

**FESTKÖRPERSTRUKTUR, DYNAMISCHE STRUKTUREFFEKTE UND
 ELEKTROCHEMISCHE CHARAKTERISTIKA DES CLUSTERANIONS
 $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{SiEt}_3)_2]^-$**

HEINZ-PETER KLEIN, ULF THEWALT,

Sektion für Röntgen- und Elektronenbeugung der Universität Ulm, Oberer Eselsberg, D-7900 Ulm (B.R.D.)

GERHARD HERRMANN, GEORG SÜSS-FINK*,

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Bayreuth, Universitätsstrasse 30, D-8580 Bayreuth (B.R.D.)

und CLAUDE MOINET

Laboratoire d'Electrochimie de l'Université de Rennes, Campus de Beaulieu, F-35042 Rennes Cédex (Frankreich)

(Eingegangen den 17. Oktober 1984)

Summary

The cluster anion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{SiEt}_3)_2]^-$ has been studied by X-ray crystallographic, NMR spectroscopic, and electrochemical methods. In the solid state, the three ruthenium atoms form a triangle, the longest edge of which is bridged by the μ_2 -hydride; the triethylsilyl groups occupy equatorial positions at the two bridge-head Ru atoms. In solution, only the four carbonyl groups at the unbridged Ru atom are fluxional; the hydride bridge presumably undergoes a rocking movement perpendicular to the Ru_3 plane. At a platinum electrode the anion is oxidized to give a neutral species, the lifetime of which is sufficient in dichloromethane to observe reversibility at a scan rate of 1 V s^{-1} .

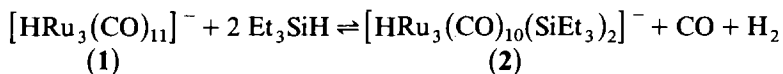
Zusammenfassung

Das Clusteranion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{SiEt}_3)_2]^-$ wurde durch röntgenographische, kernresonanzspektroskopische und elektrochemische Methoden untersucht. Im Festkörper bilden die drei Rutheniumatome ein Dreieck, dessen längste Kante von einem μ_2 -Hydridliganden überbrückt wird; die Triethylsilylgruppen besetzen äquatoriale Positionen an den beiden Brückenkopf-Rutheniumatomen. In Lösung zeigen nur die vier Carbonylgruppen am unverbrückten Ru-Atom Austauschphänomene; die Hydridbrücke führt dagegen vermutlich eine Schaukelbewegung senkrecht zur Ru_3 -Ebene aus. An einer Platinelektrode wird das Clusteranion zu der neutralen

Spezies oxidiert; deren Lebensdauer ist in Dichlormethan ausreichend um mit einer Registriergeschwindigkeit von 1 V s^{-1} einen reversiblen Redoxvorgang zu ergeben.

Einleitung

Das Clusteranion $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{SiEt}_3)_2]^-$ (**2**) wurde bei rutheniumkatalysierten Reaktionen von Triethylsilan mit Olefinen entdeckt [1]. Es bildet sich glatt bei der Umsetzung des Clusteranions $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ (**1**) mit Triethylsilan in Tetrahydrofuran-Lösung; das anionische Produkt kann als Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium- oder als Tetraethylammonium-Salz isoliert werden [1,2].



Das Gleichgewicht zwischen **1** und **2** ist für eine Reihe von katalytischen Reaktionen von Bedeutung; **1** und **2** katalysieren die Hydrosilylierung von Kohlendioxid [3] und die Spirocyclisierung von Isocyanaten, durch die eine neue Klasse von *spiro*-Heterocyclen erschlossen wurde [4].

Während für das Anion **1** die Festkörperstruktur sowie die in Lösung ablaufenden dynamischen Prozesse bekannt waren [5], war das siliciumhaltige Derivat **2** nur analytisch und spektroskopisch charakterisiert [1,2]. Im Hinblick auf seine Rolle als Katalysator ist die Kenntnis der strukturellen Gegebenheiten von **2** wichtig. In der vorliegenden Arbeit berichten wir deshalb über die Festkörperstruktur, die in Lösung auftretenden dynamischen Struktureffekte sowie über die elektrochemischen Charakteristika des Clusteranions $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{SiEt}_3)_2]^-$ (**2**).

Ergebnisse und Diskussion

Röntgenstrukturanalyse

Die Struktur des Clusteranions **2** wurde an einem orangeroten Kristall des Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-Salzes, der aus Methanol erhalten worden war, gelöst. Im Festkörper bestimmen die drei Rutheniumatome des Anions **2** ein ungleichseitiges Dreieck. Die beiden Et_3Si -Liganden besetzen äquatoriale Positionen; die Abweichungen von der durch die Rutheniumatome definierten Ebene betragen für Si(1) 0.02 und für Si(2) 0.14 Å. Sämtliche CO-Liganden sind endständig; dabei weisen die axialen Carbonylliganden deutlich längere Ru–C-Abstände (im Mittel 1.906 Å) als die äquatorialen (im Mittel 1.849 Å) auf. Dies steht in Einklang mit dem allgemein akzeptierten Modell der Metall–Carbonyl-Bindung, nach dem längere axiale Metall–Kohlenstoffabstände aufgrund der Konkurrenz zueinander *trans*-ständiger Carbonylgruppen um d_{π} -Elektronendichte zu erwarten sind. Das Ru_3 -Dreieck ist deutlich ungleichseitig: Am längsten ist die Seite, die die beiden siliciumsubstituierten Rutheniumatome Ru(1) und Ru(2) verbindet (3.006(1) gegenüber 2.894(1) und 2.910(1) Å). Diese Seite Ru(1)–Ru(2) wird nach den NMR-spektroskopischen Befunden auch von dem (röntgenographisch nicht lokalisierten) μ_2 -Hydridliganden überbrückt.

