

Trägerfixierte Organometallkomplexe, III^[1]**Polysiloxan-gebundene (Ether-phosphan)ruthenium(II)-Komplexe und ihre CP-MAS-NMR-spektroskopische Charakterisierung[☆]**

Ekkehard Lindner*, Martin Kemmler und Hermann August Mayer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, W-7400 Tübingen

Eingegangen am 11. Mai 1992

Key Words: Ether-phosphanes / Ruthenium complexes / Polysiloxane matrices / CP-MAS NMR**Carrier-Bound Organometallic Complexes, III^[1]. – Polysiloxane-Bound (Ether-phosphane)ruthenium(II) Complexes and Their CP-MAS NMR-Spectroscopic Characterization^{*}**

The reaction of the functionalized ether-phosphane ligand $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OMe})_3$ (**1c**) with $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3$ (**2**) and $\text{HRuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (**3**) results in the formation of the monochelated (ether-phosphane)ruthenium(II) complex $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{P} \sim \text{O})_2(\text{P} \sim \text{O})$ (**4c**) and the hydride $\text{HRuCl}(\text{CO})(\text{P} \sim \text{O})_3$ (**5c**) ($\text{P} \sim \text{O}$: η^1 -P-coordinated; $\text{P} \sim \text{O}$: η^2 -O^{^-}P-coordinated). Compounds **4c** and **5c** are polycondensated to the corresponding polysiloxane-bound complexes **4c'** and **5c'**. ³¹P-chemical shifts of the immobilized species **4c'** and **5c'** in the solid-state CP-MAS NMR spectra are compared with those of the ³¹P{¹H}-NMR spectra of monomeric complexes **4b**, **c** and **5b**, **c** with the ligands $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{P}(\text{Ph})(\text{CH}_2)_3\text{SiMe}_3$ (**1b**) and **1c** in solution. No change in the structure between the monomeric and polymeric species could be observed. According to ²⁹Si CP-MAS NMR-spectroscopic investigations the polysiloxane chains are

connected by ruthenium complexes to a network with favourable properties. The chelated polysiloxane-bound red complex **4c'** adds CO in the solid state to give quantitatively yellow *all-trans*- $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{P} \sim \text{O})_2$ (**6c'**). In the presence of carbon monoxide there is an equilibrium between **5c'** and $\text{HRuCl}(\text{CO})_2(\text{P} \sim \text{O})_2$ (**7c'**) which was also found in solution for **5b**, **c** and **7b**, **c**. The reactions indicate that the chemistry of polysiloxane-bound ether-phosphane complexes can well be compared with the chemistry in solution. ³¹P CP-MAS NMR spectra of the complexes **4c'** and **5c'** are strongly dominated by a chemical shift anisotropy which shows a fingerprint pattern both for monomeric crystalline complexes **4a**, **5a** [containing ligand $\text{Ph}_2\text{P}(\text{CH}_2)_2\text{OCH}_3$ (**1a**)] and polysiloxane-bound phosphane complexes **4c'** and **5c'**.

Neben homogenen Reaktionen gewinnen Prozesse, bei denen das für die eigentliche Umsetzung verantwortliche reaktive Zentrum fixiert vorliegt, zunehmend an Bedeutung^[2]. Zunächst wurden monofunktionalisierte Silane an Kieselgeloberflächen gebunden und ²⁹Si- sowie ¹³C-CP-MAS-NMR-spektroskopisch untersucht^[3,4]. Mit Hilfe von bifunktionellen Silylphosphan-Liganden gelang die Immobilisierung von Metallkomplexen auf Kieselgeloberflächen. Hier leistete die ³¹P-CP-MAS-NMR-Spektroskopie^[5,6] besondere Dienste. Mit der Möglichkeit einer Anpassung des gesamten Systems an individuelle Anforderungen ergibt die Polykondensation bifunktioneller Silane Feststoffe mit silicatischem Grundgerüst (Sol-Gel-Prozess^[7,8]) und bietet als neues Konzept eine vielversprechende Alternative.

In dieser Arbeit berichten wir über Struktur und Eigenschaften Polysiloxan-gebundener (Ether-phosphan)ruthenium(II)-Komplexe des Typs **4**–**7**, in denen das Ruthenium-Atom selbst am Aufbau eines neuartigen Polymers beteiligt ist. Als leistungsstarke Methode zur Identifizierung und Charakterisierung dieser polymeren Komplexe erweist sich die ³¹P-, ¹³C- und ²⁹Si-CP-MAS-NMR-Spektroskopie. Letztere ermöglicht die Quantifizierung von Silicium-enthaltenen Einheiten in den Polysiloxanen durch Kenntnis der Kreuzpolarisationsdynamik.

Resultate und Diskussion

Um Auskunft zu erhalten, ob die Geometrie in den Polysiloxan-gebundenen Komplexen **4c'**–**7c'** identisch ist mit derjenigen in den monomeren Ausgangskomplexen **4c**–**7c**, wurden die IR- und NMR-Spektren beider Spezies miteinander verglichen (vgl. Schema 1 und Tab. 1). Allerdings läßt sich bei der Reaktion von **2** zu **4c** bzw. **3** zu **5c** abgespaltenes PPh_3 nur schwierig abtrennen, außerdem sind **4c** und **5c** hydrolyseempfindlich. Vergleichende Untersuchungen wurden deshalb mit den zu **4c**, **5c** und **7c** spektroskopisch sehr ähnlichen Modellverbindungen **4b**, **5b** und **7b** durchgeführt, die anstelle der Methoxy-Gruppen am Silicium-Atom Methyl-Gruppen enthalten (vgl. Tab. 1). Die in den Festkörper-NMR-Spektren der Polysiloxan-gebundenen Verbindungen **4c'**, **5c'** und **7c'** auftretende Anisotropie der chemischen Verschiebung erfordert einen Vergleich mit entsprechenden CP-MAS-NMR-Spektren ähnlicher, jedoch kristalliner Verbindungen^[6]. Da **4b**, **c**, **5b**, **c** und **7b**, **c** ölige Konsistenz aufweisen, wurden die leicht kristallisierenden Verbindungen **4a**^[9], **5a** und **7a** mit Ligand **1a**^[10] hergestellt.

