

graphischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100423“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. +1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).

- [6] P. Seiler, J. D. Dunitz, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1979**, *35*, 1068.
- [7] N. J. Mammomo, A. Zalkin, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 297.
- [8] K. Michiko, H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 1455.
- [9] K. Michiko, H. Sano, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1982**, *55*, 2327.
- [10] W. H. Jr. Morrison, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2331.
- [11] K. Y. Wong, P. N. Schatz, *Prog. Inorg. Chem.* **1981**, *28*, 369.
- [12] a) H. G. Jang, S. J. Geib, Y. Kaneko, M. Nakano, M. Sorai, A. L. Rheingold, B. Montez, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 173; b) S. M. Oh, S. R. Wilson, D. N. Hendrickson, S. E. Woehler, R. J. Wittebort, D. Inniss, C. E. Strouse, *ibid.* **1987**, *109*, 1073; c) S. E. Woehler, R. J. Wittebort, S. M. Oh, T. Kambara, D. N. Hendrickson, D. Inniss, C. E. Strouse, *ibid.* **1987**, *109*, 1063; d) Y. Kaneko, M. Nakano, M. Sorai, H. G. Jang, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1067; e) R. D. Cannon, R. P. White, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 195.
- [13] T.-Y. Dong, L. L. Lai, *J. Organomet. Chem.* **1996**, *509*, 131.

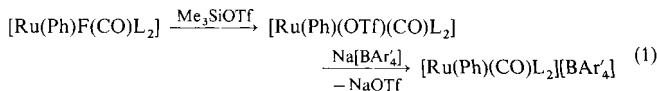
[Ru(Ph)(CO)(PtBu₂Me)₂]⁺, ein einzigartiger 14-Elektronen-Ru^{II}-Komplex mit zwei agostischen Wechselwirkungen**

Dejian Huang, William E. Streib, Odile Eisenstein* und Kenneth G. Caulton*

Der Ligand PtBu₂Me (L) ist, selbst im Vergleich zu *PiPr*₃ und *PCy*₃ (*Cy* = Cyclohexyl), sterisch sehr anspruchsvoll. Folglich verringert dieser Ligand die Enthalpie der Addition von PhCCPh oder auch des kompakten MeNC an [Ru(CO)₂L₂] merklich, und ein Phosphanmoleköl dissoziiert spontan und vollständig aus dem Komplex [Ru(CO)₂L₃].^[11] Die beiden *t*Bu-Gruppen haben einen ähnlich großen Einfluß. Dieser äußert sich z. B. darin, die *ortho*-Metallierung bei dem Komplex [Ir(H)₂X(PtBu₂Ph)₂] unter Bildung von [IrHX(PtBu₂Ph)-{ η^2 -P(C₆H₄)/*t*Bu₂}] zu unterstützen und dabei, selbst bei diesem 16-Elektronen-Komplex, eine Dissoziation von PtBu₂Ph zu bewirken.^[2] Neben der Phenylmetallierung wurde auch die *tert*-Butylmetallierung beobachtet. [RuH(CH₃)(CO)(PtBu₂Me)₂] setzt bereits bei -40°C unter Metallierung einer *t*Bu-Gruppe Methan frei.^[11] Wir berichten hier, daß das Phosphan PtBu₂Me den bemerkenswerten Fall eines Komplexes ermöglicht, in dem zwei agostische Wechselwirkungen zwischen zwei Alkylgruppen und einem Metallzentrum auftreten.

Voraussetzung dieser Beobachtung ist die Erzeugung eines Metallzentrums, das über zwei leere Valenzorbitale verfügt, d. h. die Synthese eines 14-Valenzelektronen-Komplexes. Die Abspaltung eines Halogenids aus einem 16-Elektronen-Komplex sollte zum Ziel führen. Um höchstmögliche Elektrophilie in