Die ORTEP-Darstellung des Anions **2** ist in Fig. 1, die des zugehörigen Kations in Fig. 2 wiedergegeben. Die wesentlichen Abstände und Winkel sind in den

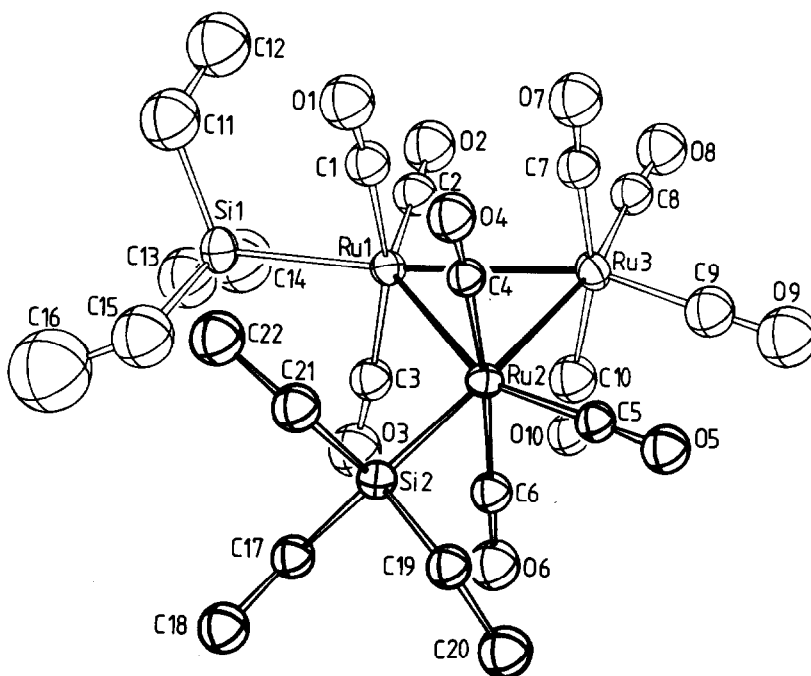


Fig. 1. ORTEP-Darstellung des Clusteranions $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{SiEt}_3)_2]^-$ (**2**).

Tabellen 1 und 2 zusammengestellt. Bemerkenswert enge intermolekulare Kontakte treten nicht auf.

Im Vergleich zum Vorläuferanion **1** [5] sind sämtliche Ru–Ru-Abstände aufgeweitet; der Dreieckswinkel am unverbrückten Ru(3)-Atom ist mit $62.4(1)^\circ$ in **2**

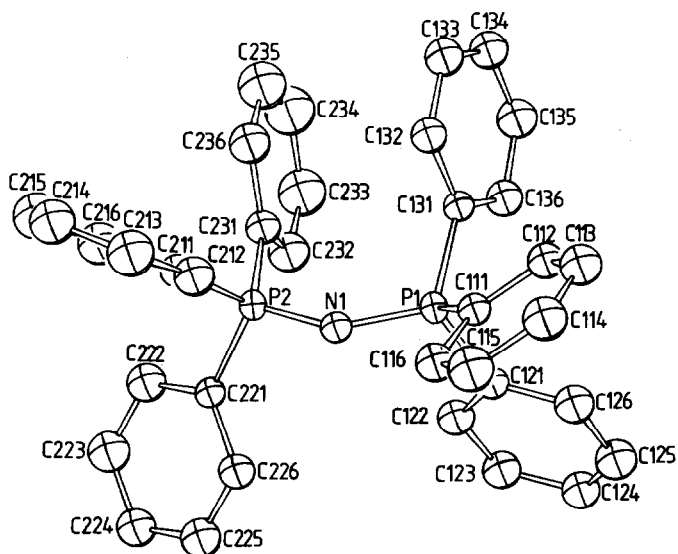


Fig. 2. ORTEP-Darstellung des $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]^+$ -Kations.

TABELLE 1

WICHTIGE BINDUNGSABSTÄNDE UND WINKEL DES $[(\mu_2\text{-H})\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}\{\text{Si}(\text{C}_2\text{H}_5)_3\}_2]^-$ -ANIONS

| Atome | Abstand (Å) | Atome | Abstand (Å) |
|-------------------|-------------|-------------------|-------------|
| Ru(1)–Ru(2) | 3.006(1) | Si(1)–C(11) | 1.978(16) |
| Ru(1)–Ru(3) | 2.894(1) | Si(1)–C(13) | 1.930(14) |
| Ru(2)–Ru(3) | 2.910(1) | Si(1)–C(15) | 1.937(17) |
| Ru(1)–Si(1) | 2.441(3) | Si(2)–C(17) | 1.904(9) |
| Ru(2)–Si(2) | 2.450(2) | Si(2)–C(19) | 1.924(10) |
| Ru(1)–C(1) | 1.902(9) | Si(2)–C(21) | 1.906(11) |
| Ru(1)–C(2) | 1.834(10) | C(1)–O(1) | 1.169(12) |
| Ru(1)–C(3) | 1.876(8) | C(2)–O(2) | 1.182(13) |
| Ru(2)–C(4) | 1.901(7) | C(3)–O(3) | 1.175(11) |
| Ru(2)–C(5) | 1.858(10) | C(4)–O(4) | 1.170(9) |
| Ru(2)–C(6) | 1.892(8) | C(5)–O(5) | 1.151(12) |
| Ru(3)–C(7) | 1.910(8) | C(6)–O(6) | 1.185(10) |
| Ru(3)–C(8) | 1.847(10) | C(7)–O(7) | 1.142(11) |
| Ru(3)–C(9) | 1.858(13) | C(8)–O(8) | 1.176(13) |
| Ru(3)–C(10) | 1.955(9) | C(9)–O(9) | 1.169(18) |
| | | C(10)–O(10) | 1.129(12) |
| Atome | Winkel (°) | Atome | Winkel (°) |
| Ru(2)–Ru(1)–Ru(3) | 59.1(1) | Ru(2)–Ru(1)–C(1) | 89.8(3) |
| Ru(1)–Ru(2)–Ru(3) | 58.6(1) | Ru(3)–Ru(1)–C(1) | 95.7(3) |
| Ru(2)–Ru(3)–Ru(1) | 62.4(1) | Ru(2)–Ru(1)–C(2) | 141.4(4) |
| Ru(2)–Ru(1)–Si(1) | 129.0(1) | Ru(3)–Ru(1)–C(2) | 82.4(4) |
| Ru(3)–Ru(1)–Si(1) | 171.9(1) | Ru(2)–Ru(1)–C(3) | 90.7(3) |
| Ru(1)–Ru(2)–Si(2) | 116.1(1) | Ru(3)–Ru(1)–C(3) | 99.3(3) |
| Ru(3)–Ru(2)–Si(2) | 173.8(1) | | |
| | | Ru(1)–Ru(3)–C(7) | 85.7(3) |
| Ru(1)–Ru(2)–C(4) | 91.8(3) | Ru(1)–Ru(3)–C(8) | 104.5(3) |
| Ru(3)–Ru(2)–C(4) | 96.8(3) | Ru(1)–Ru(3)–C(9) | 154.5(4) |
| Ru(1)–Ru(2)–C(5) | 151.5(3) | Ru(1)–Ru(3)–C(10) | 80.1(4) |
| Ru(3)–Ru(2)–C(5) | 93.0(3) | C(7)–Ru(3)–C(8) | 94.2(4) |
| Ru(1)–Ru(2)–C(6) | 92.2(3) | C(7)–Ru(3)–C(9) | 94.6(4) |
| Ru(3)–Ru(2)–C(6) | 91.4(3) | C(7)–Ru(3)–C(10) | 165.3(5) |

