

1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en (DBU) (67  $\mu$ L, 0.448 mmol) gegeben. Nach 15 min wurde die Reaktionsmischung chromatographisch aufgearbeitet (Kieselgel,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Ethylacetat 19/1), wobei ein *cis/trans*-Isomeren-gemisch der Produkte erhalten wurde ( $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopisch zu ca. 1:3 bestimmt). Eine Flash-chromatographische Trennung mit dem gleichen Laufmittel lieferte zwei Hauptfraktionen: Die erste enthielt **1b**, das nach Kristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Methanol als violetter Feststoff anfiel (21 mg, 20%):  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -2.70$  (br.s, 2H; NH), 6.23 und 6.67 (2 d, je 1H,  $^3J = 12.1$  Hz;  $\text{H}_{\text{Alken}}$ ), 7.07 (d, 2H,  $^3J = 5.8$  Hz;  $\text{H}_{\text{Pyridyl}}$ ), 7.58–7.82 (m, 12H;  $\text{H}_{\text{m,pPh}}$ ), 8.09 (d, 2H,  $^3J = 7.5$  Hz;  $\text{H}_{\text{oPh}}$ ), 8.16 (d, 2H,  $^3J = 7.5$  Hz;  $\text{H}_{\text{oPh}}$ ), 8.21–8.27 (m, 6H;  $\text{H}_{\text{oPh}}$ ,  $\text{H}_{\text{Pyridyl}}$ ), 8.47 (s, 1H;  $\text{H}_{\text{Pyrr}}$ ), 8.77–8.85 (m, 6H;  $\text{H}_{\text{Pyrr}}$ ); UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 428, 523, 563, 600, 657$  nm. Die zweite Fraktion enthielt **1a**, das nach Kristallisation aus  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Methanol als violetter Feststoff erhalten wurde (65 mg, 62%):  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -2.59$  (br.s, 2H; NH), 7.11 (d, 2H,  $^3J = 6.1$  Hz;  $\text{H}_{\text{Pyridyl}}$ ), 7.19 (s, 2H;  $\text{H}_{\text{Alken}}$ ), 7.74–7.85 (m, 12H;  $\text{H}_{\text{m,pPh}}$ ), 8.19–8.28 (m, 8H;  $\text{H}_{\text{oPh}}$ ), 8.55 (d, 2H,  $^3J = 6.1$  Hz;  $\text{H}_{\text{Pyridyl}}$ ), 8.74–8.85 (m, 6H;  $\text{H}_{\text{Pyrr}}$ ), 9.02 (s, 1H;  $\text{H}_{\text{Pyrr}}$ ); UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 428, 523, 563, 600, 657$  nm; HR-MS: ber. für  $\text{C}_{51}\text{H}_{36}\text{N}_5$  ( $\text{MH}^+$ ): 718.2971; gef.: 718.2947.

[**Zn(1a)**]:  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.37$  (br.s, 2H;  $\text{H}_{\text{Pyridyl}}$ ), 5.20 (br.s, 2H;  $\text{H}_{\text{Pyridyl}}$ ), 6.09 und 6.31 (2 d, je 1H,  $^3J = 16.1$  Hz;  $\text{H}_{\text{Alken}}$ ), 7.21–7.27 (m, 3H;  $\text{H}_{\text{m,pPh}}$ ), 7.68–7.79 (m, 11H;  $\text{H}_{\text{o,m,pPh}}$ ), 8.08–8.24 (m, 6H;  $\text{H}_{\text{oPh}}$ ), 8.57–8.60 (m, 2H;  $\text{H}_{\text{Pyrr}}$ ), 8.79–8.83 (m, 5H;  $\text{H}_{\text{Pyrr}}$ ); UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 433, 558, 563, 621, 758$  nm; HR-MS: ber. für  $\text{C}_{51}\text{H}_{34}\text{N}_5\text{Zn}^+$  ( $\text{M}^+ + \text{H}$ ): 780.2106; gef.: 780.2095 (monomeres Fragment).