einem 14-Elektronen-Komplex zu erreichen, sollte die Koordinationssphäre nach Möglichkeit keine π -Donor-Liganden enthalten. Die Halogenidabspaltung verringert auch die Wahrscheinlichkeit, den ungesättigten Zustand durch Dimerisierung über Halogenbrücken, z. B. durch Bildung von Komplexen des Typs [L_nM(μ -Cl)₂ML_n], zu verlieren. Kann aus [RuCl(CO)-(NO)L₂] und Na[BAr'₄] (Ar' = 3,5-C₆H₃(CF₃)₂) durch Salz-Metathese der Komplex [Ru(CO)(NO)L₂][BAr'₄]^[3] erzeugt werden, so gelingt die analoge Reaktion nicht mit dem Komplex [Ru(Ph)Cl(CO)L₂]. Auch der Versuch, in [Ru(Ph)Cl(CO)L₂] das Cl⁻ durch OTf⁻ unter Verwendung von AgOTf (OTf⁻ = CF₃SO₃⁻) auszutauschen, mißlingt. [Ru(Ph)Cl(CO)L₂] kann jedoch in einer Salz-Metathese mit CsF in Aceton quantitativ zu [Ru(Ph)F(CO)L₂] umgesetzt werden. Die Reaktion von [Ru(Ph)F(CO)L₂] mit einem Äquivalent Me₃SiOTf ergibt dann [Ru(Ph)(OTf)(CO)L₂] in quantitativer Ausbeute. Die anschließende Umsetzung mit Na[BAr'₄] in Methylenechlorid bei 20 °C (5 min) ergibt quantitativ [Ru(Ph)(CO)L₂][BAr'₄] [Gl. (1)].



Das ¹H-NMR-Spektrum (CD₂Cl₂, 20 °C) von [Ru(Ph)(CO)L₂][BAr'₄] zeigt nur drei breite Signale für die Phenylprotonen. Im Gegensatz dazu zeigen sich fünf Phenylprotonen-Signale bei den fünfzehn koordinierten Ru-Komplexen [Ru(Ph)X(CO)L₂], d. h. die Phenylringrotation muß auf der ¹H-NMR-Zeitskala langsam sein.^[4] Zwei virtuelle *t*Bu-Triplets sprechen für eine starre, nichtplanare Geometrie des [Ru(Ph)(CO)L₂]⁺-Ions, wobei die beiden Phosphan-Liganden *trans* zueinander stehen. Die CO-Streckfrequenz (1958 cm⁻¹) dieses Komplexkations ist in CD₂Cl₂ die gleiche wie in Fluorbenzol, ein Hinweis darauf, daß kein Lösungsmittel an Ru koordiniert. Der sehr hohe $\nu(\text{CO})$ -Wert entspricht einem sehr elektronenarmen Metallzentrum. Die $\nu(\text{CO})$ -Werte der anderen Komplexe in Gleichung (1) liegen im Bereich von 1890 bis 1921 cm⁻¹. In beiden Lösungsmitteln werden auch zwei Banden bei 2722 und 2672 cm⁻¹ beobachtet.^[5] Diese beiden Banden im Stretschwingsfrequenzbereich agostischer C-H-Bindungen deuten zwei agostische Wechselwirkungen in diesem Komplex an. Der Versuch, die entsprechenden Protonen ¹H-NMR-spektroskopisch in CD₂Cl₂ zu sehen, mißlang selbst bei -60°C .^[6] Um den endgültigen Beweis für die agostische Wechselwirkung und die Struktur dieses Komplexes zu erbringen, wurde ein Einkristall, der aus mit Pentan überschichtetem Fluorbenzol bei Raumtemperatur gewachsen war, für eine Röntgenbeugungsanalyse^[7] ausgewählt. Die Struktur von [Ru(Ph)(CO)L₂][BAr'₄] im Kristall bestätigt, daß das Anion [BAr'₄]⁻ nicht direkt an Ru gebunden ist und zeigt die nichtplanare Geometrie der zentralen Ru(C_{ipso})(CO)P₂-Einheit (Abb. 1); diese gleicht einem Oktaeder, bei dem zwei *cis*-Liganden fehlen. Die Phosphan-Liganden sind *trans*-ständig (P-Ru-P = 167.9°), und CO und Phenyl-C_{ipso} stehen *cis* (C-Ru-C = 93.5°). Es gibt keine Anhaltspunkte für agostische Wechselwirkungen zwischen Ru und den *ortho* Phenylprotonen (Ru-C_{ipso}-

