

charakterisiert werden, und das berechnete Energieprofil des postulierten Reaktionsablaufes ergibt ein insgesamt plausibles Bild.

Eingegangen am 14. Februar,  
veränderte Fassung am 24. April 1997 [Z 10125]

**Stichwörter:** Ab-initio-Rechnungen · Carbonylverbindungen · C-C-Verknüpfungen · Reaktionsmechanismen · Titan

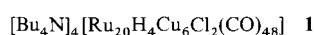
- [1] A. Fürstner, B. Bogdanović, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2582; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2442.
- [2] J. E. McMurry, *Chem. Rev.* **1989**, *89*, 1513.
- [3] R. Dams, M. Malinowski, I. Westdorp, H. Y. Geise, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 248.
- [4] N. Balu, S. K. Nayak, A. Banerji, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 5932.
- [5] a) A. Fürstner, D. N. Jumbam, *Tetrahedron* **1992**, *48*, 5991; b) A. Fürstner, A. Hupperts, A. Ptock, E. Janssen, *J. Org. Chem.* **1994**, *59*, 5215.
- [6] B. Bogdanovic, A. Bolte, *J. Organomet. Chem.* **1995**, *502*, 109.
- [7] Die Rechnungen wurden mit dem Programmpaket Gaussian 94[8] durchgeführt. Die Geometrien wurden auf dem DFT [9]-Niveau unter Verwendung des Drei-Parameter-Hybridfunktional (B3LYP)[10] von Becke optimiert. Die Genauigkeit der B3LYP-Methode ist gut belegt[11]. Berechnungen auf dem MP2-Niveau ergaben ähnliche Geometrien und relative Energien wie die B3LYP-Rechnungen. Für Titan wurde ein "small core"-Pseudopotential (ECP) in Verbindung mit einem (441/2111/41)-Basissatz für die zwölf Valenz- und äußeren Core-Elektronen verwendet[12]. Für Chlor wurde ebenfalls ein ECP in Verbindung mit einem (31/31/1)-Basissatz für die sieben Valenzelektronen verwendet[13]. Für Kohlenstoff, Sauerstoff und Wasserstoff wurde ein 6-31G(d)-Basissatz verwendet. Dies ist unser Standardbasissatz II[14]. Die Frequenzberechnungen erfolgten auf dem gleichen Niveau. Nullpunktschwingungsenergien wurden unskaliert verwendet[15]. Die berechneten Gesamtenergien [Hartree] und Nullpunktschwingungsenergien [kcalmol<sup>-1</sup>] aller stationären Punkte sind: **1a**: -202.79952, 20.6; CH<sub>2</sub>O: 114.49822, 16.8; **5a**: -317.33510, 39.4; **TS1**: -317.32200, 39.2; **3a**: -317.40519, 42.7; **6a**: -405.62620, 42.3; **TS2**: -405.58359, 42.7; **2a**: -405.66890, 45.1; **7**: -163.50559, 3.4; **4a**: -375.43133, 42.7; **8**: -296.87155, 6.0; TiCl<sub>2</sub>: -88.16417, 1.4; H<sub>2</sub>C=CH<sub>2</sub>: -78.58582, 32.1.
- [8] Gaussian 94 (Revision A.1), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, P. M. W. Gill, B. G. Johnson, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, T. A. Keith, G. A. Petersson, J. A. Montgomery, K. Raghavachari, M. A. Al-Laham, V. G. Zakrzewski, J. V. 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. Defrees, J. Baker, J. J. P. Stewart, M. Head-Gordon, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, USA, **1995**.
- [9] *Density Functional Methods in Chemistry* (Hrsg.: J. Labanowski, J. Andzelm), Springer, Heidelberg, **1991**.
- [10] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; b) P. J. Stevens, F. J. Devlin, C. F. Chablowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11 623.
- [11] a) A. Ricca, C. W. Bauschlicher, Jr., *Theor. Chim. Acta* **1995**, *92*, 123. b) O. Wiest, K. A. Black, K. N. Houk, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 10 336.
- [12] P. J. Hay, W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 299.
- [13] a) A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuß, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431; b) M. Kaupp, P. von R. Schleyer, H. Stoll, H. Preuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 6012. Die diffusen s- und p-Funktionen in diesem Basissatz wurden nicht verwendet.
- [14] G. Frenking, I. Antes, M. Böhme, S. Dapprich, A. W. Ehlers, V. Jonas, A. Neuhaus, M. Otto, R. Stegmann, A. Veldkamp, S. F. Vyboishchikov in *Reviews in Computational Chemistry*, Vol. 8 (Hrsg.: K. B. Lipkowitz, D. B. Boyd), VCH, New York, **1996**, S. 63.
- [15] A. P. Scott, L. Radom, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 16 502.
- [16] a) K. Fukui, *Acc. Chem. Res.* **1981**, *14*, 363; b) C. Gonzalez, H. B. Schlegel, *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 5853.
- [17] G. Erker, U. Dorf, P. Czisch, J. L. Petersen, *Organometallics* **1986**, *5*, 668, zit. Lit.
- [18] a) P. Hofmann, P. Stauffert, M. Frede, K. Tatsumi, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1559; b) D. M. Roddick, J. E. Bercaw, *ibid.* **1989**, *122*, 1579.
- [19] *Handbook of Chemistry and Physics* (Hrsg.: D. R. Lide) 75. Aufl., CRC Press, Boca Raton, FL, USA, **1994**.
- [20] C. Kato, S. Konaka, T. Iijima, M. Kimura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1969**, *42*, 2148.
- [21] Die Analyse der entsprechenden Ti-Ti-Bindung in Cl<sub>3</sub>Ti-TiCl<sub>3</sub> ergibt eine sd<sup>2</sup>-Hybridisierung an beiden Zentren. Die Bindungsenergie auf CCSD(T)/II-Niveau ist ca. 17 kcalmol<sup>-1</sup>; a) M. Diedenhofen, G. Frenking, unveröffentlichte Ergebnisse; b) M. Diedenhofen, Diplomarbeit, Universität Marburg, **1997**.
- [22] Strukturen ohne Ti-Ti-Wechselwirkung (Singulett-Diradikale) liegen 60–80 kcalmol<sup>-1</sup> über **2a** und sind Sattelpunkte höherer Ordnung.
- [23] A. Fürstner, persönliche Mitteilung.
- [24] O. Maury, C. Villiers, M. Ephritikhine, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1215; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1129.
- [25] J. E. McMurry, M. P. Fleming, K. L. Kees, L. R. Krepski, *J. Org. Chem.* **1978**, *43*, 3255.