[**Zn(1b)**]:  $^1\text{H-NMR}$  (270 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 2.06$  (d, 2H,  $^3J = 6.1$  Hz;  $\text{H}_{\text{Pyridyl}}$ ), 5.18 (d, 2H,  $^3J = 6.1$  Hz;  $\text{H}_{\text{Pyridyl}}$ ), 5.28 und 6.28 (2 d, je 1H,  $^3J = 11.8$  Hz;  $\text{H}_{\text{Alken}}$ ), 7.31–7.43 (m, 6H;  $\text{H}_{\text{m,pPh}}$ ), 7.71–7.93 (m, 10H;  $\text{H}_{\text{o,m,pPh}}$ ), 8.10–8.36 (m, 4H;  $\text{H}_{\text{oPh}}$ ), 8.44 (d, 1H,  $^3J = 4.6$  Hz;  $\text{H}_{\text{Pyrr}}$ ), 8.67–8.81 (m, 2H;  $\text{H}_{\text{Pyrr}}$ ), 8.94 und 8.99 (m, AB, 4H,  $^3J = 4.6$  Hz;  $\text{H}_{\text{Pyrr}}$ ); UV-Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ):  $\lambda_{\text{max}} = 429, 527, 564, 603$  nm; HR-MS: ber. für  $\text{C}_{102}\text{H}_{70}\text{N}_{10}\text{Zn}^+$  ( $\text{M}^+ + 4$ ): 1562.4368; gef.: 1562.4329.

Eingegangen am 15. August 1997 [Z 10822]

**Stichwörter:** Isomerisierungen · Porphyrinoide · Supramolekulare Chemie · Zink

- [1] a) A. K. Burrell, D. L. Officer, D. C. W. Reid, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 986–988; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 900–902; b) D. L. Officer, A. K. Burrell, D. C. W. Reid, *Chem. Commun.* **1996**, 1657–1658, zit. Lit.; c) R. Gauler, N. Risch, *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 223–224.
- [2] a) C. A. Hunter, R. K. Hyde, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2064–2067; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1936–1939; b) J. L. Sessler, B. Wang, A. Harriman, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 704–714; c) G. Steinberg-Yfrach, P. A. Liddell, S.-C. Hung, A. L. Moore, D. Gust, T. A. Moore, *Nature* **1997**, *385*, 239–241; d) C. M. Drain, K. C. Russell, J.-M. Lehn, *Chem. Commun.* **1996**, 337–338; e) J. L. Sessler, A. Andrievsky, P. A. Gale, V. Lynch, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2954–2957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2782–2785, zit. Lit.
- [3] a) C. M. Drain, J.-M. Lehn, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2313–2315; b) H. Yuan, L. Thomas, L. K. Woo, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2808–2817; c) N. Kariya, T. Imamura, Y. Sasaki, *ibid.* **1997**, *36*, 833–839; d) E. Alessio, M. Macchi, S. Heath, L. G. Marzilli, *Chem. Commun.* **1996**, 1411–1412; e) K. Funatsu, A. Kimura, T. Imamura, A. Ichimura, Y. Sasaki, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1625–1635; f) J. Wojaczynski, K. Latos-Grazynski, *ibid.* **1996**, *35*, 4812–4818; g) A. V. Chernook, U. Rempel, C. von Borczyskowski, A. M. Shulga, E. I. Zenkevich, *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *254*, 229–241; h) G. M. Godziela, D. Tilotta, H. M. Goff, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2142–2146; i) J. Wojaczynski, K. Latos-Grazynski, *ibid.* **1995**, *34*, 1044–1053; j) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, D. M. Michail, R. Robson, *Nature* **1994**, *369*, 727–729; k) B. F. Abrahams, B. F. Hoskins, R. Robson, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3606–3607; l) M. O. Senge, K. M. Smith, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 923–924.
- [4] a) E. B. Fleischer, A. M. Shachter, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 3763–3769; b) H. Krupitsky, S. Stein, I. Goldberg, C. E. Strouse, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1994**, *18*, 177–192; c) X. L. Chi, A. J.

Guerin, R. A. Haycock, C. A. Hunter, L. D. Sarson, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1995**, 2567–2569; d) A. M. Shachter, E. B. Fleischer, R. G. Kaltwanger, *ibid.* **1988**, 960–961; e) Y. Kuroda, Y. Kato, H. Ogoishi, *ibid.* **1997**, 469–470; f) R. T. Stibrany, J. Vasudevan, S. Knapp, J. A. Potenza, T. Emge, H. J. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 3980–3981; g) S. Anderson, H. Anderson, A. Bashall, M. McPartlin, J. K. M. Sanders, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1196–1200; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1096–1099.

[5] M. A. Bobrik, F. A. Walker, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 3383–3390.