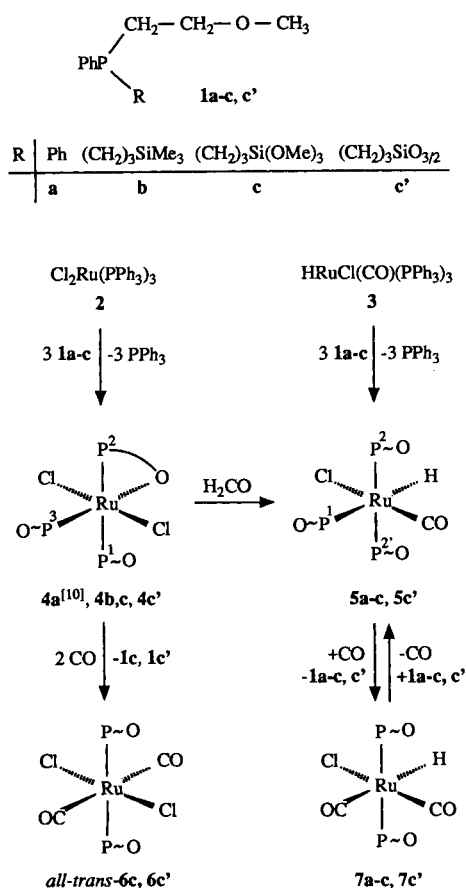
Die Umsetzung von $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3$ (**2**) mit drei Äquivalenten **1a**–**c** in Dichlormethan liefert die roten, in polaren organischen Solventien löslichen Komplexe $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{P} \sim \text{O})(\text{P} \sim \text{O})_2$ (**4a**^[9], **b**, **c**) (vgl. Schema 1) [O,P: nicht komplexierter

Tab. 1. Vergleich von $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ - (δ -Werte, Kopplungskonstanten [Hz]) mit ^{31}P -CP-MAS-NMR-Daten sowie IR- und FIR-Daten ($\tilde{\nu}$ -Werte [cm^{-1}]) monomerer und Polysiloxan-gebundener Verbindungen 4–7

Verbindung	$^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ [^a]	^{31}P -CP-MAS	$\nu(\text{CO})$ [^b]	$\nu_{\text{as}}(\text{RuCl}_2)$ [^c]
1b	-32,9[^d]			
1c	-33,0[^d]			
1c'		-32,8[^e]		
4b	37,4, (dd, P ³), 28,5 (dd, P ²), 10,8 (dd, P ¹) ($^2J_{\text{P}^1\text{P}^2} = 312$, $^2J_{\text{P}^2\text{P}^3} = 30$, $^2J_{\text{P}^1\text{P}^3} = 30$)[^f]			
4c	36,8 (dd, P ³), 27,9 (dd, P ²), 10,7 (dd, P ¹) ($^2J_{\text{P}^1\text{P}^2} = 310$, $^2J_{\text{P}^2\text{P}^3} = 30$, $^2J_{\text{P}^1\text{P}^3} = 30$)[^f , ^g]			320
4c'		35,8 (P ³), 27,0 (P ²), 9,7 (P ¹)		322
5b	18,9 bis 14,4 (5d, $^2J_{\text{PP}} = 18,3$, P ² , P ²) -1,0 bis -2,6 (m, P ¹)		1910 1911	
5c	18,0 bis 13,7 (8d, $^2J_{\text{PP}} = 18,3$, P ² , P ²)[^g] -1,1 bis -2,4 (m, P ¹)		1914[^h]	
5c'		17,0 (P ² , P ²), -0,5 (P ¹)		
6c	9,6, 9,5 (je s), -34,8 (O,P)[^g]		2002 2002[^h]	335
6c'		11,0, -32,8 (O,P)		335
7b	21,4, 20,9, 20,8 (je s)		2038, 1961	
7c	20,4, 19,7, 19,1 (je s), -34,8 (O,P)[^g]		2039, 1962	
7c'		20,6, -32,8 (O,P)	2041, 1963[^h]	

[^a] Toluol, -30°C . — [^b] Film/KBr. — [^c] Polyethylen. — [^d] CH_2Cl_2 , -30°C . — [^e] Abspaltung von **1c'** durch Reaktion von **4c'**, **5c'** mit CO. — [^f] Toluol, -80°C . — [^g] Zusätzlich Signal von freiem PPh_3 bei $\delta = 8,7$. — [^h] Fest/KBr.

Schema 1



(Ether-phosphan)-Ligand; $\text{P} \sim \text{O}$: η^1 -P-koordiniert; $\text{P} \cap \text{O}$: η^2 -O \cap P-koordiniert]. Bei Anwesenheit stöchiometrischer Mengen Wasser und $(n\text{Bu})_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$ als Katalysator unterliegt **4c** einer Polykondensation unter Bildung des ziegelroten Komplexes **4c'**. Wie **4a**^[9] zeigt das FIR-Spektrum von **4c'** nur eine zur antisymmetrischen RuCl_2 -Valenzschwingung gehörende Absorption (vgl. Tab. 1). Damit ist auch im

Polysiloxan-gebundenen Komplex **4c'** die *trans*- RuCl_2 -Anordnung belegt. Neben den Signalen im ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum von **4c'**, die den C-Atomen der O-benachbarten Methylene- bzw. Methyl-Gruppe des η^1 -gebundenen $\text{P} \sim \text{O}$ -Liganden entsprechen, beobachtet man weitere, zu tieferem Feld verschobene Resonanzen, die den analogen Kohlenstoff-Atomen zuzuordnen sind und aufgrund ihrer Lage für das Vorliegen eines η^2 - $\text{P} \cap \text{O}$ -Chelatringes in **4c'** sprechen. Die Kohlenstoff-Atome restlicher, nicht hydrolysiertes SiOH-Gruppen in **4c'** geben sich bei $\delta = 50,3$ zu erkennen. Außerdem liegen in **4c'** noch nicht vernetzte SiOH-Gruppen vor. Im IR-Spektrum beobachtet man neben den intensiven Banden für $\nu_{\text{as}}(\text{Si}_2\text{O})$ zwischen $\tilde{\nu} = 1000$ und 1200 cm^{-1} eine breite Absorption für die OH-Funktionen bei $\tilde{\nu} = 3700 - 3100 \text{ cm}^{-1}$ (in KBr). Im ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum von **4c'** treten drei Signale auf, die man den Silyl-Spezies T_4 , T_3 und T_1 (vgl. Tab. 2) zuordnen kann^[11]. Da eine ^{29}Si -Kontaktzeitvariation von **4c'** für die einzelnen Si-Bausteine ähnliche Kreuzpolarisationskonstanten T_{SiH} liefert und die Amplituden der einzelnen Signale mit annähernd gleichem $T_{1\text{QH}}$ abklingen, wird zur Quantifizierung eine direkte Integration des ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrums ermöglicht^[12]. Hieraus ergibt sich ein Verhältnis von $\text{T}_1:\text{T}_3:\text{T}_4 = 4,6:10:1$, entsprechend Ketten (T_3) begrenzter Länge (T_1), die vereinzelt Verzweigungsstellen (T_4) aufweisen. Die bei einer idealen Polykondensation von **4c** zu **4c'** zu erwartende $(\text{RSiO}_{3/2})_n$ -Blattstruktur (vgl. Schema 1) wird also nicht erreicht, vielmehr entstehen Si_2O -verbrückte Liganden-Oligomere, die über Ruthenium-Atome als Koordinationszentren verknüpft sind. Aus den ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektren ergibt sich ein Modell, das einen Ausschnitt des Polymers **4c'** mit durchschnittlichen Kettenlängen, entsprechend den aus Tab. 2 hervorgehenden integrierten ^{29}Si -Signalen, darstellt (vgl. Abb. 1). Die Bestimmung der Porenvolumina der Komplexe **4c'**–**7c'** mittels Helium-Adsorption (BET-Methode) führte zu keinem Ergebnis, da es sich um ein gelartiges Produkt handelt. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen stehen mit diesem Resultat im