## [Ru<sub>20</sub>H<sub>4</sub>Cu<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>(CO)<sub>48</sub>]<sup>4-</sup>, ein neuer, vielkerniger Kupfer-Ruthenium-Cluster\*\*

Michael A. Beswick, Jack Lewis, Paul R. Raithby\* und M. Carmen Ramirez de Arellano

Mischlegierungen auf Kupferbasis sind als Katalysatoren, besonders für selektives Reformieren von Naphthafraktionen zu aromatischen Kohlenwasserstoffen, von Interesse.<sup>[1]</sup> Wir untersuchen derzeit vielkernige Ruthenium-Kupfer-Carbonylcluster.<sup>[2]</sup> Die drei bisher charakterisierten Clusteranionen [Ru<sub>8</sub>H<sub>2</sub>Cu<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>(CO)<sub>24</sub>]<sup>2-</sup>, [Ru<sub>12</sub>H<sub>2</sub>Cu<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>(CO)<sub>34</sub>]<sup>2-</sup> und [Ru<sub>12</sub>Cu<sub>4</sub>Cl<sub>2</sub>C<sub>2</sub>(CO)<sub>32</sub>]<sup>2-</sup> weisen Ruthenium/Kupfer-Verhältnisse von 8:7, 2:1 bzw. 3:1 auf.<sup>[2]</sup> An diesen Mischmetallclustern wird deutlich, wie sich Kupferionen zur Verknüpfung von Ru-Clustern einsetzen lassen. Wir berichten hier über Synthese und Struktur des Carbonylhydridoclusters [Ru<sub>20</sub>H<sub>4</sub>Cu<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>(CO)<sub>48</sub>]<sup>4-</sup>, dem bisher größten der kristallographisch charakterisierte Cluster dieser Art.

Das Dianion [Ru<sub>10</sub>H<sub>2</sub>(CO)<sub>25</sub>]<sup>2-</sup><sup>[5]</sup> reagiert in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> mit [Cu(MeCN)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> im Überschuß in Gegenwart von Bu<sub>4</sub>NOH/H<sub>2</sub>O sowie (Ph<sub>3</sub>P)<sub>2</sub>NCl (Rühren bei Raumtemperatur) nach dünnsschichtchromatographischer Reinigung in 60 bis 70 % Ausbeute zu **1**.