[6] J. Vasudevan, R. T. Stibrany, J. Bumby, S. Knapp, J. A. Potenza, T. J. Emge, H. J. Schugar, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11676–11677.

[7] E. E. Bonfanti und D. L. Officer, *Tetrahedron Lett.* **1993**, *34*, 8531–8534.

[8] Kristallstrukturanalyse von  $[\text{Zn(1a)}] \cdot 2\text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{C}_{53}\text{H}_{43}\text{N}_5\text{O}_3\text{Zn}$ ):<sup>[10]</sup> Roter Block, Kristallabmessungen  $0.23 \times 0.3 \times 0.25$  mm<sup>3</sup>, monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 28.063(6)$ ,  $b = 18.737(4)$ ,  $c = 19.028(4)$  Å,  $\beta = 118.65(3)$ °,  $V = 8780(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.305$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.610$  mm<sup>-1</sup>,  $T = 293(2)$  K; Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å),  $\omega$ -Scan; 4191 gemessene Reflexe, davon 4083 unabhängig,  $R(\text{int}) = 0.0277$ . Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung mit voller Matrix gegen  $F^2$  nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate (alle Atome außer H anisotrop) mit dem Programm SHELLXL-97:<sup>[11]</sup>  $R = 0.0626$ ,  $wR^2 = 0.1736$  für 1942 Reflexe mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ , GOF = 0.962. Max./min. Restelektronendichte 0.948/–0.282 e Å<sup>-3</sup>. Keine Absorptionskorrektur.

[9] Kristallstrukturanalyse von  $[\text{Zn(1b)}] \cdot \text{C}_{14}\text{H}_{10}$  ( $\text{C}_{65}\text{H}_{43}\text{N}_5\text{Zn}$ ):<sup>[10]</sup> Roter Block, Kristallabmessungen 0.23 × 0.14 × 0.12 mm<sup>3</sup>, monoklin, Raumgruppe  $C2/c$ ,  $a = 25.410(5)$ ,  $b = 13.114(4)$ ,  $c = 28.920(6)$  Å,  $\beta = 107.54(4)$ °,  $V = 9189(4)$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.378$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.698$  mm<sup>-1</sup>,  $T = 293(2)$  K; Enraf-Nonius-CAD4-Diffraktometer; Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung ( $\lambda = 0.71073$  Å),  $\omega$ -Scan; 5761 gemessene Reflexe, davon 5607 unabhängig,  $R(\text{int}) = 0.2001$ . Strukturlösung mit Direkten Methoden, Verfeinerung mit voller Matrix gegen  $F^2$  nach dem Verfahren der kleinsten Fehlerquadrate (alle Atome außer H anisotrop) mit dem Programm SHELLXL-97:<sup>[11]</sup>  $R = 0.0643$ ,  $wR^2 = 0.1459$  für 1218 Reflexe mit  $F_o > 4\sigma(F_o)$ , GOF = 0.867. Max./min. Restelektronendichte 0.323/–0.618 e Å<sup>-3</sup>. Keine Absorptionskorrektur.

[10] Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-100641“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Telefax: Int. + 1223/336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

[11] G. M. Sheldrick, SHELLXL-97, Universität Göttingen, **1997**.

## Definierte oberflächengebundene Rutheniumkomplexe mit molekularem Stickstoff\*\*

Hans Miessner\* und Klaus Richter

Rutheniumverbindungen gelten als aussichtsreich für die Entwicklung neuer Katalysatoren zur Ammoniaksynthese, und es sind in jüngster Zeit einige Arbeiten erschienen, in denen über die Adsorption und die Aktivierung von Stickstoff an Rutheniumkatalysatoren berichtet wird.<sup>[1]</sup> Die Wechselwirkung von molekularem Stickstoff mit Übergangsmetall-

[\*] Dr. H. Miessner, Prof. Dr. K. Richter  
Gesellschaft zur Förderung der Naturwissenschaftlich-Technischen Forschung in Berlin-Adlershof e. V.  
Rudower Chaussee 5, Geb. 2.6, D-12489 Berlin  
Telefax: Int. + 30/6392 4831  
E-mail: I.U.T@t-online.de

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

haltigen Trägerkatalysatoren ist normalerweise schwach. IR-spektroskopisch konnte die Adsorption von  $N_2$  an Rutheniumkatalysatoren nur bei tiefen Temperaturen (123 K)<sup>[2]</sup> oder an auf bestimmten Trägern ( $Al_2O_3$ ,  $MgO$ )<sup>[3]</sup> vorhandenen Rutheniumzentren nachgewiesen werden. In Abhängigkeit vom Träger, von Promotoren und der Vorbehandlung liegen die  $N_2$ -Valenzschwingungsbanden in einem breiten Bereich zwischen 2214 und 1910  $cm^{-1}$ .