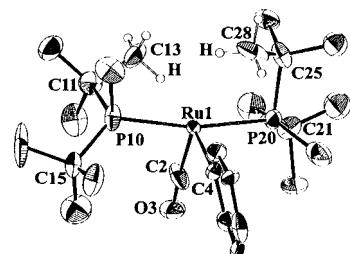


Abb. 1. Struktur von [Ru(Ph)(CO)L₂]⁺ im Kristall (ORTEP). Die Wasserstoffpositionen wurden berechnet, und nur die Wasserstoffatome der agostischen Methylgruppen werden gezeigt. Diese wurden idealisiert (C-H = 1.05 Å, gestaffelte Konformation). Ru-C2: 1.799(14) Å, Ru-C4: 2.058(12) Å.

[*] Prof. O. Eisenstein
Laboratoire de Structure et Dynamique des Systèmes Moléculaire et Solides,
UMR5636
Université de Montpellier 2
F-34095 Montpellier Cedex 5 (Frankreich)
E-mail: eisenst@lsd.univ-montp2.fr

Prof. K. G. Caulton, D. Huang, W. E. Streib
Department of Chemistry and Molecular Structure Center
Indiana University
Bloomington, IN 47405-4001 (USA)
E-mail: caulton@indiana.edu

[**] Diese Arbeit wurde durch ein internationales NSF/PICS-Stipendium von der amerikanischen National Science Foundation (NSF) und dem französischen Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) gefördert. O. E. dankt E. R. Davidson für Rechenzeit.

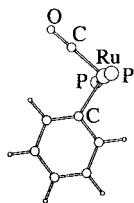


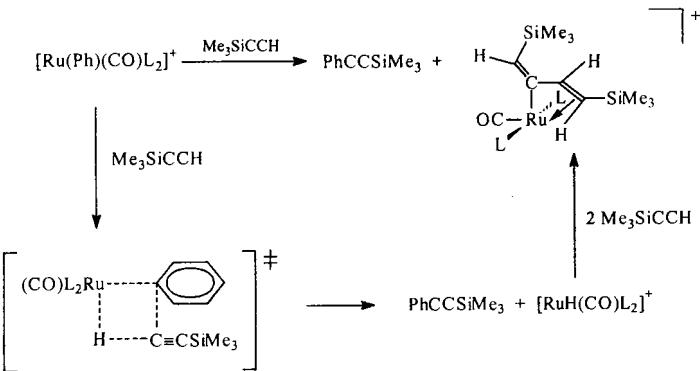
Abb. 2. Berechnete Struktur von $[\text{Ru}(\text{Ph})(\text{CO})(\text{PH}_3)_2]^+$. Ausgewählte Strukturparameter: $\text{Ru}-\text{C}(\text{O}) = 1.83 \text{ \AA}$, $\text{Ru}-\text{C}(\text{Ph}) = 2.03$, $\text{Ru}-\text{P} = 2.42$, $\text{Ru}-\text{C}-\text{O} = 178.9^\circ$.