Zunächst wurde **1** spektroskopisch untersucht,<sup>[3]</sup> um aber die Struktur des Komplexes zu ermitteln, wurde eine Kristallstrukturanalyse durchgeführt. Hierfür taugliche Kristalle wurden durch langsames Eindiffundieren von Ethanol, das über eine CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>-Lösung von **1** geschichtet war, erhalten.<sup>[4]</sup> Die Struktur des vierfach negativ geladenen Anions von **1** (Abb. 1) ist durch zwei Ru<sub>10</sub>-Einheiten charakterisiert, die den aus sechs Kupferzentren bestehenden Clusterkern sandwichartig umgeben. Die Struktur der Ru<sub>10</sub>-Einheiten im Anion von **1** unterscheidet sich von der der Dianionvorstufe [Ru<sub>10</sub>H<sub>2</sub>(CO)<sub>25</sub>]<sup>2-</sup>.<sup>[5, 6]</sup> Sie kann als durch Kondensation zweier Oktaeder über die Dreiecksfläche Ru<sub>2</sub>-Ru<sub>3</sub>-Ru<sub>4</sub> gebildet angesehen werden, wobei drei Schmetterlingsmotive entstehen, von denen eines überdacht ist. Dies ähnelt sehr der Struktur des Metallkerns von [Ru<sub>11</sub>H(CO)<sub>27</sub>]<sup>3-</sup>,<sup>[6, 7]</sup> aber in diesem Fall sind zwei der Schmetterlingsteilstrukturen überdacht. In der Clustervorstufe [Ru<sub>10</sub>H<sub>2</sub>(CO)<sub>25</sub>]<sup>2-</sup> sind zwei trigonale Bipyramiden an ein Oktaeder geknüpft. Die Struktur des Rutheniumkerns im Anion von **1** ist von anderen zehnkernigen Clustern bisher nicht bekannt, obwohl gezeigt werden konnte, daß die Verwendung von Metallen der Gruppe 11 zu Polaritäten in Rutheniumgerüsten führt, was Metallstrukturen bedingt, die in Homometallclustern nicht auftreten.<sup>[8]</sup> Der Cu<sub>6</sub>-Kern kann als aus zwei Tetraedern bestehend angesehen werden, die über eine gemeinsame Kante (Cu1–Cu1 a), auf deren Mitte sich das kristallographische Symmetriezentrum befindet, miteinander verknüpft sind.

Der zentrale Teil des Metallkerns erinnert an den von [Ru<sub>12</sub>H<sub>2</sub>Cu<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>(CO)<sub>34</sub>]<sup>2-</sup>, der aus vier verknüpften Oktaedern besteht, im Fall von **1** befinden sich weitere vier Rutheniumzen-

[\*] Dr. P. R. Raithby, Dr. M. A. Beswick, Prof. The Lord Lewis, Dr. M. C. Ramirez de Arellano  
Department of Chemistry, University of Cambridge  
Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW (Großbritannien)  
Telefax: Int. +1223/336-362  
E-mail: mab16@cam.ac.uk

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Engineering and Physical Sciences Research Council (EPSRC), der Firma Johnson Matthey (Unterstützung von M. A. B.) sowie der Europäischen Union (Human Capital and Mobility Grant für M. C. R. de A.) gefördert.

