

Das [1.1]Ruthenocenophan-Dikation: Knüpfung einer Metall-Metall-Bindung und die Bedeutung räumlicher Nähe für seine Struktur

Von Ulrich T. Mueller-Westerhoff*, Arnold L. Rheingold
und Gerhard F. Swiegers

Bei der erstmaligen Synthese^[1] und Untersuchung^[2] von [1.1]Ruthenocenophan **1** war eines der überraschendsten Ergebnisse dessen ungewöhnlich niedriges Oxidationspotential. Während das einkernige Ruthenocen im Unterschied zu Ferrocen, dessen reversible Oxidation bei ca. 400 mV stattfindet, erst bei weit höherem Potential oxidiert wird (irreversible Zweielektronenoxidation bei 920 mV^[2,3]), zeigte [1.1]-Ruthenocenophan eine reversible Zweielektronenoxidation zum stabilen diamagnetischen Dikation 1^{2+} bei 380 mV.



Die ^1H -NMR-Signale (vier Multipletts für Cp-H und ein scharfes Singulett für die CH_2 -Brücken) schienen schwierig zu interpretieren zu sein^[2], deutete doch die geringe Halbwertsbreite des Signals der Brückenprotonen schnellen Austausch durch Rotation an, wie er von neutralen Ferrocen- und Ruthenocenophanen bekannt war^[4]. Allerdings konnte damit keine zufriedenstellende Erklärung für die vier Multipletts der Ruthenocen-Einheiten gegeben werden und Strukturdetails blieben offen.

Ein plausibler Strukturvorschlag kam von Taube et al.^[5], die das Oxidationsprodukt von Osmocen isolierten und strukturell charakterisierten: Das Dikation $[\text{OsCp}_2]^{2+}$ reagiert mit neutralem Osmocen unter Bildung des Dimers $[\text{Os}_2\text{Cp}_4]^{2+}$ mit einer Os-Os-Bindung; das Ruthenocenophan-Dikation sollte eine ähnliche Struktur haben.

Mit der kürzlich verbesserten Methode zur Synthese von Ruthenocen^[6] konnten wir **1** in akzeptabler Ausbeute herstellen. Mit Benzochinon und $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ in CH_3CN konnte **1** zu 1^{2+} oxidiert und anschließend mit Et_2O als BF_4 -Salz aus der Reaktionslösung gefällt werden. Einkristalle von $1(\text{BF}_4)_2$ wurden durch langsame Diffusion von Et_2O in eine CH_3CN -Lösung des Salzes gezüchtet.

Die Ergebnisse der Röntgenstrukturuntersuchung^[7] bestätigen Taubes Vorschlag^[5]. Das Molekül wird durch eine Ru-Ru-Bindung starr in einer ungewöhnlichen, verdrehten Konformation gehalten (Abb. 1). Die beiden Ruthenocen-Einheiten in 1^{2+} schließen miteinander einen Winkel von näherungsweise 75° ein, wobei dieser Winkel durch die beiden Ebenen Z-Ru-Z definiert wird (Z: Zentrum der koordinierten Ringe; siehe Abb. 2). Die Cp-Liganden sind nicht coplanar angeordnet (der Diederwinkel zwischen den Cp-Ebenen beträgt 28° , der mittlere Winkel Z-Ru-Z 152°), was eine weitere Annäherung der beiden Ru-Atome ermöglicht. Die resultierende Ru-Ru-Bindung der Länge $2.953(1) \text{ \AA}$ ist als Einfachbindung aufzufassen (der Os-Os-Abstand in $[\text{Os}_2\text{Cp}_4]^{2+}$ beträgt entsprechend den sehr ähnlichen Atomradien von Ru und Os 3.04 \AA). Die Cp-Liganden stehen näherungsweise gestaffelt, die je zwei α - und β -Protonen jedes Rings sind nicht äquivalent. Die beiden Protonen jeder CH_2 -Brücke scheinen in der Projektion nach Abbildung 1 unterschiedlich umgeben, doch ein Blick entlang der Ru-Ru-