$C_{\text{ortho}} = 121 \pm 4^\circ$), d. h. der Phenylligand ist monohapto gebunden. Das Kation hat dennoch zwei agostische C-H-Ru-Wechselwirkungen (zu einer *t*Bu-Gruppe jedes Phosphans jeweils eine). Die kürzesten $\text{Ru}-\text{C}_{\text{Phosphan}}$ -Abstände betragen 2.87 \AA (zu C13) und 2.88 \AA (zu C28). Diese Abstände sprechen für starke agostische Wechselwirkungen.^[8] Die Winkel $\text{Ru}-\text{P}-\text{C}$ sind kleiner, wenn agostische Wechselwirkungen vorhanden sind: Ru1-P10-C11 ($98.1(3)^\circ$) ist 28° kleiner als Ru1-P10-C15 ($126.1(4)^\circ$) und Ru1-P20-C25 ($96.6(3)^\circ$) ist 25° kleiner als Ru1-P20-C21 ($121.7(6)^\circ$). Im Unterschied dazu liegen normale $\text{Ru}-\text{P}-\text{C}(\text{Me}_3)$ -Werte gewöhnlich im Bereich von 115° . Außerdem gehören die $\text{P}-\text{C}-\text{CH}_3$ -Winkel, deren CH_3 -Gruppen agostische Wechselwirkungen eingehen, zu den kleinsten in diesem Molekül (C13 und C28: $103.3(1)$ bzw. $104.2(12)^\circ$). Während die C-C-Bindungen, an denen agostische Methylgruppen beteiligt sind, nicht signifikant länger sind als die anderen C-C-Bindungen, sind die $\text{P}-\text{C}$ -Bindungen zu „agostischen *t*Bu-Gruppen“ $3-4 \sigma$ (0.06 \AA) länger als die zu nichtagostischen *t*Bu-Gruppen. Die agostische Wechselwirkung führt in erster Linie zur Winkeldeformation an P und C, es gibt aber auch einige Hinweise darauf, daß die $\text{P}-\text{C}$ -Bindungen genügend „weich“ sind, um gedehnt zu werden. Formell versorgen die zwei agostischen Wechselwirkungen die beiden vakanten Ru-Orbitale mit vier Elektronen. Das Auftreten von zwei agostischen Wechselwirkungen in diesem Kation zeigt das Widerstreben, in Abwesenheit eines π -Donor-Liganden, auf einem 16-Elektronen-Zustand stehen zu bleiben. Außerdem wird eine intramolekulare agostische Wechselwirkung offensichtlich der Wechselwirkung mit F, H oder dem π -System von $[\text{BAr}_4^-]$ vorgezogen, d. h. dieses Anion ist tatsächlich „inert“. Daß die *tert*-Butyl- der Methyl-C-H-Gruppe als Donor vorgezogen wird, muß der besseren sterischen Annäherung der ersten (Bildung eines fünfgliedrigen Ringes) gegenüber der letzten (Bildung eines viergliedrigen Ringes) zugeschrieben werden. Insgesamt zeigt das Auftreten zweier agostischer Wechselwirkungen in diesem Ru^{II}-Komplex, daß es sich um eine starke Lewis-Säure oder eine schwache π -Base handelt.

Die Struktur des Modellkomplexes $[\text{Ru}(\text{Ph})(\text{CO})(\text{PH}_3)_2]^+$ wurde durch Dichtefunktionaltheorie(DFT)-Kalkulationen (B3LYP) unter Verwendung von Gaussian 94 ohne Symmetriebeschränkungen optimiert.^[19] Dabei sollten Informationen über die inhärenten strukturellen Eigenschaften des Ru-Zentrums und des Phenyl-Liganden (*ortho*-agostische Wechselwirkung ja oder nein) in Abwesenheit des Einflusses von sperrigen Phosphansubstituenten erhalten werden. Die Geometrie geringster Energie ist die eines Oktaeders mit zwei nicht besetzten, *cis*-ständigen Koordinationsstellen. Der berechnete P-Ru-P-Winkel beträgt 176.6° und der OC-Ru-C_{ipso}-Winkel 97.4° (die experimentellen Werte liegen bei 167.9° bzw. 93.5°). Dies zeigt, daß die (unerwartete)^[10] nichtplanare Struktur des RuC₂P₂-Zentrums von $[\text{Ru}(\text{Ph})(\text{CO})(\text{PtBu}_2\text{Me})_2]^+$ nicht durch die beiden agostischen Wechselwirkungen verursacht wird. Eine d⁶-Konfiguration bevorzugt vielmehr eine verbogene ML₄-Struktur, bei der ein Winkel nahe 90° liegt. Dies ermöglicht es drei besetzten Metall-d-Orbitalen, nichtbindend (statt antibindend) zu sein. Die Liganden mit dem stärksten *trans*-Einfluß, CO und Phenyl,