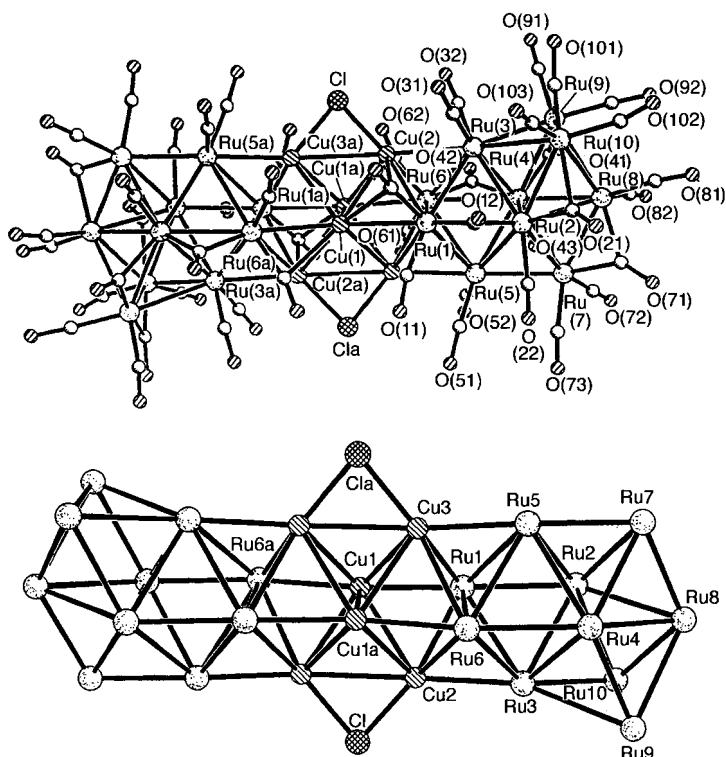


Abb. 1. Oben: Struktur des Clusteranions von **1** im Kristall und Nummerierungsschema. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Ru(1)–Cu(1), 2.595(4); Ru(1)–Cu(2), 2.667(5); Ru(1)–Cu(3), 2.720(4); Ru(1)–Ru(2), 2.835(3); Ru(1)–Ru(3), 2.882(3); Ru(1)–Ru(5), 2.994(4); Ru(1)–Ru(6), 3.073(3); Ru(2)–Ru(3), 2.852(4); Ru(2)–Ru(4), 2.855(3); Ru(2)–Ru(5), 2.806(3); Ru(2)–Ru(7), 2.836(4); Ru(2)–Ru(8), 2.837; Ru(2)–Ru(10), 2.807(4); Ru(3)–Cu(2), 2.657(4); Ru(3)–Ru(4), 2.851(3); Ru(3)–Ru(6), 2.924(3); Ru(3)–Ru(9), 2.916(3); Ru(3)–Ru(10), 2.960(3); Ru(4)–Ru(5), 2.842(4); Ru(4)–Ru(6), 2.860(3); Ru(4)–Ru(7), 2.823(4); Ru(4)–Ru(8), 2.885(3); Ru(5)–Cu(3), 2.608(4); Ru(5)–Ru(6), 2.937(4); Ru(5)–Ru(7), 2.697(4); Ru(6)–Cu(2), 2.678(4); Ru(6)–Cu(3), 2.715(4); Ru(6)–Cu(1a), 2.615(4); Ru(7)–Ru(8), 2.685(4); Ru(8)–Ru(9), 2.925(4); Ru(8)–Ru(10), 2.924(4); Ru(9)–Ru(10), 2.798(4); Cu(1)–Cu(2), 2.668(5); Cu(1)–Cu(3), 2.674(5); Cu(1)–Cu(1a), 2.440(6); Cu(1)–Cu(2a), 2.647(5); Cu(1)–Cu(3a), 2.631(5); Cu(2)–Cu(3a), 2.840(5); Cu(2)–Cl, 2.229(7); Cu(3)–Cl, 2.244(7); Cu(3)–Cl(a)–Cu(2a), 78.8(2). Die mit a bezeichneten Atome stehen über das kristallographische Symmetriezentrum mit denen in Beziehung, die dieselben Nummern aufweisen. Unten: Metallgerüst des Clusteranions von **1** mit Chloridliganden.

tren an jedem Ende. Zwei Chloridliganden verbrücken jeweils zwei der Kupferzentren des  $\text{Cu}_6$ -Kerns symmetrisch. Der Abstand zwischen den durch die beiden Chloridliganden verbrückten Kupferzentren beträgt 2.840(5) Å, und den kürzesten Cu–Cu-Abstand weisen Cu1 und Cu1a auf (2.446(6) Å). In der Struktur des Anions von **1** sind zwölf symmetrisch verbrückende Carbonylliganden enthalten, jede  $\text{Ru}_{10}$ -Einheit enthält sechs.

Sieht man jede der  $\text{Ru}_{10}$ -Einheiten als vierfach negativ geladen an und geht man davon aus, daß die beiden Chloridionen zwei negative Ladungen beisteuern und jedes der sechs Cu-Zentren formal die Oxidationsstufe +I aufweist, so ist die Gesamtladung des Clusters –4, was mit dem Vorhandensein von vier  $[\text{Bu}_4\text{N}]^+$ -Ionen in Einklang ist. Wie bei der Vorstufe  $[\text{Ru}_{10}\text{H}_2(\text{CO})_{25}]^{2-}$  und dem ähnlichen Anion  $[\text{Ru}_{11}\text{H}(\text{CO})_{27}]^{3-}$  konnten die vier Hydridzentren des Anions von **1** nicht in der Strukturanalyse<sup>[6]</sup> oder durch Berechnungen der potentiellen Energie<sup>[9]</sup> lokalisiert werden. Das Vorhandensein eines starken, aber breiten  $^1\text{H}$ -NMR-Signals bei  $\delta = -5.00$ , dessen Verschiebung der des Signals von  $[\text{Ru}_{11}\text{H}(\text{CO})_{27}]^{3-}$ <sup>[7]</sup> ähnelt, ist mit dem Vorhandensein von Hydridzentren, die an dynamischen Prozessen beteiligt sind, in Ein-

klang. Versuche, NMR-Spektren bei niedrigen Temperaturen aufzunehmen, waren wegen der geringen Löslichkeit von **1** nicht erfolgreich. Die Zuordnung von vier Hydridzentren zum Anion von **1** stimmt mit den  $^1\text{H}$ -NMR-Daten und den Ladungszuordnungen überein und folgt den bei anderen vielkernigen Mischmetallclustern dieser Serie aufgetretenen Trends.<sup>[2]</sup>