TABELLE 2

DIE WICHTIGEREN ABSTÄNDE UND WINKEL IM $[\text{N}(\text{PPh}_3)_2]^+$ -Kation

| Atome | Abstand (Å) | Atome | Winkel (°) |
|-------------|-------------|------------------|------------|
| N(1)–P(1) | 1.591(6) | P(1)–N(1)–P(2) | 142.3(5) |
| N(1)–P(2) | 1.562(6) | N(1)–P(1)–C(111) | 108.9(4) |
| P(1)–C(111) | 1.803(8) | N(1)–P(1)–C(121) | 112.4(4) |
| P(1)–C(121) | 1.814(7) | N(1)–P(1)–C(131) | 113.6(3) |
| P(1)–C(131) | 1.806(8) | N(1)–P(2)–C(211) | 108.5(3) |
| P(2)–C(211) | 1.795(8) | N(1)–P(2)–C(221) | 111.2(3) |
| P(2)–C(221) | 1.770(9) | N(1)–P(2)–C(231) | 115.0(4) |
| P(2)–C(231) | 1.795(9) | | |

gegenüber $59.3(1)^\circ$ in **1** vergrößert. Besonders auffällig ist die Verlängerung der hydridverbrückten Seite Ru(1)–Ru(2): In **2** ist dies mit $3.006(1)$ Å die längste Ru–Ru-Kante, während sie in **1** mit $2.815(2)$ Å den kürzesten Ru–Ru-Abstand darstellt. Dies bestätigt die Beobachtung, dass isolierte μ_2 -Hydridliganden die überbrückte Metall–Metall-Bindung strecken, während eine durch einen weiteren μ_2 -Brückenliganden unterstützte μ_2 -Hydridbrücke – abhängig von der Natur dieses Brückenliganden – sowohl eine Stauchung als auch eine Dehnung der Metall–Metall-Bindung zur Folge haben kann [6]. Eine weitere Konsequenz des Ersatzes der Carbonylbrücke in **1** durch die beiden terminalen Triethylsilylgruppen in **2** ist die Änderung der Carbonylgeometrie an den beiden Brückenkopf-Rutheniumatomen: In **1** ist nur jeweils ein CO-Ligand an Ru(1) und Ru(2) äquatorial angeordnet, und zwar so, dass er *trans* zum unverbrückten Metallatom Ru(3) steht, während die weiteren Carbonylgruppen an Ru(1) und Ru(2) weder als axial noch als äquatorial, sondern als *trans*-ständig entweder zu der μ_2 -H- oder zu der μ_2 -CO-Brücke anzusehen sind [5]. Dagegen werden in **2** die beiden zu Ru(3) *trans*-ständigen, äquatorialen Positionen an Ru(1) und Ru(2) von den voluminösen Et₃Si-Gruppen eingenommen, wodurch die je drei CO-Gruppen an Ru(1) und Ru(2) in die axialen Lagen sowie in die zu Ru(3) *cis*-ständigen äquatorialen Lagen gedrängt werden.

Temperaturabhängige ¹³C-NMR-Messungen

Die strukturdynamischen Prozesse, denen das Clusteranion **2** in Lösung unterliegt, wurden durch temperaturabhängige ¹³C-NMR-Messungen untersucht. Bei -110°C spiegelt das ¹³C-NMR-Spektrum die starre Struktur des Festkörpermoleküls wider: Im Bereich der Carbonylkohlenstoffatome werden bei 1000 Hz ¹H-Breitbandentkopplung fünf Resonanzen bei δ 219.2 (a), 215.9 (b), 210.8 (c), 200.8 (d) und 197.4 (e) ppm beobachtet; im ¹H-gekoppelten Spektrum sind die Signale b ($J[^{13}\text{C}-^1\text{H}]$ 4 Hz) und e ($J[^{13}\text{C}-^1\text{H}]$ 6 Hz) zu Dubletts aufgespalten (Fig. 3).

Die beiden Dublettsignale b und e werden den an den Brückenkopf-Rutheniumatomen sitzenden axialen Carbonylkohlenstoffatomen 1,1' und 2,2' zugeschrieben; die äquatorial liegenden Carbonylliganden 3,3' dürften Anlass zu Signal c geben. Die Signale a und d lassen sich den Carbonylgruppen 4,4' und 5,5' am Ru(3)-Atom zuordnen.

Da nach den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse die Et₃Si-Liganden äquivalente Positionen an den beiden Brückenkopf-Rutheniumatomen Ru(1) und Ru(2) einnehmen und praktisch in der Ebene des Metalldreiecks liegen, lassen sich näherungsweise zwei Spiegelebenen für das Clusteranion **2** definieren: Neben der durch die drei Ru-Atome und die beiden Si-Atome gehenden angenäherten Symmetrieebene geht eine weitere angenäherte Symmetrieebene senkrecht zur Metallfläche durch Ru(3), C(7), O(7), C(10), O(10) und halbiert den Vektor Ru(1)–Ru(2). Die Pseudosymmetrie C_{2v} ist für das Clusteranion **2** nur dann erfüllt, wenn sich der röntgenographisch nicht festgelegte μ_2 -H-Brückenligand in der Schnittgeraden der beiden angenäherten Spiegelebenen befindet. Dies bedeutet, dass das Hydrid die Dreieckskante Ru(1)–Ru(2) dergestalt überbrückt, dass es in der Äquatorialebene liegt. Die bei -110°C gefundenen fünf Signale für die ¹³C-Resonanzen der zehn Carbonylgruppen lassen sich in der Tat nur auf der Basis einer C_{2v} -Pseudosymmetrie des Anions **2** interpretieren; somit kann der Hydridligand eindeutig in der C_2 -Molekülachse über der Ru(1)–Ru(2)-Bindung lokalisiert werden. Wichtigstes Argu-