bevorzugen jeweils eine Position *trans* zu einer leeren Koordinationsstelle. Diese Struktur bewirkt, daß die beiden LUMOs, *trans* zum CO- und Phenyl-Liganden ausgerichtet, auf einem relativ hohen Energieniveau sind, wodurch diese Komplexe ziemlich beständig sind. Der CO-Ligand (π^* -Orbital) stabilisiert zwei der besetzten d-Orbitale und verhindert (zusammen mit der kationischen Ladung) eine oxidative Addition des Metallzentrums an irgendeine der C-H-Bindungen. Die leichte Drehung des Phenylringes (18°) aus der OC-Ru-C_{ipso}-Ebene, wie sie bei $[\text{Ru}(\text{Ph})(\text{CO})(\text{PtBu}_2\text{Me})_2]^+$ beobachtet wird, kann nicht durch die Berechnungen am Modellkomplex reproduziert werden und wird auf die *t*Bu- und Me-Substituenten der experimentellen Spezies zurückgeführt. Die optimierte Struktur des Modellkomplexes zeigt keine agostische Wechselwirkung, an der die neben den leeren Koordinationsstellen befindlichen *ortho*-Phenylprotonen beteiligt sind ($\text{Ru}-\text{H} = 2.84 \text{ \AA}$). Offensichtlich ist ein σ -gebundener Phenylring zu starr für die Beteiligung einer *ortho*-CH-Gruppe an einer agostischen Wechselwirkung mit dem Metallzentrum.

$[\text{Ru}(\text{Ph})(\text{CO})\text{L}_2][\text{BAr}_4^-]$ ist zwar sehr lufempfindlich, aber bis 100°C thermisch stabil (acht Stunden in $[\text{D}_8]\text{Toluol}$). Mit H_2 reagiert der Komplex (CD_2Cl_2 , 20°C) beim Mischen sofort unter Bildung von Benzol, HL^+ und einigen anderen phosphanhaltigen Produkten. Mit Me_3SiCCH reagiert er bei 25°C (CH_2Cl_2) beim Mischen quantitativ zu PhCCSiMe_3 und $[\text{Ru}\{\eta^3-(\text{Me}_3\text{Si})\text{CH}=\text{CH}-\text{C}=\text{CH}(\text{SiMe}_3)\}(\text{CO})\text{L}_2][\text{BAr}_4^-]$ ^[11] (Schema 1). Für die schwache π -Base $[\text{Ru}(\text{Ph})(\text{CO})\text{L}_2]^+$ ist die Wahrscheinlichkeit einer oxidativen Addition gering. Für diese Reaktion schlagen wir deshalb eine hochselektive σ -Bindungsmetathese als Mechanismus vor. Die agostische Wechselwirkung schränkt in keiner Weise die Reaktivität dieses 14-Elektronen-Komplexes ein.



Schema 1.

Experimentelles

[\text{Ru}(\text{Ph})\text{Cl}(\text{CO})\text{L}_2]: Eine Lösung von 2.0 g (4.1 mmol) $[\text{RuHCl}(\text{CO})\text{L}_2]$ [12] und 2.9 g (8.0 mmol) HgPh_2 in 40 mL Toluol wurde 12 h unter Rückfluß erhitzt und von flüchtigen Bestandteilen befreit [13]. Der Rückstand wurde mit Pentan (ca. 120 mL) extrahiert. Das Einengen zur Trockne ergab das Rohprodukt, aus dem sich beim Umkristallisieren in Methanol dunkelorange Kristalle bildeten. Ausbeute: 1.92 g (83%). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 20°C): $\delta = 8.32$ (d, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 1 H , *ortho*-H), 7.31 (d, $J = 7.2 \text{ Hz}$, 1 H , *ortho*-H), 6.78 (m, 1 H , *para*-H), 6.69 (m, 2 H , *meta*-H), 1.44 (pseudo-t, $N = 5.4 \text{ Hz}$, 6 H , PMe), 1.04 (pseudo-t, $N = 12 \text{ Hz}$, 18 H , *t*Bu), 1.02 (pseudo-t, $N = 12 \text{ Hz}$, 18 H , PrBu); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 20°C): $\delta = 34.0$ (s); IR (C_6D_6): $\nu(\text{CO}) = 1902 \text{ cm}^{-1}$.