Einklang; sie zeigen Gelklümpchen, deren Größe von der zur Polykondensation hinzugefügten Menge an Wasser abhängt.

Tab. 2. Quantifizierung von Silyl-Spezies durch ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektroskopie am Beispiel von Polysiloxan-gebundenem $4c'$

Strukturtyp	Spezies	δ [ppm]	$I_0^{[a]}$	$T_{\text{SiH}}[\text{ms}]$	$T_{1\rho\text{H}}[\text{ms}]^{[b]}$
$\text{O}_{1/2}(\text{OX})_2\text{SiR}^{[c]}$	T_1	-50.4	46.1	1.1	5.0
$\text{O}_{2/2}(\text{OX})\text{SiR}$	T_3	-58.0	100.0	1.3	4.8
$\text{O}_{3/2}\text{SiR}$	T_4	-67.8	10.1	1.0	5.0

^[a] Relative Intensitäten; die Bestimmung erfolgte durch Integration eines Spektrums, das bei einer Kontaktzeit von 5 ms aufgenommen wurde. — ^[b] $T_{1\rho\text{H}}$ -Werte wurden nach Schaefer^[18] bestimmt. — ^[c] X = H, CH_3 .

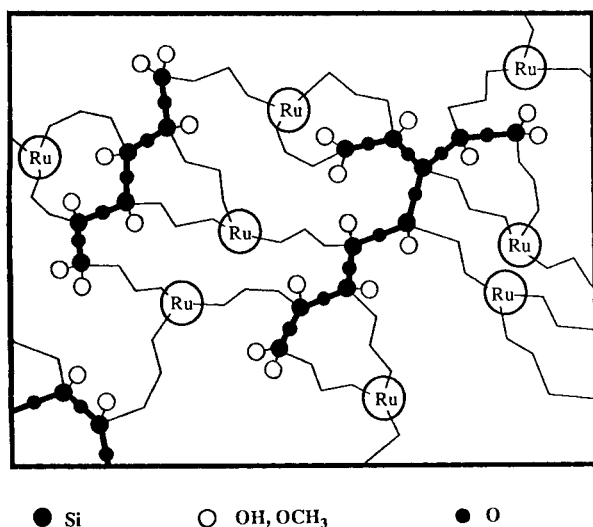


Abb. 1. Realistisches Modell des Polysiloxan-gebundenen Ruthenium-Komplexes $4c'$

Die hohe Reaktivität und Flexibilität der Verbindungen kann durch Diffusion von CO in das getrocknete Gel $4c'$ bei 20°C demonstriert werden. So tritt schon bei kurzzeitigem Kontakt mit CO ein Farbumschlag nach Gelb ein. Unter Öffnung der labilen Ru–O-Bindung und Freisetzung eines trägerfixierten O,P-Liganden $1c'$ entsteht gelbes *all-trans*- $\text{Cl}_2\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{P}\sim\text{O})_2$ ($6c'$). Die nicht mehr koordinierten O,P- ($1c'$) und die an das Ruthenium-Atom η^1 -gebundenen P~O-Liganden geben im ^{31}P -CP-MAS-NMR-Spektrum jeweils ein Signal mit einer für nicht chelatisierte P~O- bzw. O,P-Liganden charakteristischen chemischen Verschiebung^[1]. Im IR- bzw. FIR-Spektrum von $6c'$ erscheint jeweils nur eine Absorption für die antisymmetrischen CO- bzw. RuCl_2 -Valenzschwingungen. In beiden Bereichen hat sich das Spektrum gegenüber vergleichbaren monomeren Komplexen nur unwesentlich verändert, so daß die *all-trans*-Konfiguration gesichert ist^[1].

Bei -80°C erkennt man im $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum von $4b, c$ ein ABX-Muster, wobei *trans*- P^1 und *trans*- P^2 den AB-Teil darstellten (vgl. Tab. 1). Daraus folgt eine meridionale

Anordnung der drei Phosphor-Atome^[9] (vgl. Schema 1). Die chemischen Verschiebungen der Signale von P^1 , P^2 und P^3 stimmen mit denjenigen im ^{31}P -CP-MAS-NMR-Spektrum des polykondensierten Komplexes $4c'$ sehr gut überein (vgl. Tab. 1 sowie Abb. 2, Spektren B und C). Wegen zu großer Linienbreite sind allerdings keine Kopplungen erkennbar. Vergleicht man das ^{31}P -CP-MAS-NMR-Spektrum von $4a$ (vgl. Abb. 2, Spektrum A, doppelter ABX-Signalsatz wegen Dimorphie, wobei *cis*-Kopplungen nicht aufgelöst sind) mit Spektrum B, so beobachtet man in beiden Spektren ein für diesen Komplex typisches Seitenbanden-Muster, das für das P^3 -Atom (P *trans* zu O) eine wesentlich höhere Intensität aufweist als für die Signale von P^1 und P^2 . Durch Erniedrigung der Rotationsfrequenz (vgl. Spektrum C) wird deshalb ein geringeres Intensitätsverhältnis $\text{P}^3:\text{P}^1$ und $\text{P}^3:\text{P}^2$ der isotropen Linien beobachtet als in Spektrum B.