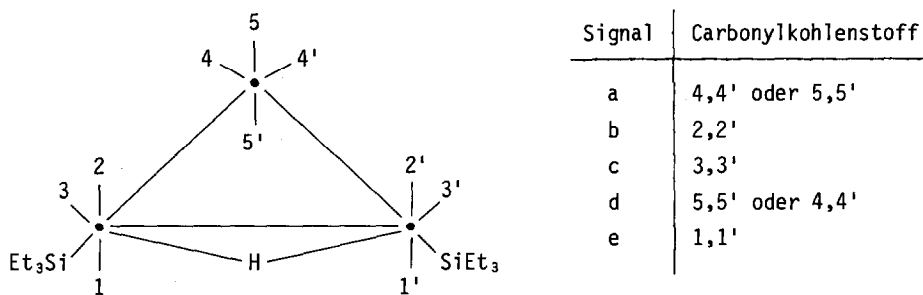
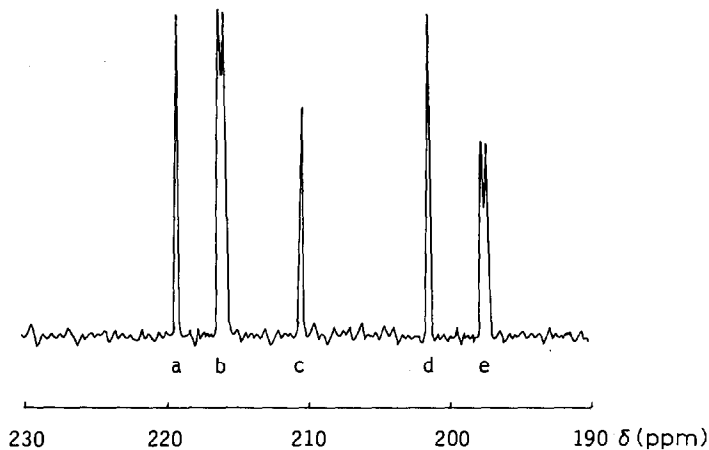


Fig. 3. ^{13}C -NMR-Spektrum von **2** im Bereich δ 190 bis 230 ppm (30% ^{13}C -angereicherte Probe, $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_2$ 1/2, -110°C , ^1H -gekoppelt) sowie versuchsweise Zuordnung.

ment für das Vorliegen einer C_{2v} -Pseudosymmetrie ist die Tatsache, dass die Resonanzen der Kohlenstoffatome 5 und 5' nicht zu individuellen Signalen aufgelöst sind.

Bei Temperaturerhöhung auf -80°C verbreitert sich zunächst das Signal c, ohne völlig zu verschwinden. Ab -60°C beginnen die Signale a und d zu koaleszieren; der Koaleszenzbereich wird bei -20°C erreicht. Die Dublettsignale b und e bleiben über den gesamten Temperaturbereich von -110 bis $+25^\circ\text{C}$ bestehen, die Kopplung wird ab -20°C nicht mehr aufgelöst.

Während das erste Temperaturphänomen, die Verbreiterung von Signal c, weitgehend unklar ist, lässt sich die Koaleszenz der Signale a und d einem bei dreikernigen Clustersystemen wohlbekannten [7] Pseudorotationsmechanismus der vier Carbonylliganden 4,4' und 5,5' am unverbrückten Rutheniumatom zuschreiben (Fig. 5). Die axialen CO-Gruppen 1,1' sowie 2,2' an den beiden Brückenkopf-Rutheniumatomen scheinen dagegen über den gesamten Messbereich ihre starre Anordnung beizubehalten.

Die auffällige Verbreiterung des den äquatorialen Carbonylgruppen 3,3' entsprechenden Signals c zwischen -80 und -40°C , scheint mit einem

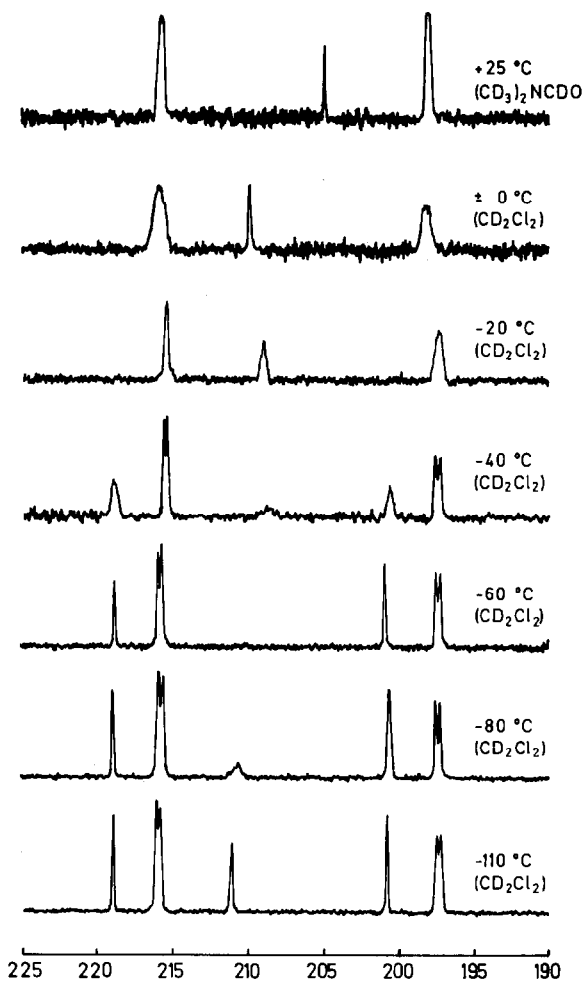


Fig. 4. Temperaturabhängigkeit der ^{13}C -NMR-Spektren von **2** im Bereich δ 190 bis 225 ppm.