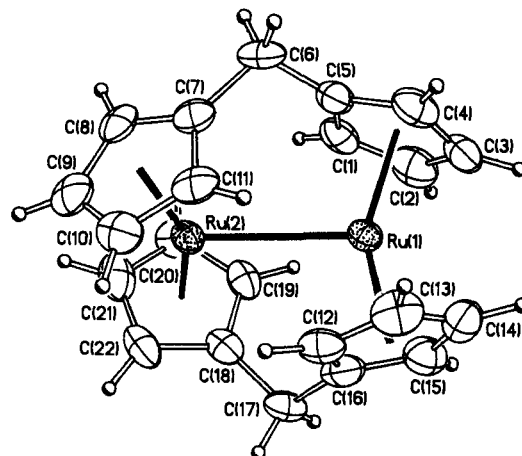


Abb. 1. Struktur des Dikations 1^{2+} im Kristall (ORTEP, Ellipsoide mit 35% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, Wasserstoffatome mit willkürlichen Radien).

Achse (Abb. 2) zeigt deutlich, daß sie äquivalent sind. Dieses Strukturdetail erklärt die beobachteten ^1H -NMR-Signale.

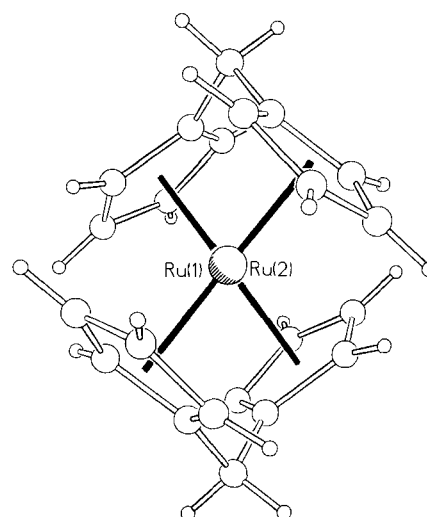


Abb. 2. Blick auf das Dikation 1^{2+} entlang der Ru-Ru-Bindung, wobei die starke Verdrehung und die Äquivalenz der Brücken-H-Atome deutlich wird.

Der Vergleich der Struktur der neutralen Vorstufe **1** (Abb. 3) mit denen der Fe-Fe- und Fe-Ru-[1.1]Metallophenan-Systeme^[8] zeigt, daß alle drei verdreht sind, damit die inneren α -Wasserstoffatome sich ausweichen können, daß aber **1** stärker verzerrt ist (Verdrillungswinkel 33.4°) als die beiden anderen. Daher kommen die Metallatome in **1** einander näher als in den beiden anderen Fällen (4.70 gegenüber 4.82 bzw. 4.80 \AA). Die beiden Ruthenocen-Einheiten in **1** sind jedoch völlig unabhängig voneinander und mit in jeder Untereinheit exakt coplanaren Cp-Liganden symmetrisch.

Es ist interessant, die Oxidation von Ruthenocen und [1.1]Ruthenocenophan zu vergleichen. Unter den üblichen Bedingungen ist die elektrochemische Oxidation von $[\text{RuCp}_2]$ ein irreversibler Zweielektronenprozeß bei relativ hohem Potential ($> 900 \text{ mV}$)^[9]. Das anfangs gebildete Dikation kann sich durch Binden eines zweiten, neutralen Metalloccens stabilisieren (Abb. 4, Pfad A), das in Lösung natürlich erst einmal in räumlicher Nähe gelangen muß^[10,11]. In [1.1]Ruthenocenophan **1** aber befindet sich ein zweites Metalloccenmolekül in unmittelbarer Nachbarschaft, die Stufe des „Dimers“ wird direkt erreicht. Dies entspricht einem Reaktionspfad (Abb. 4, Pfad B), in dem das erwartete hochener-

[*] Prof. Dr. U. T. Mueller-Westerhoff, Dr. G. F. Swiegers
Department of Chemistry
University of Connecticut
Storrs, CT 06269-3060 (USA)
Prof. Dr. A. L. Rheingold
Department of Chemistry
University of Delaware
Newark, DE 19716 (USA)