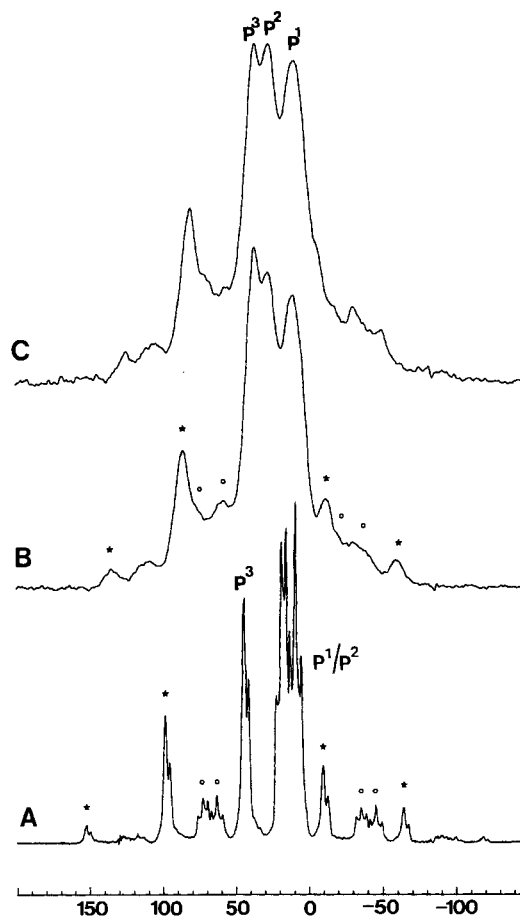


Abb. 2. ^{31}P -CP-MAS-NMR-Spektren von monomerem $\text{RuCl}_2(\text{P}^{\text{O}})(\text{P}\sim\text{O})_2$ ($4a$) (Spektrum A, $\nu = 4.4$ kHz, LB = 4 Hz) und des Polysiloxan-gebundenen Komplexes $4c'$ bei verschiedenen Rotationsfrequenzen (Spektrum B, $\nu = 4.0$ kHz, LB = 30 Hz sowie Spektrum C, $\nu = 3.5$ kHz, LB = 30 Hz); die Rotationsseitenbanden von P^3 wurden mit *, jene von P^1/P^2 mit \circ bezeichnet

Da offensichtlich das Anisotropie-Muster in den Festkörper-NMR-Spektren von $4a$ und $4c'$ vergleichbar ist und die chemischen Verschiebungen der Signale in den $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren von $4b, c$ und c' identisch sind, ergibt sich für $4c'$ die gleiche Ligandenanordnung wie in $4a - c$ ^[13]. Un-

terstützt wird diese Aussage auch durch das ^{13}C -CP-MAS-NMR- und das FIR-Spektrum von $4\text{c}'$ (vgl. Tab. 1).

Setzt man die Tris(ether-phosphan)ruthenium(II)-Komplexe 4a bzw. $4\text{c}'$ bei 60°C mit Formaldehyd um, so entstehen die Chlorohydridoruthenium(II)-Komplexe $\text{HRuCl}(\text{CO})(\text{P}\sim\text{O})_3$ (5a , $5\text{c}'$). Die analogen Komplexe 5b , 5c sind aus $\text{HRuCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ (3) und 1b , 1c bei 100°C in Toluol zugänglich. Verbindung 5c läßt sich ohne PPh_3 -Abtrennung mit katalytischen Mengen $(n\text{Bu})_2\text{Sn}(\text{OAc})_2$ und der 1.3fachen stöchiometrischen Menge Wasser zu cremefarbenem $5\text{c}'$ polykondensieren. Wasserüberschuß bewirkt eine weitgehende hydrolytische Abspaltung von Methanol, so daß nach Trocknung von $5\text{c}'$ bei 80°C im ^{13}C -CP-MAS-NMR-Spektrum kaum noch Signale für SiOMe-Gruppen nachzuweisen sind. Aus dem ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Spektrum von $5\text{c}'$ ergibt sich ein im Vergleich zu $4\text{c}'$ erhöhter Anteil an T_4 - und T_3 -Gruppen ($\text{T}_1:\text{T}_3:\text{T}_4 = 3.9:10:3.7$). Übertragen auf das in Abb. 1 wiedergegebene Modell entspricht dies einem höheren Oligomerisierungsgrad der Siloxan-Ketten.

Durch Vergleich der $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der löslichen Analoga 5b , 5c mit dem ^{31}P -CP-MAS-NMR-Spektrum

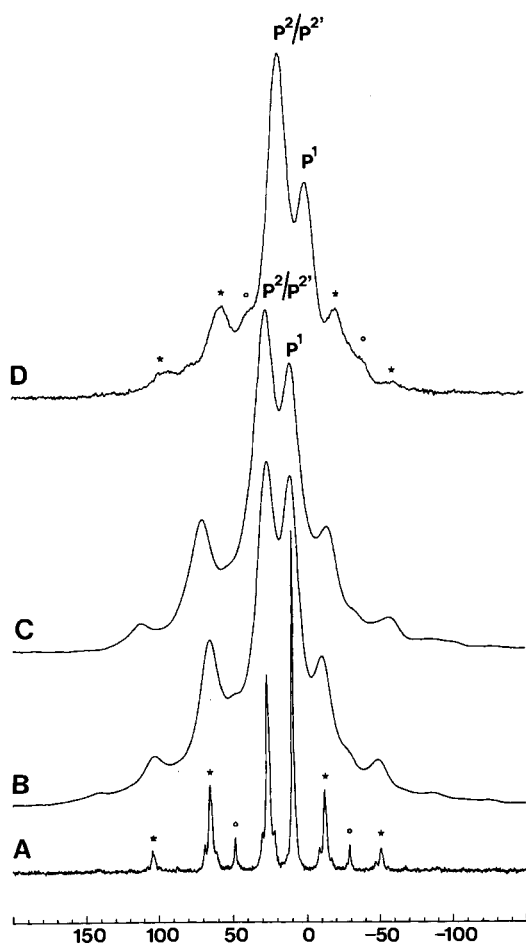


Abb. 3. ^{31}P -CP-MAS-NMR-Spektren von monomerem $\text{HRuCl}(\text{CO})(\text{P}\sim\text{O})_3$ (5a) (Spektrum A, $\nu = 3.2$ kHz, LB = 10 Hz; Spektrum B wie Spektrum A, nur LB = 1000 Hz und Spektrum C, $\nu = 3.5$ kHz, LB = 1000 Hz) und von Polysiloxan-gebundenem $5\text{c}'$ (Spektrum D, $\nu = 3.2$ kHz, LB = 30 Hz); die Rotationsseitenbanden von P^2 bzw. $\text{P}^{2'}$ wurden mit *, jene von P^1 mit \circ markiert