Bewegungsphänomen der Hydridbrücke gekoppelt zu sein, da sich im ^1H -NMR-Spektrum auch das Hydridsignal bei $\delta -18.00$ ppm bei Temperaturerhöhung verbreitert [2]. Da dieses Phänomen die Signale a und d der axialen Carbonylgruppen 1,1' und 2,2' unbeeinflusst lässt, kann eine Wanderung des Hydridliganden ausgeschlossen werden. Am ehesten lässt sich dieser Effekt mit einem für die

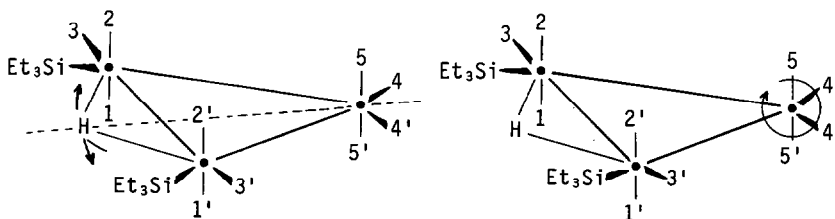


Fig. 5. Vorschlag für die in Anion **2** in Lösung ablaufenden dynamischen Struktureffekte.

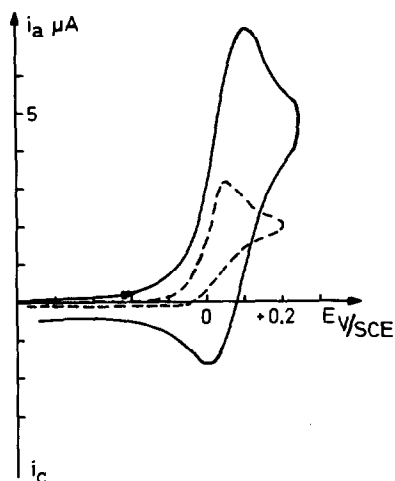


Fig. 6. Cyclisches Voltammogramm von $[\text{NEt}_4][\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{SiEt}_3)_2]$ (Anion 2); c $1.25 \times 10^{-3} \text{ M}$; CH_2Cl_2 , $0.1 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4$; 25°C ; Platinelektrode; Registriergeschwindigkeit ----- ν 0.1 V s^{-1} ; — ν 1 V s^{-1} .

Carbonylgruppen 1,1' und 2,2' symmetrieentarteten Auf- und Abswingen der Hydridbrücke in der auf der Metallfläche senkrecht stehenden Spiegelebene vereinbaren, da eine solche Bewegung in der Tat zu einer Verbreiterung sowohl der ^1H (Hydrid)- als auch der ^{13}C (Carbonyl 3,3')-Resonanz führen sollte (Fig. 5).

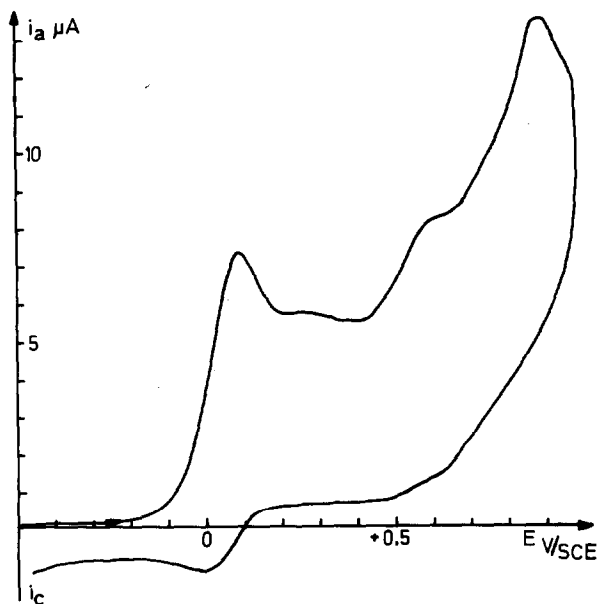


Fig. 7. Cyclisches Voltammogramm von $[\text{NEt}_4][\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{SiEt}_3)_2]$ (Anion 2); c $1.25 \times 10^{-3} \text{ M}$; CH_2Cl_2 , $0.1 \text{ M Bu}_4\text{NClO}_4$; 25°C ; Platinelektrode; Registriergeschwindigkeit — ν 1 V s^{-1} .

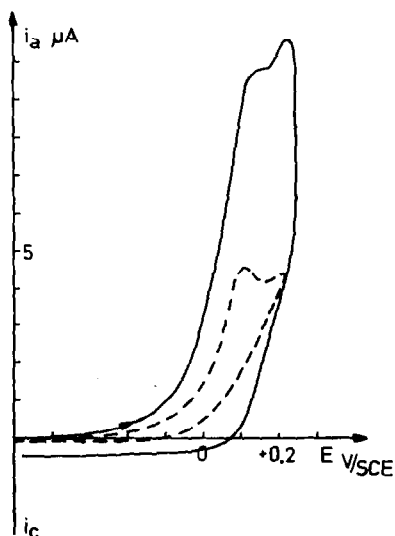
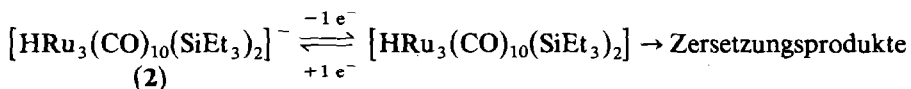


Fig. 8. Cyclisches Voltammogramm von $[\text{NEt}_4][\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{SiEt}_3)_2]$ (Anion 2); c $1.06 \times 10^{-1} \text{ M}$; CH_3CN ; 0.1 M LiClO_4 ; 25°C ; Platinelektrode; Registriergeschwindigkeit ----- ν 0.1 V s^{-1} ——— ν 1 V s^{-1} .