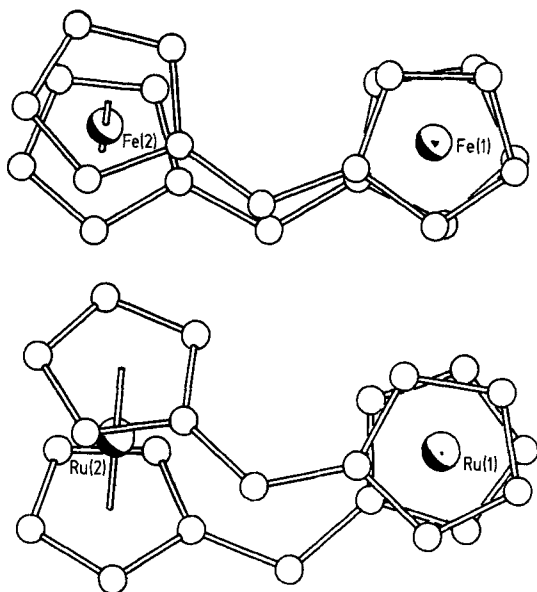


Abb. 3. Durch Röntgenbeugung ermittelte Strukturen von [1.1]Ferrocenophan und [1.1]Ruthenocenophan in Aufsicht. Der Fe-Fe-Abstand beträgt 4.82 Å, in der stärker verdrehten Rutheniumverbindung ist der Metall-Metall-Abstand kürzer und beträgt 4.70 Å. Es gibt keine Hinweise auf Verzerrungen in den Metalocenen (alle M-C-Abstände sind innerhalb der Standardabweichungen gleich).

getische Intermediat (ein Ruthenocen-Dikation, gebunden an neutrales Ruthenocen) und die getrennten Reaktionen gemäß $[\text{RuCp}_2] \rightarrow [\text{RuCp}_2]^{2+} \rightarrow [\text{Ru}_2\text{Cp}_4]^{2+}$ vermieden werden.

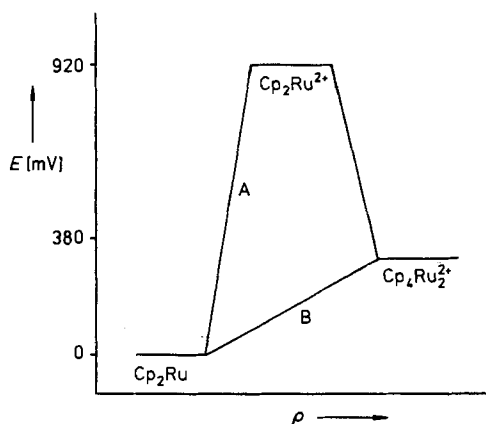


Abb. 4. Energie (ausgedrückt als Potential in mV bezüglich $[\text{RuCp}_2]$) der Oxidationsprodukte von Ruthenocen. ρ = Reaktionskoordinate.

Eine naheliegende Erklärung wäre, daß die enge Nachbarschaft der beiden Rutheniumatome zu einer Metall-Metall-Wechselwirkung im neutralen Molekül führt und daß die Bildung einer Ru-Ru-Bindung die Aktivierungsenergie für die Oxidation senkt. Die Struktur der Neutralverbindung **1** gibt aber keine augenfälligen Hinweise auf eine Metall-Metall-Wechselwirkung^[8]. Ohne sie müßte die Entfernung von einem oder zwei Elektronen aus einer der beiden $[\text{RuCp}_2]$ -Einheiten erfolgen. Da dies ein Oxidationspotential von über 900 mV erfordern würde und dies experimentell nicht der Fall ist, muß eine andere Erklärung gefunden werden, und zwar eine, die der Tatsache Rechnung trägt, daß beide Elektronen aus einem Orbital mit viel höherer Energie kommen als im Ruthenocen selber.