von $5\text{c}'$ kann der identische Aufbau beider Spezies bestätigt werden (vgl. Tab. 1). Die thermisch sehr stabilen Komplexe 5b , 5c , $5\text{c}'$ weisen im IR-Spektrum je eine nahezu lagekonstante Bande für die terminale CO-Valenzschwingung auf. Eindeutig kann im IR-Spektrum von 5a auch $\nu(\text{RuH})$ zugeordnet werden. Die Hydrid-Funktion zeigt sich auch in den ^1H -NMR-Spektren von 5a , 5b . Besonders interessant ist der Vergleich zwischen den ^{31}P -CP-MAS-NMR-Spektren von $5\text{c}'$ (vgl. Abb. 3, Spektrum D) und der kristallinen, monomeren Verbindung 5a (vgl. Abb. 3, Spektrum A), deren P^2 - und $\text{P}^{2'}$ -Kerne zu einem AB-System koppeln, das stärker anisotrop ist als das Signal von *cis*- P^1 . Das durch Linienverbreiterung (LB) erzeugte Spektrum B von 5a in Abb. 3 zeigt gute Übereinstimmung mit Spektrum D von $5\text{c}'$. Letzteres besitzt jedoch schwächer ausgeprägte Seitenbanden. Eine Erhöhung der Rotationsfrequenz im ^{31}P -CP-MAS-NMR-Spektrum von 5a (Spektrum C) hat nun ebenfalls weniger intensive Seitenbanden zur Folge und bewirkt eine Annäherung an Spektrum D des Polysiloxan-gebundenen Komplexes $5\text{c}'$. Die gute Übereinstimmung der Spektren C und D zeigt, daß die Liganden in $5\text{c}'$ das Zentralatom in gleicher Weise wie in 5a umgeben.

Die Tris(ether-phosphan)-Komplexe $\text{HRuCl}(\text{CO})(\text{P}\sim\text{O})_3$ ($5\text{a}-\text{c}$, $5\text{c}'$) tauschen in Lösung ($5\text{a}-\text{c}$; 20°C) und im polykondensierten Zustand ($5\text{c}'$; 80°C) glatt und reversibel den O, P^1 -Liganden gegen CO aus unter Bildung von $7\text{a}-\text{c}$, $7\text{c}'$. Im ^{31}P -CP-MAS-NMR-Spektrum von $7\text{c}'$, das für die *trans*-P-Atome erwartungsgemäß ein Signal aufweist, taucht die Resonanz-Linie des nicht mehr koordinierten O, P^1 -Liganden $1\text{c}'$ auf. Die ^{31}P -chemische-Verschiebung von $7\text{c}'$ entspricht der von 7b , 7c in Lösung (vgl. Tab. 1), außerdem sind die Absorptionen der CO-Banden in den IR-Spektren von 7b , 7c und im Polykondensat $7\text{c}'$ praktisch lagekonstant. Im Vergleich von $7\text{c}'$ mit 7a ergibt sich auch in diesem Fall in den ^{31}P -CP-MAS-NMR-Spektren ein ähnliches Muster der Anisotropie der chemischen Verschiebung.

Im Hinblick auf der Suche nach immobilisierten Katalysatoren ist die Herstellung und Charakterisierung trägerfixierter Komplexe von großem Interesse. In der vorliegenden Arbeit gelang der Aufbau von Polysiloxan-gebundenen (Ether-phosphan)ruthenium(II)-Komplexen aus monomeren Bausteinen. Die hier auftretenden oligomeren Siloxan-Ketten stellen die einfachste Form eines Trägers dar. Als Liganden werden hemilabile Ether-phosphate verwendet, die mit ihrer schwachen O-Donorfunktion bei Bedarf freie Koordinationsstellen freisetzen. In diesem Sinn stellt Komplex 4 ein günstiges Edukt für Folgereaktionen dar. Die heterogenen Umsetzungen $4\text{c}' \rightarrow 6\text{c}'$ und $5\text{c}' \rightleftharpoons 7\text{c}'$ (vgl. Schema 1) können deshalb als Modellreaktionen für Addition und Eliminierung von Substratmolekülen betrachtet werden. IR- und Festkörper-NMR-spektroskopische (^{31}P , ^{13}C) Vergleiche zeigen, daß sich die Anordnung der Liganden um das Ruthenium-Atom beim Übergang der monomeren in die polymeren Komplexe nicht verändert hat. ^{29}Si -CP-MAS-NMR-Untersuchungen ermöglichen erstmals die Aufstellung eines im Einklang mit der Reaktivität der polymeren Komplexe stehenden Strukturmodells des Trägers. Um letzteren an die Erfordernisse der heterogenen Katalyse

anzupassen, wird in einer folgenden Arbeit auf das Problem der Cokondensation mit $\text{Si}(\text{OEt})_4$ eingegangen^[14].

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft*, dem *Verband der Chemischen Industrie e. V.*, *Fonds der Chemischen Industrie* sowie dem *Land Baden-Württemberg* (Forschungsschwerpunkt) für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit. Der *BASF Aktiengesellschaft* und der *Wacker-Chemie GmbH, Burghausen/Obb.*, sind wir für die Überlassung von wertvollen Ausgangsmaterialien zu Dank verbunden. Privatdozent Dr. K. Albert und Frau Dipl.-Chem. Jutta Schmid, Institut für Organische Chemie, Universität Tübingen, gebührt Dank für hilfreiche Diskussionen und Anregungen.