[\text{Ru}(\text{Ph})\text{F}(\text{CO})\text{L}_2]: Eine Lösung von 200 mg (0.36 mmol) $[\text{Ru}(\text{Ph})\text{Cl}(\text{CO})\text{L}_2]$ und 100 mg (0.66 mmol) CsF in 5 mL Aceton wurde nach 12 h Rühren filtriert, der Rückstand mit Pentan gewaschen und die vereinigten Filtrate im Vakuum bis zur Trockne eingengt. Das Rohprodukt wurde aus Pentan bei -40°C umkristallisiert. Ausbeute: 150 mg (77%). $^1\text{H-NMR}$ (C_6D_6 , 20°C): $\delta = 8.44$ (d, $J_{\text{HH}} = 6.6 \text{ Hz}$, 1 H , *ortho*-H), 7.50 (d, $J_{\text{HH}} = 8.1 \text{ Hz}$, 1 H , *ortho*-H), 6.92 (m, 1 H , *para*-H), 6.90 (m,

meta-H), 6.83 (m, *meta*-H), 1.31 (pseudo-t, *N* = 5.7 Hz, 6H, PCH_3), 1.08 (pseudo-t, *N* = 13.2 Hz, 18H, $\text{P}(\text{Bu})$), 0.99 (pseudo-t, *N* = 12.6 Hz, 18H, $\text{P}(\text{Bu})$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 20°C): δ = 42.0 (d, $J_{\text{PH}} = 24$ Hz). ^{19}F -NMR (C_6D_6 , 20°C): δ = -124.5 (t, $J_{\text{PF}} = 24$ Hz, Ru-F); IR (C_6D_6): $\nu(\text{CO})$ = 1890 cm^{-1} .

[Ru(Ph)(OTf)(CO) L_2]: Zu einer Lösung von 150 mg (0.28 mmol) [Ru(Ph)(CO) L_2] in 10 mL Cyclohexan wurden 54 μL (0.28 mmol) Me_3SiOTf gegeben. Das Gemisch wurde 10 min gerührt und anschließend von flüchtigen Bestandteilen befreit. Aus einer mit Pentan überschichteten Toluolösung kristallisierten orangefarbene Kristalle. Ausbeute 110 mg (58%). ^1H -NMR (C_6D_6 , 20°C): δ = 8.0 (d, $J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 1H, *ortho*-H), 7.31 (d, $J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 1H, *ortho*-H), 6.90 (t, $J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 1H, *para*-H), 6.73 (m, 1H, *meta*-H), 6.72 (m, 1H, *meta*-H), 1.50 (brs, 6H, PCH_3), 1.04 (pseudo-t, *N* = 13.2 Hz, 18H, $\text{P}(\text{Bu})$), 0.76 (pseudo-t, *N* = 13.2 Hz, 18H, $\text{P}(\text{Bu})$); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (C_6D_6 , 20°C): δ = 40.5 (s); ^{19}F -NMR (CD_2Cl_2 , 20°C): δ = -77.7 (s, O, SCF_3); IR (C_6D_6): $\nu(\text{CO})$ = 1921 cm^{-1} .

[Ru(Ph)(CO) L_2][BAR_4]: In einem Schlenk-Gefäß wurden unter Argon 150 mg (0.22 mmol) [Ru(Ph)(OTf)(CO) L_2] und 201 mg (0.23 mmol) NaBAR_4 in 5 mL Fluorbenzol vermischt. Das Gemisch wurde 10 min geschüttelt und anschließend zentrifugiert. Die Flüssigkeit wurde unter Argon in einen Schlenk-Kolben in der Trockenbox überführt und mit Pentan überschichtet. Nach zwei Tagen wurden rote Kristalle erhalten. Ausbeute 160 mg (52%). ^1H -NMR (CD_2Cl_2 , 20°C): δ = 7.73 (s, 8H, BAR_4), 7.57 (s, 4H, BAR_4), 7.15 (brs, 2H, Ph), 7.01 (brs, 2H, Ph), 6.88 (m, 1H, *para*-H), 1.22 (pseudo-t, *N* = 4.8 Hz, 6H, PCH_3), 1.18 (pseudo-t, *N* = 13.2 Hz, 18H, $\text{P}(\text{Bu})$), 1.12 (pseudo-t, *N* = 14.4 Hz, 18H $\text{P}(\text{Bu})$); ^{19}F -NMR (CD_2Cl_2 , 20°C): δ = -65.2 (s, BAR_4); $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_2Cl_2 , 20°C): δ = 41.4 (s); IR (CD_2Cl_2 oder Fluorbenzol): $\nu(\text{CO})$ = 1958, $\nu(\text{C}-\text{H}(\text{agostisch}))$ = 2722, 2672 cm^{-1} . Analyse: ber. für $\text{C}_{57}\text{H}_{59}\text{BF}_4\text{OP}_2\text{Ru}$: C 48.59, H 4.22; gef. C 48.61, H 4.10.