Es ist ein besonderes Strukturmerkmal von **1**, daß die beiden Ruthenocen-Einheiten einander näher kommen können als in irgendeinem Experiment in Lösung mit diskreten Ruthenocenmolekülen^[11]. Wir schlagen daher vor, daß sich das niedrige Oxidationspotential von **1** und die elektrochemische Reversibilität aus dieser räumlichen Nähe ergeben. In der Tat sind die ungewöhnlichen Redox Eigenschaften auf eine nichtbindende Wechselwirkung zwischen den beiden Ru-Atomen zurückzuführen. Wie Abbildung 5 zeigt, tritt zwischen zwei besetzten, einander gegenüberliegenden d-AOs die entscheidende Wechselwirkung auf, die zu einer Aufspaltung dieser zwei Orbitale in ein bindendes und ein antibindendes führt. Diese Wechselwirkung entspricht nicht

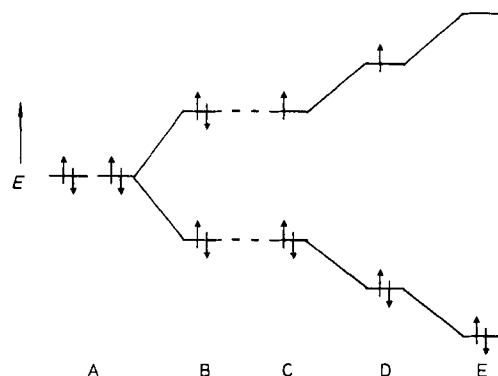


Abb. 5. Qualitatives MO-Diagramm der für die Bildung der Ru-Ru-Bindung bei der Oxidation von [1.1]Ruthenocenophan entscheidenden 4d-AOs. A: Entartete, nicht wechselwirkende 4d-Orbitale ohne Ru-Ru-Wechselwirkung; B: Aufspaltung der 4d-Niveaus durch Wechselwirkung führt zu keiner bindenden Wechselwirkung (Bindungsordnung $p = 0$); C: Entfernen eines Elektrons führt zu $p = 0.5$ und größerer Aufspaltung; D: das zweite Elektron wird leichter als das erste abgegeben; E: eine Ru-Ru-Einfachbindung ($p = 1$) entsteht.

einer Metall-Metall-Bindung, da die Bindungsordnung sich zu Null ergibt^[13, 14]. Bei der Oxidation wird ein Elektron aus dem antibindenden Orbital entfernt, was erklärt, weshalb das Oxidationspotential so niedrig ist. Die Abgabe eines Elektrons aus diesem Orbital resultiert in einem Anstieg der Bindungsordnung auf 0.5 und einer größeren Aufspaltung. Dann kann ein zweites Elektron bei noch niedrigerem Potential entfernt werden, was der Grund dafür ist, weshalb bei der Oxidation zwei Elektronen beteiligt sind. Der Verlust des zweiten antibindenden Elektrons führt zu einer Bindungsordnung von 1.0, entsprechend einer Ru-Ru-Einfachbindung. In Lösung unterliegt **1** einem schnellen *syn-syn*-Austausch^[4] mit einem stark verdrehten Übergangszustand mit nahezu orthogonalen Ruthenocen-Einheiten. Dies bringt die beiden Ru-Atome sehr eng zueinander (Ru-Ru-Abstand nach Messungen an Modellen ca. 3.6 Å), vergrößert damit die Aufspaltung weiter und führt zu dem sehr niedrigen Oxidationspotential.

Keine der eben angestellten Überlegungen wäre relevant, würde das Reaktionsprodukt nicht durch irgendeine Art von intramolekularer Wechselwirkung stabilisiert^[15]. In einem anderen Fall aus der [1.1]Metallophenan-Chemie^[16] haben wir unabhängige Beweise dafür gefunden, daß die unmittelbare Nähe eines Reaktionspartners und die Stabilisierung des Produkts (auf ungewöhnliche Weise durch eine C-H-C-Bindung) ausschlaggebend für das Eintreten der Reaktion sind. Triebkraft der Oxidation von **1** zu $\mathbf{1}^{2+}$ ist die Nähe der Metallatome und die Stabilisierung des Produkts durch eine Ru-Ru-Bindung. Die Leichtigkeit, mit der sich diese Bindung im Verlauf der Oxidation von **1** bildet, besonders im Vergleich zu den Bedingungen der Oxidation von $[\text{RuCp}_2]$,

ist eine direkte Folge der Art und Weise, wie die beiden benachbarten Metalle miteinander in Wechselwirkung treten. Eine bindende Metall-Metall-Wechselwirkung oder ligandvermittelte Wechselwirkungen in **1** sind nicht notwendig.