### Experimentelles

**1:** 100 mg  $[(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}]_2[\text{Ru}_{10}\text{H}_2(\text{CO})_{25}]$ , gelöst in 50 mL  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , wurden mit 100 mg  $n\text{Bu}_4\text{NOH}/\text{H}_2\text{O}$ , 250 mg  $[\text{Cu}(\text{MeCN})_4][\text{BF}_4]$  (Überschuß) und 100 mg  $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{NCl}$  10 min gerührt. Die Mischung wurde heiß filtriert und im Vakuum auf 10 mL eingengt. Dünnschichtchromatographisch wurde mit  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  als Eluens nur ein Produkt, nämlich **1**, erhalten.

Eingegangen am 27. September 1996,  
ergänzte Fassung am 20. Mai 1997 [Z 9599]

**Stichwörter:** Carbonylkomplexe · Cluster · Kupfer · Ruthenium · Strukturaufklärung

- [1] K. Christmann, G. Ertl, H. Shimizu, *J. Catal.* **1980**, *61*, 397; H. Shimizu, K. Christmann, G. Ertl, *ibid.* **1980**, *61*, 412; R. D. Adams, W. A. Herman, *Polyhedron* **1988**, *7*, 2255.
- [2] M. A. Beswick, P. R. Raithby, J. Lewis, M. C. Ramirez de Arellano, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 303; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 291; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 4033.
- [3] Spektroskopische Daten von **1**: IR ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ )  $\tilde{\nu}(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$  2055 (m, br), 2020 (s, br), 1805 (w, br).  $^1\text{H}$ -NMR ( $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ):  $\delta = -5.00$  (s, 2H) sowie Signale des  $[\text{Bu}_4\text{N}]^+$ -Ions. Elementaranalyse ber. C 28.06, H 3.11, N 1.17; gef. C 23.84, H 3.05, N 1.01.
- [4] Strukturanalyse von **1**:  $\text{C}_{112}\text{H}_{148}\text{Cl}_2\text{Cu}_6\text{N}_4\text{O}_{48}\text{Ru}_{20}$ ,  $M_r = 4791.88$ , monoklin,  $P2_1/n$ ,  $a = 18.997(5)$ ,  $b = 17.117(6)$ ,  $c = 24.940(7)$  Å,  $\beta = 112.14(2)^\circ$ ,  $V = 7512(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.119 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $F(000) = 4640$ ,  $\lambda(\text{MoK}\alpha) = 0.71073$  Å,  $\mu(\text{MoK}\alpha) = 2.882 \text{ mm}^{-1}$ ,  $T = 298 \text{ K}$ . 10550 Reflexe wurden auf einem Siemens-R3mV-Diffraktometer zwischen  $2.0 < \theta < 22.55^\circ$  gemessen. Die Strukturlösung und -verfeinerung wurden mit den  $F^2$ -Daten mit SHELXS86 bzw. SHELXL93 (G. M. Sheldrick, Universität Göttingen) unter Verwendung aller Reflexe durchgeführt.  $R1 = 0.0894$ ,  $wR2 = 0.1109$  (alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, H-Atome von Butylgruppen auf berechneten Lagen eingeführt und Hydridzentren nicht lokalisiert). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-100548“ 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 CB21EZ (Telefax: Int. +1223/336033; E-mail: deposit@chemcrs.cam.ac.uk).
- [5] P. J. Bailey, E. Charalambous, J. Hoyle, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* **1990**, 1444.
- [6] P. J. Bailey, M. A. Beswick, B. F. G. Johnson, J. Lewis, M. McPartlin, P. R. Raithby, M. C. Ramirez de Arellano, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 3515.
- [7] P. J. Bailey, M. A. Beswick, B. F. G. Johnson, J. Lewis, P. R. Raithby, M. C. Ramirez de Arellano, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1992**, 3159.
- [8] I. D. Salter, *Adv. Organomet. Chem.* **1989**, *93*, 249; P. J. Bailey, M. A. Beswick, J. Lewis, P. R. Raithby, M. C. Ramirez de Arellano, *J. Organomet. Chem.* **1993**, 459, 293.
- [9] A. G. Orpen, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1980**, 2509.