Eingegangen am 10. Februar 1997 [Z 10098]

Stichworte: Agostische Wechselwirkungen · Alkylkomplexe · Dichtefunktionalrechnungen · Ruthenium

- [1] M. Ogasawara, S. A. Macgregor, W. E. Streib, K. Folting, O. Eisenstein, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10189; C. Li, M. Ogasawara, S. P. Nolan, K. G. Caulton, *Organometallics* **1996**, *16*, 4900.
- [2] A. C. Cooper, K. G. Caulton, *Inorg. Chim. Acta* **1996**, *251*, 41.
- [3] M. Ogasawara, D. Huang, W. E. Streib, J. C. Huffman, O. Eisenstein, K. G. Caulton, unveröffentlicht.
- [4] Zur gehinderten Rotation in [RuXY(CO) L_2] siehe: J. U. Notheis, R. H. Heyn, K. G. Caulton, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *229*, 187.
- [5] M. Brookhart, M. L. H. Green, L. K. Wong, *Prog. Inorg. Chem.* **1988**, *36*, 1.
- [6] Das $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum dieses Komplexes in CD_2Cl_2 bei -64°C zeigt ein etwas breiteres Singulett als das bei Raumtemperatur. Das ^1H -NMR-Spektrum bei -64°C zeigt die Signale von fünf Phenylprotonen, was eine verlangsamte Rotation des Phenylringes bei dieser Temperatur andeutet.
- [7] Kristallstrukturanalyse von $\text{C}_{57}\text{H}_{59}\text{BF}_4\text{OP}_2\text{Ru}$ (-170°C): a = 18.716(3), b = 18.495(3), c = 18.090(3), Z = 1, Raumgruppe $P2_12_12_1$, $R(F)$ = 0.0618, 3443 Reflexe entsprechen $F > 3\sigma(F)$. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur(en) wurden als „supplementary publication no. CCDC-100415“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@chemcrys.cam.ac.uk).
- [8] D. Braga, F. Grepioni, K. Biradha, G. R. Desiraju, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3925.
- [9] Die Berechnungen wurden unter Verwendung des Gaussian-94-Pakets durchgeführt. Die Pseudopotentiale und Basisätze für Ru, P, C, O wurden aus LANL2DZ gewählt. Zu P, C und O wurden Polarisationsfunktionen addiert. Für die H-Atome von PH_3 wurde ein STO-3G-Basisatz verwendet. Die Geometrie wurde auf dem B3LYP-Niveau optimiert. Gaussian 94, Revision D.1.: J. M. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. W. Ortiz, J. B. Foresman, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, A. Nanayakkara, M. Challacombe, C. Y. Peng, P. Y. Ayala, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, E. S. Replogle, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, J. S. Binkley, D. J. Dfrees, J. Baker, J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian Inc., Pittsburgh, PA, USA, 1995.
- [10] Für vier Liganden würde man normalerweise eine planare und nicht eine SF_4 -Struktur erwarten. Siehe jedoch: M. Elian, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 1058.
- [11] Dieser Komplex wurde auf unabhängigem Weg durch die Reaktion von [RuH(CO) L_2][BAR_4] mit zwei Äquivalenten Me_3SiCCH synthetisiert: D. Huang, K. G. Caulton, unveröffentlicht.
- [12] D. F. Gill, B. L. Shaw, *Inorg. Chim. Acta* **1979**, *32*, 19.
- [13] C. E. F. Rickard, W. R. Roper, G. E. Taylor, J. M. Waters, L. J. Wright, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *389*, 375.