Eingegangen am 17. Februar,
ergänzte Fassung am 6. Juli 1992 [Z 5193]

CAS-Registry-Nummern:
1, 83601-21-2; **1**-(BF₄)₂, 143331-77-5.

- [1] U. T. Mueller-Westerhoff, A. Nazzari, M. Tanner, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 236, C41.
- [2] A. Diaz, U. T. Mueller-Westerhoff, A. Nazzari, M. Tanner, *J. Organomet. Chem.* **1982**, 236, C45.
- [3] Anfängliche Unsicherheiten bezüglich der Oxidation von [RuCp₂] konnten beseitigt werden: a) G. Wilkinson, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, 74, 6146; b) D. E. Bublitz, G. Hoh, T. Kuwana, *Chem. Ind. (London)* **1959**, 653; c) T. Kuwana, D. E. Bublitz, G. Hoh, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, 82, 5811; d) A. V. Savitskii, Y. K. Syrkin, *Tr. Khim. Khim. Tekhnol.* **1961**, 4, 165; e) A. N. Nesmeyanov, A. A. Lubovich, L. P. Yur'eva, S. P. Gubin, E. G. Perevalova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.* **1967**, 935; f) S. P. Gubin, S. A. Smirnova, L. I. Denisovich, A. A. Lubovich, *J. Organomet. Chem.* **1971**, 30, 243; g) S. A. Smirnova, S. P. Gubin, A. A. Lubovich, L. I. Denisovich, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1971**, 200, 605; h) D. N. Hendrickson, Y. S. Sohn, W. H. Morrison, Jr., H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1972**, 11, 808; i) Y. S. Sohn, A. W. Schlueter, D. N. Hendrickson, H. B. Gray, *ibid.* **1974**, 13, 301; j) P. Borrell, E. Henderson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1975**, 432; k) S. V. Kukharensko, A. A. Bezrukova, A. Z. Rubezhov, V. Strelets, *Metalloorg. Khim.* **1990**, 3, 634.
- [4] U. T. Mueller-Westerhoff, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 700; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 702.
- [5] M. W. Droegge, W. D. Harman, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 1309.
- [6] U. T. Mueller-Westerhoff, G. F. Swiegers, *Synth. React. Inorg. Met. Org. Chem.*, eingereicht.
- [7] Kristalldaten für **1**-(BF₄)₂: C₂₂H₂₀B₂F₈Ru₂, dunkelrote, fast schwarze Kristalle, *M_r* = 636.13, monoklin, *Ia*, *a* = 15.726(6), *b* = 20.012(6), *c* = 14.721(6) Å, β = 106.06(3)°, *V* = 4452(3) Å³, *Z* = 8, ρ_{ber.} = 1.898 g cm⁻³, *T* = 294 K, *R*(*F*) = 0.0399 für Reflexe mit *F_o* > (*F_c*). (*R*(*F*) = 0.0415 für alle Daten). Die kristallographisch asymmetrische Elementarzelle enthält zwei Dikationen und vier Anionen; die Kationen sind chemisch identisch. Die zentrosymmetrische Raumgruppe *I2a* wurde anfangs favorisiert, da *Z* = 8 und da **1**-(BF₄)₂ zwei mögliche zweizählige kristallographische Achsen enthält. Ein Strukturmodell über die Metallatome hinaus war jedoch nicht möglich; in der endgültigen Struktur fällt keine der zweizähligen Achsen des Moleküls mit der kristallographischen *b*-Achse zusammen. Zur korrekten Festlegung des Enantiomorphs wurde der Rogers-Test verwendet (*η* = 0.925) für das angegebene Enantiomer). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Direktor des Cambridge Crystallographic Data Centre, University Chemical Laboratory, Lensfield Road, GB-Cambridge CB2 1EW, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats angefordert werden.
- [8] Die vollständigen Einzelheiten der Röntgenbeugungsuntersuchung von **1** werden gemeinsam mit den Strukturen der Fe-Fe- und Fe-Ru-[1.1]Metallocenophane getrennt mitgeteilt: A. L. Rheingold, U. T. Mueller-Westerhoff, G. F. Swiegers, T. J. Haas, *Organometallics*, im Druck.
- [9] In einer Publikation neuen Datums (M. G. Hill, W. M. Lamanna, K. R. Mann, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 4690) wurde gezeigt, daß alle drei Metallocene in nichtkoordinierenden Lösungsmitteln quasi-reversible Eielektronenoxidationen durchlaufen können. Die Oxidation von [RuCp₂] findet unter diesen Bedingungen bei noch höherem Potential statt (1.03 V), als wir beobachtet haben. Für den vorliegenden Fall ist ein Mechanismus, nach dem zwei reversible Eielektronenoxidationen anzunehmen sind, nicht zutreffend, da dann, wie im analogen Fall des [1.1]Ferrocenophans, zwei deutlich getrennte Wellen beobachtet werden müßten.
- [10] Bei chemischen Oxidationen, etwa durch Halogene, kann sich das Dikation ebenfalls selbst stabilisieren, indem es ein Halogenid-Ion unter Bildung des Monokations [RuCp₂X]⁺ addiert. Die Oxidation an einer Hg-Elektrode führt zum Dikation [Cp₂Ru(μ-Hg)RuCp₂]²⁺ [3i].
- [11] Aufgrund dieser Überlegungen scheint es naheliegend, daß die Oxidationspotentiale von [RuCp₂] und [OsCp₂] konzentrationsabhängig sind, und zwar derart, daß bei hohen Konzentrationen das Potential herabgesetzt wird. Dies wurde nicht experimentell untersucht. Bei der Cyclovoltammetrie kann das Spitzenpotential einer Oxidation auch dann zu negativeren Werten (und das einer Reduktion zu positiveren) verschoben werden, wenn sich dem einleitenden Elektronentransfer eine schnelle Folgeereaktion anschließt (EC-Mechanismus), und derartige Potentialverschiebungen sind konzentrationsabhängig [12]. Somit ist die Bildungsgeschwindigkeit des Ru₂-Kations bei der Oxidation von **1** sicherlich viel höher als bei der Oxidation von Ruthenocen selber. Die beobachtete Abnahme des Oxidationspotentials spiegelt diesen Trend eindeutig wider, wenn auch der Betrag der Differenz (540 mV) damit nicht erklärt werden kann.