Experimenteller Teil

Alle Umsetzungen erfolgten – soweit erforderlich – unter sorgfältig gereinigtem Argon. Die verwendeten Lösungsmittel wurden nach üblichen Verfahren getrocknet und unter Argon aufbewahrt. Die Verbindungen **1a**^[10], **1b**, **c**^[15], **2**^[16], **3**^[17] und **4a**^[9] sind nach Literaturvorschriften zugänglich. – MS (FD): Finnigan MAT 711 A (8 kV, 60°C). – IR/FIR: Bruker IFS 48, Bruker IFS 114c. – ³¹P{¹H}-NMR: Bruker WP 80 (32.39 MHz; ext. Standard 85proz. Phosphorsäure/D₂O). – ¹H-NMR: Bruker AC 80 (80.13 MHz; int. Standard TMS). – ¹³C{¹H}-NMR: Bruker AC 80 bzw. Bruker AC 250 (Meßfrequenzen 20.15 bzw. 62.90 MHz; int. Standard TMS). – CP-MAS-NMR: Bruker MSL 200, Multikernspektrometer mit wide-bore-Magnet (4.7 Tesla, Rotoren aus ZrO₂, Rotationsfrequenz 3.2–4.0 kHz, 24°C); Meßfrequenzen, Standards und Parameter: ³¹P: 81 MHz (NH₄H₂PO₄), Kontaktzeiten 1–3 ms, Recycle Delay 2 s; ²⁹Si: 39.75 MHz (TMS). Die Bestimmung von T_{SiH} von **4c'** erfolgte durch Kontaktzeitvariation (Rotationsfrequenz 3.9 kHz). T_{OH} von **4c'** wurde nach Schaefer^[18] bestimmt (Rotationsfrequenz 3.9 kHz, Kontaktzeit 4 ms). Die Auswertung erfolgte mit der Bruker-Software SIMFIT; ¹³C: 50.325 MHz [TMS, Carbonyl-Signal von Glycin ($\delta = 170.09$) als 2. Standard], Kontaktzeit 3 ms, Recycle Delay 4 s (TOSS)^[19].

1) *(2-Methoxyethyl)phenyl(3-trimethoxysilylpropyl)phosphan (1c)*: Die Darstellung erfolgte in Anlehnung an Lit.^[15]. Einwaage 26.2 g (107 mmol) **1a**, Ausb. 24.3 g (74%), Sdp. 135–145°C/0.3 mbar. – MS (FD): $m/z = 330$ [M^+]. – ¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 30°C, 62.90 MHz): $\delta = 11.1$ (d, ³J_{PC} = 11.6 Hz, SiCH₂CH₂CH₂), 19.4 (d, ²J_{PC} = 16.1 Hz, SiCH₂CH₂CH₂), 28.8 (d, ¹J_{PC} = 12.9 Hz, SiCH₂CH₂CH₂), 31.9 (d, ¹J_{PC} = 11.3 Hz, PCH₂CH₂OCH₃), 50.5 [s, Si(OCH₃)₃], 58.5 (s, PCH₂CH₂OCH₃), 70.2 (d, ²J_{PC} = 20.8 Hz, PCH₂CH₂OCH₃), 128.5 (d, ³J_{PC} = 7.1 Hz, C-*m*), 128.9 (s, C-*p*), 132.4 (d, ²J_{PC} = 19.2 Hz, C-*o*), 138.2 (d, ³J_{PC} = 14.5 Hz, C-*i*).

C₁₅H₂₇O₄PSi (330.4) Ber. C 54.52 H 8.24 Gef. C 54.03 H 8.72

2) *trans-Dichlorotris[(2-methoxyethyl)diphenylphosphan-P;P';O'',P'']ruthenium(II) (4a)*: Die Darstellung erfolgte nach Lit.^[9]. – ³¹P-CP-MAS-NMR (4.4 kHz, 24°C): $\delta = 6.2, 10.0, 10.0, 14.0$ (AB-System, ²J_{P1P2} = 317 Hz, P¹, P²); 42.5 (P³); 12.9, 16.5, 19.5, 23.2 (AB-System, ²J_{P1P2} = 290 Hz, P¹, P²); 45.4 (P³).

C₄₅H₅₁Cl₂O₃P₃Ru (904.8) Ber. C 59.73 H 5.68 Cl 7.84
Gef. C 59.61 H 5.72 Cl 7.67

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe 4b, 4c': Zu einer Lösung von **2** in 5 ml CH₂Cl₂ gibt man die dreifache molare Menge **1b, c** und rührt 30 min bei 20°C. Danach entfernt man das Lösungsmittel i. Vak. und reinigt das in 1 ml *n*-Hexan aufgenommene Öl **4b** zur Abtrennung von PPh₃ säulenchromatographisch (Kieselgel, Elution von PPh₃ mit *n*-Hexan, von **4b** mit Toluol). Verbindung **4c** wird in 5 ml Ethanol und 20 ml *n*-Hexan aufgenommen. Nach Zugabe der stöchiometrischen Menge Wasser und 2 Tropfen (*n*Bu)₂Sn(OAc)₂ rührt man zur Polykondensation 12 h

bei 20°C. Den ziegelroten Niederschlag wäscht man mehrmals mit je 5 ml Ethanol und *n*-Pentan und trocknet i. Vak.

3) *trans-Dichlorotris[(2-methoxyethyl)phenyl(3-trimethylsilylpropyl)phosphan-P;P';O'',P'']ruthenium(II) (4b)*: Einwaage 254 mg (0.90 mmol) **1b**, 288 mg (0.30 mmol) **2**, Ausb. 187 mg (61%). – MS (FD): $m/z = 736$ [M^+ – **1b**, bez. auf ¹⁰¹Ru, ³⁵Cl].

C₄₅H₈₁Cl₂O₃P₃RuSi₃ (1019.4) Ber. C 53.02 H 8.01 Cl 6.96
Gef. C 52.74 H 8.27 Cl 6.78

4) *trans-Dichlorotris[(2-methoxyethyl)phenyl(3-polysiloxanylpropyl)phosphan-P;P';O'',P'']ruthenium(II) (4c')*: Einwaage 330 mg (1.00 mmol) **1c**, 320 mg (0.33 mmol) **2**, 27.0 mg (1.50 mmol) H₂O; Ausb. 306 mg (96%). – ¹³C-CP-MAS-NMR (3.3 kHz, 24°C): $\delta = 14.3$ (SiCH₂CH₂CH₂); 18.4 (SiCH₂CH₂CH₂); 26.2 (CH₂PCH₂); 50.3 (SiOMe); 58.2 (br., CH₂OCH₃); 69.0 (br., PCH₂CH₂OCH₃); 128.4, 133.8 (C-*i*, -*o*, -*m*, -*p*).

C₃₆H₅₄Cl₂O₃O_{9/2}P₃RuSi₃ (956.0; ideale Stöchiometrie)

Ber. C 45.23 H 5.69 Cl 7.42 Ru 10.56

Gef. C 46.29 H 6.36 Cl 7.30 Ru 9.90

5) *trans-Dicarbonyl-trans-dichloro-trans-bis[(2-methoxyethyl)phenyl(3-polysiloxanylpropyl)phosphan-P;P']ruthenium(II) (6c')*: 191 mg (0.20 mmol) frisch hergestelltes **4c'** werden unter CO-Druck (2 bar) im Schlenk-Rohr bei 20°C umgesetzt. Dabei wechselt die Farbe sofort nach Hellgelb. Nach 2 h bildet sich unter Freisetzung eines O,P-Liganden **1c'** Verbindung **6c'** (vgl. Tab. 1); Ausb. 202 mg (100%).

