G. M. Sheldrick, C. Krüger und R. Goddard, S.240, Oxford, Clarendon Press (1985).
- 95 E. J. Gabe, Y. Le Page, J.-P. Charland, F. L. Lee, NRCVAX, An Interactive Program System for Structure Analysis, *J.Appl.Crystallogr.* **22** (1989) 384.
- 96 SHELLXL-93, G. M. Sheldrick, *J.Appl. Cryst.* in preparation.