Es gibt auch einige wenige Arbeiten, in denen über die Bildung von Distickstoffmetallkomplexen in Zeolithen berichtet wird. So wurden Distickstoffkomplexe mit  $Cu^+$ -Ionen in Mordenit<sup>[4]</sup> und in ZSM-5<sup>[5]</sup> nachgewiesen. Wir haben kürzlich über die Bildung von definierten oberflächengebundenen Rhodiumkomplexen in desaluminiertem Y-Zeolith (DAY) berichtet,<sup>[6]</sup> die im Stickstoffstrom bis zu 523 K stabil sind. Die Verbindungen wurden als Bis(distickstoff) rhodiumkomplex  $[Rh^I(N_2)_2]^+$  und als gemischter Carbonyldistickstoff-rhodiumkomplex  $[Rh^I(CO)N_2]^+$  identifiziert und befinden sich wahrscheinlich auf Kationenplätzen des Zeoliths. In der vorliegenden Arbeit zeigen wir, daß auch im Zeolith vorhandene Rutheniumzentren mit molekularem Stickstoff definierte oberflächengebundene Verbindungen bilden, deren Chemie im Vergleich mit den Rhodiumkomplexen wesentlich vielfältiger erscheint.

Abbildung 1 zeigt die nach dem Einwirken eines  $N_2/Ar$ -Gemisches bei 523 K auf einen DAY-Zeolith-gebundenen

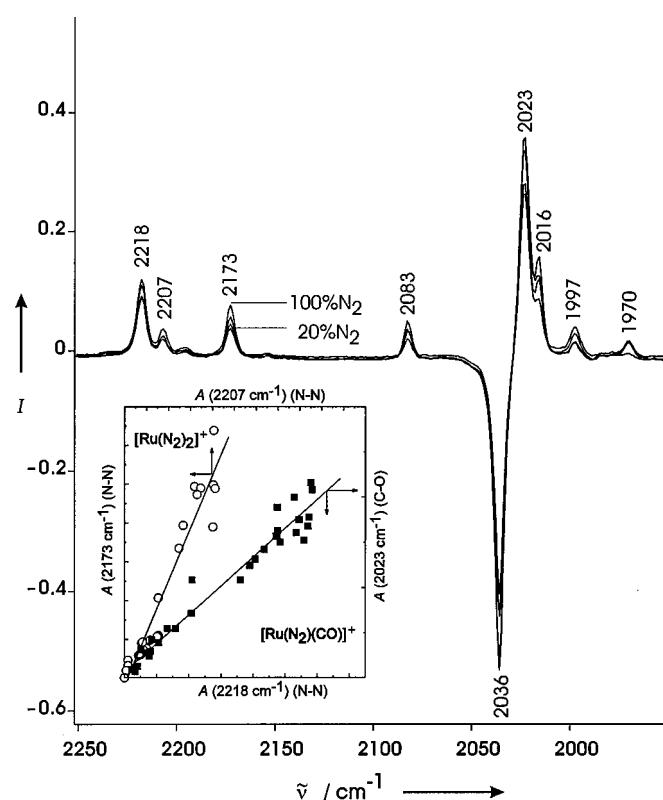


Abb. 1. Ausschnitte aus den IR-Differenzspektren (CO- und  $N_2$ -Schwingungsbereich), die nach dem Einwirken von  $N_2/Ar$  bei 523 K auf den DAY-gebundenen Monocarbonylrutheniumkomplex aufgenommen wurden. Die eingefügte Grafik zeigt die Korrelation zwischen den integrierten Intensitäten der  $N_2$ -Schwingungen bei 2207 und 2173  $cm^{-1}$  ( $R^2 = 0.934, N = 25$ ) sowie der  $N_2$ -Schwingung bei 2218 und der CO-Schwingung bei 2023  $cm^{-1}$  ( $R^2 = 0.957, N = 30$ ).  $N$  = Anzahl der Meßwerte,  $R^2$  = Quadrat des Korrelationskoeffizienten,  $A$  = integrierte Intensität.