Elektrochemische Messungen

Das Redoxverhalten des Anions 2 wurde durch cyclische Voltammetrie untersucht. In Dichlormethan-Lösung ist die Oxidation des Clusteranions 2 an einer Platinelektrode unter Schutzgas reversibel bei einer Registriergeschwindigkeit von ν 1 V s^{-1} oder grösser und irreversibel bei ν 0.1 V s^{-1} (Fig. 6). Das erste Oxidationsstadium wird bei $E_{\text{Pa}} - 0.12 \text{ V (SCE)}$ gefunden; bei positiveren Potentialen werden weitere Oxidationsstadien durchlaufen (Fig. 7). In Acetonitril wird das erste Oxidationsstadium bei $E_{\text{Pa}} + 0.07 \text{ V (SCE)}$ beobachtet; die Oxidation ist aber selbst bei schneller Registrierung (ν 1 V s^{-1}) irreversibel (Fig. 8). Der erste Oxidationsschritt entspricht einem Einelektronenübergang und dürfte zur Bildung der ungeladenen Spezies $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{SiEt}_3)_2]$ führen. Diese Spezies besitzt in Dichlormethan eine hinreichend lange Lebensdauer, um bei schneller Registrierung einen reversiblen Redoxvorgang anzuzeigen; in Acetonitril ist die Lebensdauer des Neutralclusters durch Folgereaktionen mit dem Lösungsmittel stark erniedrigt.



Im Vergleich zu 2 zeigt das Anion 1 in Dichlormethan einen ersten Oxidationsvorgang schon bei $E_{\text{Pa}} + 0.02 \text{ V (SCE)}$, der bei ν 1 V s^{-1} reversibel und bei ν 0.1 V s^{-1} irreversibel verläuft.

Mittels der elektrochemischen Charakteristika liess sich auch die Reaktion von 1 mit Triethylsilan zu 2 verfolgen. Bei 42°C ist die Umsetzung nach 3.5 h abgeschlossen (Fig. 9), bei 20°C benötigt die Reaktion 22 h. Das Vorliegen von 2 in der Zelle liess sich darüber hinaus durch Reaktion mit überschüssigem Triphenylphosphin anhand der Charakteristika des entstehenden Produkts $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\text{SiEt}_3)(\text{PPh}_3)_2]^-$ [8] nachweisen (Fig. 10).

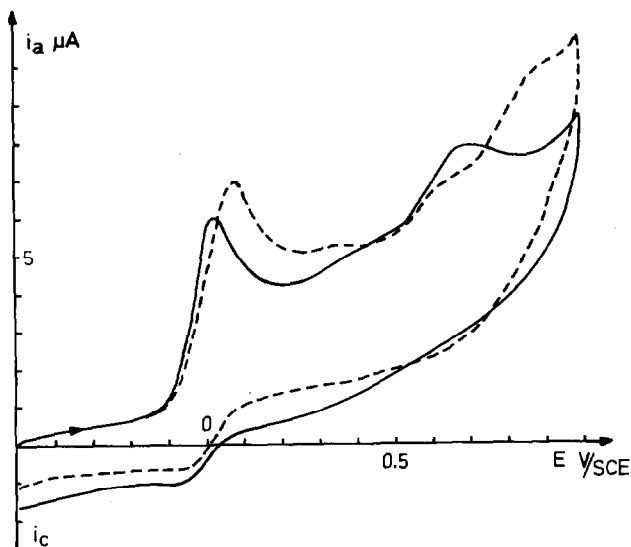


Fig. 9. Reaktion von $[\text{NEt}_4][\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$ (Anion 1) (150.5 mg) mit Et_3SiH (70 μl) in THF (15 ml); 42°C . Cyclisches Voltammogramm der Reaktionslösung (2 ml) in 30 ml CH_2Cl_2 ; 0.1 M Bu_4NClO_4 ; Platinelektrode; 25°C ; ν 0.1 V s^{-1} ; — Probenentnahme nach 1 min, - - - - - Probenentnahme nach 3.5 h.

Experimenteller Teil

Röntgenstrukturanalyse

Kristalldaten bei 20°C : $\text{C}_{58}\text{H}_{61}\text{NO}_{10}\text{P}_2\text{Ru}_3\text{Si}_2$, triklin, $P\bar{1}$, a 19.493(6), b 14.542(3), c 11.419(2) Å, α 90.92(2), β 100.06(2), γ 106.63(2) $^\circ$; berechnete Dichte: 1.475 g cm^{-3} (entsprechend $\text{MG} = 1353.46 \text{ g mol}^{-1}$ und $Z = 2$); gemessene Dichte: 1.48 g cm^{-3} (20°C , Schwebemethode, in Hexan/ CCl_4). Die Röntgenmessungen erfolgten bei 20°C auf einem Philips PW1100-Einkristalldiffraktometer

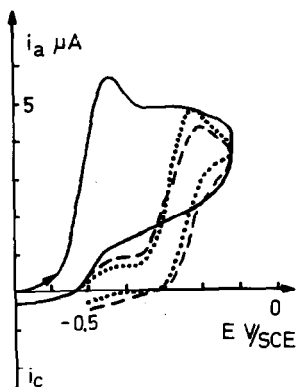


Fig. 10. Reaktion von $[\text{NEt}_4][\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]$ (Anion 1) (150.5 mg) mit Et_3SiH (70 μl) in THF (15 ml); 42°C . Cyclisches Voltammogramm der Reaktionslösung (2 ml) in 30 ml CH_2Cl_2 , 0.1 M Bu_4NClO_4 , in Gegenwart von PPh_3 (Überschuss); Platinelektrode, 25°C ; ν 0.1 V s^{-1} ; — Probenentnahme nach 1 min, - - - - - Probenentnahme nach 3.5 h. ····· Vergleichslösung von $[\text{NEt}_4][\text{HRu}_3(\text{CO})_{10}(\text{SiEt}_3)_2]$ (Anion 2); c 1.25×10^{-3} M; CH_2Cl_2 ; 0.1 M Bu_4NClO_4 , in Gegenwart von PPh_3 (Überschuss); Platinelektrode, 25°C ; ν 0.1 V s^{-1} .