- [12] A. L. Bard, L. R. Faulkner, *Electrochemical Methods*, Wiley, New York, **1980**, Kap. 11.
- [13] Dies gilt streng nur für Näherungen, bei denen eine Überlappung der Orbitale nicht berücksichtigt wird. Bei Überlappungsintegralen > 0 wird das antibindende Niveau stärker destabilisiert als das bindende stabilisiert, so daß insgesamt eine abstoßende Wechselwirkung resultiert (z.B. in He₂). Bei einem Ru-Ru-Abstand von über 4 Å in **1** werden die Ru-Ru-Überlappungsintegrale verschwindend klein sein, und ihre vollständige Vernachlässigung ist in diesem Fall die beste Entscheidung.
- [14] Ähnliche Interpretationen wurden zur Erklärung des Reaktionsverhaltens zweikerniger Pt-, Rh- und Ir-Komplexe herangezogen. D. C. Smith, V. M. Miskowski, W. R. Mason, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, 112, 3759. U. T. M.-W. dankt H. B. Gray (California Institute of Technology), für hilfreiche Diskussionen.
- [15] Eine Zweielektronenoxidation unter Knüpfung einer Metall-Metall-Bindung bei niedrigem Potential wurde jedoch auch in einem Fall beobachtet, in dem man der Ansicht war, die Metalle seien in der Neutralverbindung nicht dicht genug beieinander: N. G. Connelly, A. R. Lucy, J. D. Payne, A. M. R. Galas, W. E. Geiger, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1879. Siehe auch: W. E. Geiger, *Prog. Inorg. Chem.* **1985**, 33, 276. Nach unseren Ergebnissen müßte auch in diesem Fall eine nichtbindende Metall-Metall-Wechselwirkung existieren.
- [16] Beispielsweise führt die Deprotonierung von [1.1]Ferrocenophan mit BuLi in THF zu einem Carbanion, das durch eine C-H-C-Bindung stabilisiert wird. Es ist aber nicht möglich, Diferrocenylmethan unter denselben Bedingungen zu deprotonieren, da es in diesem Fall keine Möglichkeit gibt, das gebildete Carbanion zu stabilisieren: U. T. Mueller-Westerhoff, A. Nazzari, W. Prossdorf, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 7678.