$\text{Ln}_3\text{Au}_2\text{Al}_9$ (Ln = Dy, Tb): heteronukleare versus homonukleare Bindung in intermetallischen Phasen**

Karen J. Nordell und Gordon J. Miller*

Professor Hans Georg von Schnerring gewidmet

Intermetallische Phasen mit Hauptgruppenelementen lassen sich anhand ihrer Valenzelektronenkonzentration (VEK, Zahl der Valenzelektronen pro Atom) in drei Gruppen einteilen: Hume-Rothery-Phasen mit einer $\text{VEK} < 2$, Zintl-Phasen mit einer $\text{VEK} \geq 4$ und Verbindungen mit $2 \leq \text{VEK} < 4$, deren Strukturen mit einfachen, auf Elektronenzahlen beruhenden Regeln nicht verständlich gemacht werden können. Verbindungen dieser drei Gruppen weisen vielfältige Strukturen und Zusammensetzungen auf, die von dicht gepackten Strukturen mit großen Phasenbreiten bis zu Verbindungen reichen, die kovalente Zwei-Zentren-zwei-Elektronen-Bindungen enthalten.^[1] Viele dieser intermetallischen Phasen haben komplexe Strukturmerkmale, die zu verstehen eine Herausforderung für Chemiker ist. Dazu gehören teilweise und gemischte Lagenbesetzungen, bevorzugt besetzte Lagen, geordnete Fehlstellen und strukturelle Phasenübergänge. Neben kristallographischen Untersuchungen sind Berechnungen der elektronischen Strukturen dieser Verbindungen für das Verständnis der Strukturen essentiell. Um den Zusammenhang zwischen der VEK und dem Strukturtyp von Verbindungen zu verstehen, deren VEK zwischen denen von Hume-Rothery- (VEK < 2) und denen von Zintl-Phasen (VEK ≥ 4) liegt, haben wir uns auf die Synthese und Charakterisierung neuer ternärer, aluminiumreicher intermetallischer Phasen mit $2 < \text{VEK} < 4$ und der Bestimmung ihrer Elektronenstruktur konzentriert.

Die Elektronenstrukturen mehrerer binärer Aluminide wie BaAl_4 ,^[2a] CaAl_4 ,^[2b] und LaAl_3 ,^[2c] sind vor kurzem ermittelt worden. Danach liegen stabile Phasen innerhalb enger VEK-Bereiche sowie den berechneten Überlappungspopulationen zu folge optimierte Al-Al-Bindungen vor. Die ternäre Phase $\text{BaCu}_x\text{Al}_{13-x}$ ($5 < x < 6$) liegt in der NaZn_{13} -Struktur vor, und die Barium-Zentren sind von einem kubischen Gerüst aus $^3[\text{Cu}(\text{Cu}_y\text{Al}_{12-y})]$ -Ikosaedern ($4 < y < 5$) umgeben, die mit Kupfer-Zentren gefüllt und in denen die Kupfer- und Aluminium-Zentren (Anteile ca. 33% bzw. 67%) statistisch verteilt sind. Die Verbindung ist ein Beispiel für ein ternäres Aluminid, mit dessen VEK die Bindungen im $^3[\text{Cu}_5\text{Al}_8]$ -Netzwerk maximiert werden, wie auch anhand der Überlappungspopulation festgestellt werden konnte. Die Ergebnisse dieser Berechnungen rechtfertigen die Annahme, daß sowohl anziehende Al-Al- und Cu-Al- als auch Cu-Cu-Bindungen in diesen intermetallischen Phasen vorliegen. Wird anstelle von Kupfer das elektronegative Gold verwendet, führt dies zu einem anderen Strukturtyp ähnlich der BaAl_4 -Struktur.

Während sehr viele Verbindungen in der BaAl_4 -Struktur kristallisieren,^[3] sind isostrukturelle Phasen, die Hauptgruppenelemente enthalten, nur mit $\text{VEKs} \leq 3.5$ bekannt.^[4] Seltenerdmetalle (Ln) bilden mit Ausnahme von $\text{Ln} = \text{Eu}$ keine binären

[*] Prof. Dr. G. J. Miller, K. J. Nordell
Department of Chemistry
Iowa State University
Ames, IA 50011-3111 (USA)
Telefax: Int. + 515/294-0105
E-mail: gmiller@iastate.edu

[**] Diese Arbeit wurde von der National Science Foundation gefördert (DMR-96-27161). Wir danken Dr. R. Jacobson für die Erlaubnis zur Verwendung eines Diffraktometers und Dr. J. Ostenson für die Messungen der magnetischen Suszeptibilitäten.