C₃₈H₅₄Cl₂O₃O_{9/2}P₃RuSi₃ (1012.0; ideale Stöchiometrie)

Ber. C 45.10 H 5.38 Cl 7.02 Ru 9.99

Gef. C 45.82 H 6.04 Cl 6.59 Ru 9.41

Allgemeine Vorschrift zur Darstellung der Komplexe 5a, 5b, 5c'. – a: **5b, 5c'** aus HRuCl(CO)(PPh₃)₃ (**3**): Verbindung **3** wird mit der dreifachen molaren Menge **1b, c** in 20 ml Toluol 10 min unter Rückfluß erhitzt. Nach Entfernen des Lösungsmittels i. Vak. wird **5b** einer Säulenchromatographie unterworfen (Kieselgel; Elution von PPh₃ mit *n*-Hexan, von **5b** mit Ethanol) und **5c** in 2 ml Ethanol aufgenommen. Man gibt die 1.3fache molare Menge Wasser und 2 Tropfen (*n*Bu)₂Sn(OAc)₂ zu und rührt zur Polykondensation 12 h bei 20°C. Danach wird mit 10 ml *n*-Hexan versetzt, abzentrifugiert und der Rückstand in 20 ml *n*-Hexan 12 h gerührt. Nach Abzentrifugieren wird mehrmals mit je 10 ml Ethanol und *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. bei 80°C 2 h getrocknet.

b: **5a, 5c'** durch Reaktion von **4a, 4c'** mit Formaldehyd: Verbindung **4a** bzw. **4c'** wird in 10 ml Ethanol gelöst bzw. suspendiert und mit 3 ml wäbr., 40proz. Formaldehyd-Lösung versetzt. Anschließend wird auf 80°C erwärmt (5–10 min) wodurch die Komplexe farblos werden. Im Falle von **5a** wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt, der Rückstand in 1 ml EtOH gelöst und das Produkt mit *n*-Hexan ausgefällt. Verbindung **5c'** wird mehrmals mit je 8 ml Ethanol und *n*-Pentan gewaschen und i. Vak. getrocknet.

6) *Carbonylchlorohydridotris[(2-methoxyethyl)diphenylphosphan-P;P';P'']ruthenium(II) (5a)*: Methode b: Einwaage 280 mg (0.31 mmol) **4a**; Ausb. 240 mg (86%), Schmp. 152°C. – MS (FD): $m/z = 897$ [M^+ – H, bez. auf ¹⁰¹Ru, ³⁵Cl]. – IR (Film): $\tilde{\nu} = 1927$ cm⁻¹ vs [ν(CO)], 1907 m [ν(RuH)], 1107 m [ν_{as}(C₂O)]. – ³¹P{¹H}-NMR (Toluol, –30°C): $\delta = 27.93$ (d, ²J_{PP} = 16.8 Hz, P², P²), 2.54 (t, ²J_{PP} = 16.8 Hz, P¹). – ³¹P-CP-MAS-NMR: $\delta = 9.9$ (P¹); 25.0, 28.5 (AB-System, ²J_{PP} = 274 Hz, P², P²). – ¹H-NMR (C₆D₆): $\delta = -6.78$ (dt, ²J_{PH} = 106.9, ²J_{PH} = 23.8 Hz, RuH).

C₄₆H₅₂ClO₄RuP₃ (898.4) Ber. C 61.50 H 5.83 Cl 3.95

Gef. C 61.24 H 5.99 Cl 4.05

7) *Carbonylchlorohydridotris[(2-methoxyethyl)phenyl(3-trimethylsilylpropyl)phosphan-P;P';P'']ruthenium(II)* (**5b**): Methode a: Einwaage 282 mg (1.00 mmol) **1b**, 317 mg (0.33 mmol) **3**. Ausb. 238 mg (70%). – MS (FD): $m/z = 1013$ [M^+ , bez. auf ^{101}Ru , ^{35}Cl]. – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -7.16$ (dt, $^2J_{\text{PH}} = 110$, $^2J_{\text{PH}} = 26.0$ Hz, RuH).

$\text{C}_{46}\text{H}_{82}\text{ClO}_4\text{P}_3\text{RuSi}_3$ (1012.9) Ber. C 54.55 H 8.16 Cl 3.50
Gef. C 54.58 H 7.75 Cl 3.48

8) *Carbonylchlorohydridotris[(2-methoxyethyl)phenyl(3-polysiloxanylpropyl)phosphan-P;P';P'']ruthenium(II)* (**5c'**): Methode a: Einwaage 330 mg (1.00 mmol) **1c**, 317 mg (0.33 mmol) **3**, 35.0 mg (1.95 mmol) H_2O ; Ausb. 281 mg (89%). – $^{13}\text{C-CP-MAS-NMR}$ (3.3 kHz, 24°C): $\delta = 13.9$ ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 17.5 ($\text{SiCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 26.6 (CH_2PCH_2), 50.4 (SiOCH_3), 57.9 (CH_2OCH_3), 68.4 (CH_2OCH_3), 129.4 (C-*o*, -*m*, -*p*), 138.5 (C-*i*). – $^{29}\text{Si-CP-MAS-NMR}$ (3.9 kHz, 24°C): $\delta = -49.7$ (T_1), -57.0 (T_3), -64.5 (T_4).

$\text{C}_{37}\text{H}_{55}\text{ClO}_4\text{O}_{9/2}\text{P}_3\text{RuSi}_3$ (949.7; ideale Stöchiometrie)
Ber. C 46.80 H 5.84 Cl 3.73 Ru 10.65
Gef. C 44.81 H 6.05 Cl 3.38 Ru 9.75

Methode b: Einwaage 191 mg (0.20 mmol) **4c'**; Ausb. 190 mg (100%). – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1914$ cm^{-1} vs [$\nu(\text{CO})$]. – $^{31}\text{P-CP-MAS}$: $\delta = 17.1$ (P^2, P^2), -1.2 (P^1).