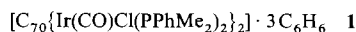
Doppelte Addition eines Iridiumkomplexes an C₇₀: [C₇₀{Ir(CO)Cl(PPhMe₂)₂}₂] · 3 C₆H₆**

Von Alan L. Balch*, Joong W. Lee und Marilyn M. Olmstead

Zahlreiche Untersuchungen zur Chemie von Fullerenen haben gezeigt, daß diese Mehrfachadditionen eingehen können^[1]; die Isolierung und strukturelle Charakterisierung von isomerenreinen Additionsprodukten hat sich jedoch in der Regel als schwierig erwiesen. Strukturinformationen zu Mehrfachadditionsprodukten von C₆₀ sind bislang nur für [C₆₀{Pt(PEt₃)₂}₆]^[2], dessen Palladium-Analogon^[2] sowie von C₆₀Br₂₄ bekannt^[3]. Mehrfachadditionen an C₇₀ wurden zwar beobachtet^[4], die Produkte konnten bislang jedoch nicht strukturell charakterisiert werden.

In früheren Arbeiten haben wir gezeigt, daß der Vaska-Komplex [Ir(CO)Cl(PPh₃)₂] mit C₆₀^[5] und C₇₀^[6] glatt und reversibel zu Addukten reagiert, in denen die Fullerene über eine C=C-Bindung, die zwei Sechsringen gemeinsam ist (6-6-Verknüpfung), η² an das Iridiumatom gebunden sind. Mit dem Ir-Komplex [Ir(CO)Cl(PPhMe₂)₂], der bekanntlich reaktiver in oxidativen Additionsreaktionen ist als [Ir(CO)Cl(PPh₃)₂]^[7], konnten wir nun zwei Metallkomplexe an die äußere Oberfläche von C₇₀ binden.

Wird C₇₀ in Benzol mit einem sechs- bis zwölffachen molaren Überschuß an [Ir(CO)Cl(PPhMe₂)₂] umgesetzt, so erhält man schwarze, federartige Kristalle von **1**^[8] [IR (Fluorolube): ν̄ [cm⁻¹] = 2001 (C≡O), ³¹P{¹H}-NMR (121.7 MHz, CD₂Cl₂, 25 °C): δ = -38.7]. Das breite Singulett im ³¹P-NMR-Spektrum wird bei -70 °C zu elf Signalen aufgespalten. Dies impliziert, daß in Lösung zwischen mehreren Isomeren ein dynamisches Gleichgewicht besteht. Die einheitliche charakteristische Morphologie und die jeweils identischen Zellkonstanten der Kristalle von **1** aus verschie-



[*] Prof. A. L. Balch, J. W. Lee, Dr. M. M. Olmstead
Department of Chemistry, University of California
Davis, CA 95616 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation (Grant CHE 9022909) gefördert. Wir danken der Firma Johnson Matthey Inc. für eine Iridiumchlorid-Spende.