(Graphitmonochromator, Mo- K_{α} -Strahlung, λ 0.71069 Å, Kristallabmessungen: 0.40, 0.26, 0.22 mm); $\theta/2\theta$ -Betrieb, $2^{\circ} \leq 2\theta \leq 46^{\circ}$; Lp-Korrektur; die 7524 unabhängigen Messwerte mit $F \geq 3\sigma(F)$ im folgenden benutzt. Strukturbestimmung mittels der Schweratomtechnik; eine Absorptionskorrektur nach der Methode von Walker und Stuart [8] wurden nach der Verfeinerung der Atome mit isotropen Temperaturfaktoren angebracht (μ 7.8 cm $^{-1}$). Die Ru-, Si- und P-Atome wurden dann mit anisotropen und die übrigen Atome mit isotropen Temperaturfaktoren zu Ende verfeinert. H-Atome (insbesondere das Brücken-Hydrid-Atom) liessen sich nicht lokalisieren und blieben deshalb unberücksichtigt. Abschliessende Werte für R und $R_w(F)$: 0.068 und 0.079; $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0005F^2$. Maximale Restelektronen-

TABELLE 3. ATOMPARAMETER

| Atom | x | y | z | U | Atom | x | y | z | U |
|---------------|-----------|------------|------------|----------|--------------|------------|------------|-------------|-----------|
| <i>Kation</i> | | | | | <i>Anion</i> | | | | |
| P(1) | 0.1821(1) | 0.5533(1) | 0.4895(2) | 0.040(2) | Ru(1) | 0.2652(1) | 0.1942(1) | 0.0168(1) | 0.044(1) |
| P(2) | 0.3429(1) | 0.6196(1) | 0.5773(2) | 0.042(2) | Ru(2) | 0.1577(1) | 0.1088(1) | 0.1736(1) | 0.042(1) |
| N(1) | 0.2674(3) | 0.5778(4) | 0.4928(5) | 0.044(1) | Ru(3) | 0.1474(1) | 0.2736(1) | 0.0381(1) | 0.051(1) |
| C(111) | 0.1385(4) | 0.5751(5) | 0.3444(7) | 0.046(2) | Si(1) | 0.3690(1) | 0.1440(2) | -0.0216(3) | 0.062(3) |
| C(112) | 0.0738(5) | 0.5995(6) | 0.3329(8) | 0.058(2) | Si(2) | 0.1807(1) | -0.0233(2) | 0.2893(2) | 0.048(2) |
| C(113) | 0.0384(5) | 0.6126(7) | 0.2168(9) | 0.074(3) | O(1) | 0.1806(4) | 0.0345(6) | -0.1776(7) | 0.098(2) |
| C(114) | 0.0672(6) | 0.5992(8) | 0.1204(10) | 0.081(3) | O(2) | 0.3026(4) | 0.3536(6) | -0.1478(7) | 0.093(2) |
| C(115) | 0.1326(6) | 0.5756(8) | 0.1287(10) | 0.087(3) | O(3) | 0.3775(4) | 0.2937(6) | 0.2355(7) | 0.098(2) |
| C(116) | 0.1696(5) | 0.5637(7) | 0.2473(8) | 0.065(2) | O(4) | 0.0678(4) | -0.0521(5) | -0.0165(6) | 0.077(2) |
| C(121) | 0.1410(4) | 0.4284(5) | 0.5151(7) | 0.045(2) | O(5) | 0.0237(4) | 0.1002(5) | 0.2751(6) | 0.078(2) |
| C(122) | 0.1812(5) | 0.3818(6) | 0.5922(8) | 0.062(2) | O(6) | 0.2503(4) | 0.2355(5) | 0.3961(7) | 0.087(2) |
| C(123) | 0.1482(5) | 0.2876(7) | 0.6168(9) | 0.069(3) | O(7) | 0.0534(4) | 0.1252(6) | -0.1608(7) | 0.093(2) |
| C(124) | 0.0778(5) | 0.2393(7) | 0.5646(8) | 0.067(2) | O(8) | 0.1625(4) | 0.4386(6) | -0.1224(7) | 0.091(2) |
| C(125) | 0.0402(6) | 0.2842(8) | 0.4860(9) | 0.077(3) | O(9) | 0.0205(5) | 0.2995(7) | 0.1402(9) | 0.126(3) |
| C(126) | 0.0698(5) | 0.3802(7) | 0.4593(9) | 0.070(3) | O(10) | 0.2653(5) | 0.4059(7) | 0.2324(8) | 0.063(2) |
| C(131) | 0.1588(4) | 0.6269(5) | 0.5961(6) | 0.042(2) | C(1) | 0.2108(5) | 0.0992(7) | -0.1074(9) | 0.067(2) |
| C(132) | 0.1770(5) | 0.7260(6) | 0.5851(8) | 0.057(2) | C(2) | 0.2875(5) | 0.2919(7) | -0.0824(9) | 0.067(2) |
| C(133) | 0.1623(5) | 0.7848(7) | 0.6692(8) | 0.066(2) | C(3) | 0.3337(5) | 0.2599(7) | 0.1499(8) | 0.061(2) |
| C(134) | 0.1291(5) | 0.7459(7) | 0.7610(8) | 0.067(2) | C(4) | 0.1014(4) | 0.0123(6) | 0.0524(7) | 0.050(2) |
| C(135) | 0.1113(5) | 0.6496(8) | 0.7708(9) | 0.075(3) | C(5) | 0.0742(5) | 0.1028(6) | 0.2343(8) | 0.055(2) |
| C(136) | 0.1249(5) | 0.5864(6) | 0.6898(8) | 0.060(2) | C(6) | 0.2154(5) | 0.1901(6) | 0.3074(8) | 0.058(2) |
| C(211) | 0.3976(4) | 0.7162(6) | 0.5074(7) | 0.049(2) | C(7) | 0.0901(5) | 0.1776(7) | -0.0842(8) | 0.063(2) |
| C(212) | 0.3726(5) | 0.7336(7) | 0.3924(9) | 0.070(3) | C(8) | 0.1580(5) | 0.3727(7) | -0.0627(8) | 0.064(2) |
| C(213) | 0.4168(7) | 0.8066(9) | 0.3318(11) | 0.093(3) | C(9) | 0.0681(6) | 0.2841(8) | 0.1014(10) | 0.086(3) |
| C(214) | 0.4843(6) | 0.8619(8) | 0.3940(10) | 0.089(3) | C(10) | 0.2229(6) | 0.3514(8) | 0.1659(10) | 0.079(3) |
| C(215) | 0.5088(7) | 0.8456(9) | 0.5082(11) | 0.098(4) | C(11) | 0.3562(8) | 0.0891(11) | -0.1864(14) | 0.126(5) |
| C(216) | 0.4656(6) | 0.7684(8) | 0.5665(10) | 0.081(3) | C(12) | 0.3434(9) | 0.1540(12) | -0.2811(15) | 0.142(6) |
| C(221) | 0.3908(4) | 0.5326(5) | 0.5978(6) | 0.043(2) | C(13) | 0.4596(8) | 0.2463(12) | 0.0003(14) | 0.130(5) |
| C(222) | 0.4533(5) | 0.5486(7) | 0.6910(9) | 0.070(3) | C(14) | 0.4691(9) | 0.3402(13) | -0.0227(16) | 0.150(6) |
| C(223) | 0.4943(6) | 0.4824(8) | 0.6979(10) | 0.082(3) | C(15) | 0.3871(9) | 0.0483(12) | 0.0857(14) | 0.133(5) |
| C(224) | 0.4717(5) | 0.4005(7) | 0.6235(9) | 0.071(3) | C(16) | 0.4542(14) | 0.0267(20) | 0.1191(24) | 0.237(11) |
| C(225) | 0.4088(5) | 0.3831(7) | 0.5373(9) | 0.073(3) | C(17) | 0.2788(5) | 0.0114(7) | 0.3739(8) | 0.064(2) |
| C(226) | 0.3695(5) | 0.4481(6) | 0.5243(8) | 0.059(2) | C(18) | 0.2978(6) | -0.0648(8) | 0.4552(10) | 0.085(3) |
| C(231) | 0.3390(4) | 0.6635(6) | 0.7231(7) | 0.054(2) | C(19) | 0.1167(5) | -0.0613(7) | 0.4018(8) | 0.066(2) |
| C(232) | 0.3262(6) | 0.5972(7) | 0.8089(9) | 0.077(3) | C(20) | 0.1283(6) | 0.0126(8) | 0.5065(10) | 0.090(3) |
| C(233) | 0.3181(7) | 0.6292(10) | 0.9243(12) | 0.108(4) | C(21) | 0.1624(5) | -0.1434(7) | 0.2020(9) | 0.075(3) |
| C(234) | 0.3212(8) | 0.7287(11) | 0.9362(13) | 0.117(4) | C(22) | 0.2116(7) | -0.1461(9) | 0.1098(11) | 0.097(4) |
| C(235) | 0.3363(7) | 0.7916(10) | 0.8608(12) | 0.106(4) | | | | | |
| C(236) | 0.3433(6) | 0.7618(7) | 0.7439(9) | 0.077(3) | | | | | |