9) *Dicarbonylchlorohydridobis[(2-methoxyethyl)diphenylphosphan-P;P']ruthenium(II)* (**7a**): Man löst 250 mg (0.28 mmol) **7a** unter Erwärmen in ca. 3 ml Methanol und leitet in die warme Lösung CO ein. Durch allmähliches Abkühlen fällt **7a** in Form farbloser Nadeln aus. Man wäscht das Produkt mehrmals mit *n*-Pentan und trocknet i. Vak.; Ausb. 133 mg (70%), Schmp. 116°C . – MS (FD): $m/z = 682$ [M^+ bez. auf ^{101}Ru , ^{35}Cl], 654 [$M^+ - \text{CO}$]. – IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2050$ cm^{-1} vs [$\nu_s(\text{CO})$]; 1963 vs [$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$]; 1858 w vs [$\nu(\text{RuH})$]; 1107, 1098 m vs [$\nu_{\text{as}}(\text{C}_2\text{O})$]. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (Toluol, -30°C): $\delta = 26.1$ (s). – $^{31}\text{P-CP-MAS-NMR}$: $\delta = 23.3$, 28.0, 31.5, 34.9, 38.2 (Polymorphie). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): $\delta = -4.79$ (t, $^2J_{\text{PH}} = 20.8$ Hz, RuH). – $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 30°C , 20.15 MHz): $\delta = 29.9$ (vt, $|^1J_{\text{PC}} + ^3J_{\text{PC}}| = 30.2$ Hz, CH_2PRuP), 58.11 (s, OCH_3), 69.0 (s, CH_2O), 193.7 (t, $^3J_{\text{PC}} = 7.3$ Hz, RuCO), 198.6 (t, $^3J_{\text{PC}} = 12.3$ Hz, RuCO).

$\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{ClO}_4\text{RuP}_2$ (682.1) Ber. C 56.37 H 5.17 Cl 5.20
Gef. C 55.91 H 5.06 Cl 5.56

10) *Dicarbonylchlorohydridobis[(2-methoxyethyl)phenyl(3-trimethylsilylpropyl)phosphan-P;P']ruthenium(II)* (**7b**): 193 mg (0.19 mmol) **5b** werden in 4 ml *n*-Hexan und ca. 10 Tropfen Toluol unter CO 10 min bei 50°C gerührt. Anschließend wird der abgespaltene O,P-Ligand **1b** säulenchromatographisch entfernt (Elution von **1b** mit *n*-Hexan, von **7b** mit Ethanol); Ausb. 101 mg (70%). – MS (FD): $m/z = 730$ [$M^+ - \text{CO}$, bez. ^{101}Ru , ^{35}Cl]. – IR (Film): $\tilde{\nu} = 2038$ cm^{-1} vs [$\nu_s(\text{CO})$], 1961 vs [$\nu_{\text{as}}(\text{CO})$]. – $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (To-

luol, -30°C ; 3 Diastereomere im Verhältnis 1:2:1): $\delta = 20.8$, 20.9, 21.4 (je s). – $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6): -5.14 , -5.19 , -5.23 (je t, $^2J_{\text{PH}} = 21.5$ Hz, RuH).

$\text{C}_{32}\text{H}_{35}\text{ClO}_4\text{P}_2\text{RuSi}_2$ (758.5) Ber. C 50.67 H 7.31 Cl 4.67
Gef. C 50.81 H 6.92 Cl 4.64

11) *Verhalten von 5c' gegenüber Kohlenmonoxid*: 100 mg (0.11 bzw. 0.08 mmol) **5c'** werden unter CO-Druck (2 bar) im Schlenk-Rohr auf 70°C erwärmt. Innerhalb 1 h läßt sich gebildetes **7c'** und freigesetzter O,P-Ligand (**1c'**) nachweisen. Durch Spülen von **7c'** mit Argon bei 80°C bildet sich **5c'** zurück (vgl. Tab. 1).

* Herrn Professor *Wolfgang Beck* zum 60. Geburtstag gewidmet.

¹¹ II. Mitteilung: E. Lindner, A. Bader, H. A. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1991**, 598/599, 235–252.

¹² U. Deschler, P. Kleinschmit, P. Panster, *Angew. Chem.* **1986**, 98, 237–253; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1986**, 25, 236.

¹³ K. Albert, B. Evers, E. Bayer, *J. Magn. Reson.* **1985**, 62, 428–436.

¹⁴ D. W. Sindorf, G. E. Maciel, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 3767–3776.

¹⁵ L. Beml, H. C. Clark, J. A. Davies, C. A. Fyfe, R. E. Wasylishen, *J. Am. Chem. Soc.* **1982**, 104, 438–445.

¹⁶ R. A. Komoroski, A. J. Magistro, P. P. Nicholas, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 3917–3925.

¹⁷ I. S. Khatib, R. V. Parish, *J. Organomet. Chem.* **1989**, 369, 9–28.

¹⁸ U. Schubert, C. Egger, K. Rose, C. Alt, *J. Mol. Catal.* **1989**, 55, 330–339.

¹⁹ G. M. McCann, A. Carvill, E. Lindner, B. Karle, H. A. Mayer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 3107–3115.

²⁰ E. Lindner, S. Meyer, P. Wegner, B. Karle, A. Sickinger, B. Steger, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 335, 59–70.

²¹ B. Pfeleiderer, K. Albert, E. Bayer, *J. Chromatogr.* **1990**, 506, 343–355.

²² R. Voelkel, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1525–1540; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1468.

²³ E. Lindner, R. Fawzi, H. A. Mayer, K. Eichele, W. Hiller, *Organometallics* **1992**, 11, 1033–1043.

²⁴ E. Lindner, M. Kemmler, H. A. Mayer, Publikation in Vorbereitung.

²⁵ E. Lindner, A. Bader, E. Glaser, B. Pfeleiderer, W. Schumann, E. Bayer, *J. Organomet. Chem.* **1988**, 335, 45–53.

²⁶ T. A. Stephenson, G. Wilkinson, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, 28, 945–956.

²⁷ N. Ahmad, J. J. Levison, S. D. Robinson, M. F. Uttley, *Inorg. Synth.* **1974**, 15, 48.

²⁸ J. Schaefer, E. O. Stejskal, R. Buchdahl, *Macromolecules* **1977**, 10, 384–405.

²⁹ W. T. Dixon, J. Schaefer, M. D. Sefcik, E. O. Stejskal, R. A. McKay, *J. Magn. Reson.* **1982**, 49, 341–345.

[197/92]

CAS-Registry-Nummern

1a: 68899-50-3 / **1c**: 143063-77-8 / **2**: 15529-49-4 / **3**: 16971-33-8 / **4b**: 143063-78-9 / **4c**: 143063-83-6 / **5a**: 143063-79-0 / **5b**: 143063-80-3 / **5c**: 143063-84-7 / **6c**: 143063-85-8 / **7a**: 143063-81-4 / **7b**: 143063-82-5 / **7c**: 143063-86-9 / $\text{H}_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{Si}(\text{OMe})_3$: 2551-83-9