dichte: $1.7 \text{ e } \text{Å}^{-3}$, in der Nachbarschaft der C(10)–O(10)-Carbonylgruppe. Benutztes Programmsystem: SHELX 76-System [9]. Die benutzten komplexen Formfaktorwerte für Neutralatome stammen aus [10,11]. Die abschliessenden Atomkoordinaten sind in Tabelle 3 zusammengestellt; für die mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinerten Atome sind dabei in der *U*-Spalte die äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren $U_{\text{eq}} = 1/3 \sum_{i,j} a_i^* a_j^* a_i \cdot a_j U_{ij}$ aufgeführt. Listen der kompletten Atomparameter und der F_0/F_c -Werte können beim Fachinformationszentrum Energie-Physik-Mathematik, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-51160 angefordert werden.

Temperaturabhängige ^{13}C -NMR-Messungen

Die Kernresonanzspektren wurden an einem JEOL-FX 90Q Spektrometer aufgenommen. Für die Messungen wurde eine zu ca. 30% an ^{13}C angereicherte Probe eingesetzt, die aus ^{13}C -angereichertem $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ synthetisiert worden war [1,2]. Als Lösungsmittel diente im Bereich von -110 bis 0°C $\text{CD}_2\text{Cl}_2/\text{CHCl}_2\text{F}$ (1/2) und bei 25°C $\text{DMF-}d_7$. Als Relaxationsagens diente oberhalb von -60°C eine Spur Tris(acetylacetonato)-chrom(III). Die chemischen Verschiebungen wurden relativ zu den Lösungsmittelsignalen gemessen und unter Verwendung des Wertes $\delta(\text{CD}_2\text{Cl}_2)$ 53.9 ppm auf TMS als Standard bezogen. Die Messtemperaturen sind unkorrigiert.

Elektrochemische Messungen

Die Voltammogramme wurden mit einem Polarographen UAP4 Tacussel, ausgerüstet mit drei Elektroden und einem XY-Schreiber, aufgezeichnet. Als Arbeitselektrode wurde eine Platinscheibe mit 1 mm Durchmesser eingesetzt. Alle Lösungsmittel waren destilliert und N_2 -gesättigt. Alle Messungen wurden in einer N_2 -Schutzgasatmosphäre durchgeführt.

Dank

U.T. und H.-P.K. danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Bereitstellung von Sachmitteln. G.S.-F. ist der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Gewährung eines Forschungsstipendiums sowie Herrn Prof. Dr. Max Herberhold, Bayreuth, für die Überlassung von Institutsmitteln verpflichtet.

Literatur

- 1 G. Süss-Fink, *Angew. Chem.*, **94** (1982) 72; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **21** (1982) 73.
- 2 G. Süss-Fink, J. Ott, B. Schmidkonz und K. Guldner, *Chem. Ber.*, **115** (1982) 2487.
- 3 G. Süss-Fink und J. Reiner, *J. Organomet. Chem.*, **221** (1981) C36.
- 4 G. Süss-Fink, G. Herrmann und U. Thewalt, *Angew. Chem.*, **95** (1983) 899; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **22** (1983) 880.
- 5 B.F.G. Johnson, J. Lewis, P.R. Raithby und G. Süss(-Fink), *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1979) 1356.
- 6 M.R. Churchill, B.G. DeBoer und F.J. Rotella, *Inorg. Chem.*, **15** (1976) 1843.
- 7 B.F.G. Johnson und R.E. Benfield, in: B.F.G. Johnson (Hrsg.), *Ligand Mobilities in Clusters, Transition Metal Clusters*, Wiley, Chichester, New York, Brisbane, Toronto, 1980.
- 8 N. Walker und D. Stuart, *Acta Cryst.*, **A**, **39** (1983) 158.
- 9 SHELX-76 Programmsystem; G.M. Sheldrick, Göttingen, unveröffentlicht.
- 10 D.T. Cromer und J.B. Mann, *Acta Cryst.*, **A**, **24** (1968) 321.
- 11 D.T. Cromer und D. Liberman, *J. Chem. Phys.*, **53** (1970) 1891.