Monocarbonylrutheniumkomplex erhaltenen IR-Differenzspektren. Der Komplex wurde ähnlich wie der reaktive Monocarbonylrhodiumkomplex in Rh/DAY<sup>[6]</sup> durch partielles Decarbonylieren eines auf dem DAY-Zeolith vorhandenen Dicarbonylrutheniumkomplexes erhalten. Die Monocarbonylverbindung mit der CO-Bande bei 2036  $cm^{-1}$  wird durch andere oberflächengebundene Carbonylkomplexe ersetzt, wobei die Banden bei 2083 und 2016  $cm^{-1}$  dem Dicarbonylrutheniumreaktanten zugeordnet werden können. Gleichzeitig treten deutliche IR-Banden im  $N_2$ -Schwingungsbereich bei 2218, 2207 und 2173  $cm^{-1}$  auf.

Eine Analyse der integrierten Bandenintensitäten aus mehreren Versuchen zwischen 423 und 523 K und 100–500 kPa  $N_2$ -Partialdruck ergab eine Korrelation zwischen den Banden bei 2218 und 2023  $cm^{-1}$  einerseits sowie zwischen denen bei 2207 und 2173  $cm^{-1}$  andererseits (siehe Abb. 1). In Analogie zu den mit dem Rh/DAY-System<sup>[6]</sup> erhaltenen Ergebnissen ordnen wir das erste Bandenpaar einem Carbonyldistickstoffrutheniumkomplex und das zweite Bandenpaar einem Bis(distickstoff)rutheniumkomplex zu. Die Zusammensetzung und die Struktur der Distickstoffkomplexe wurden ähnlich wie beim Rh/DAY-System<sup>[6]</sup> anhand von IR-Spektren, die in Gegenwart von  $^{13}CO$  und  $^{15}N_2$  aufgenommen wurden, sowie durch Kraftfeldrechnungen verifiziert. Die Bildung der Distickstoffkomplexe ist reversibel; in Gegenwart von Wasserstoff und im reinen Argonstrom bei 523 K entsteht wieder der Monocarbonylcomplex.

Ebenso wie bei den reinen Carbonylkomplexen auf Rh/DAY weisen die Carbonyl- und Distickstoffbanden der Distickstoffrutheniumkomplexe kleinere Wellenzahlen auf als die entsprechenden Banden der Rhodiumverbindungen. Dies weist auf stärkere Bindungen zwischen dem Rutheniumzentrum und den Liganden hin, die eine Folge von stärkeren  $\pi$ -Rückbindungen sind, und auch auf eine stärkere Aktivierung des Stickstoffmoleküls.

Anders als bei den Distickstoffrhodiumkomplexen verändern sich die IR-Spektren bei den Distickstoffrutheniumkomplexen bei tieferen Temperaturen signifikant. Unterhalb von 400 K sind Banden bei 2257, 2239, 2231 und 2205  $cm^{-1}$  vorhanden, deren Intensität auf Kosten der Banden bei 2218, 2207 und 2173  $cm^{-1}$  wächst. Die Bande bei 2257  $cm^{-1}$  korreliert mit einer neuen Carbonylbande bei 2039  $cm^{-1}$ , und Untersuchungen mit  $^{13}CO$  und  $^{15}N_2$  bestätigten die Bildung einer weiteren Monocarbonyldistickstoffverbindung. Offensichtlich ändert sich in Abhängigkeit von der Temperatur die Struktur des Komplexes, z.B. durch unterschiedliche Bindungen an das Zeolithgerüst.

Es gibt noch einen weiteren, wesentlichen Unterschied zum rhodiumhaltigen System, der ebenfalls mit der höheren Stabilität der Ruthenium-Stickstoff-Bindung in Zusammenhang gebracht werden kann. Die Distickstoffrhodiumkomplexe sind sehr empfindlich gegenüber CO-Spuren im Gasstrom und wandeln sich irreversibel in die stabilen Dicarbonylrhodiumverbindungen um.<sup>[6]</sup> Dagegen reagieren die Distickstoffrutheniumkomplexe mit CO in der Gasphase unterhalb von 350 K unter Bildung einer weiteren stabilen Distickstoffverbindung mit einer intensiven  $N_2$ -Schwingungsbande bei 2231  $cm^{-1}$ . Abbildung 2 zeigt Ausschnitte der IR-Spektren im  $N_2$ - und CO-Schwingungsbereich. Neben einer

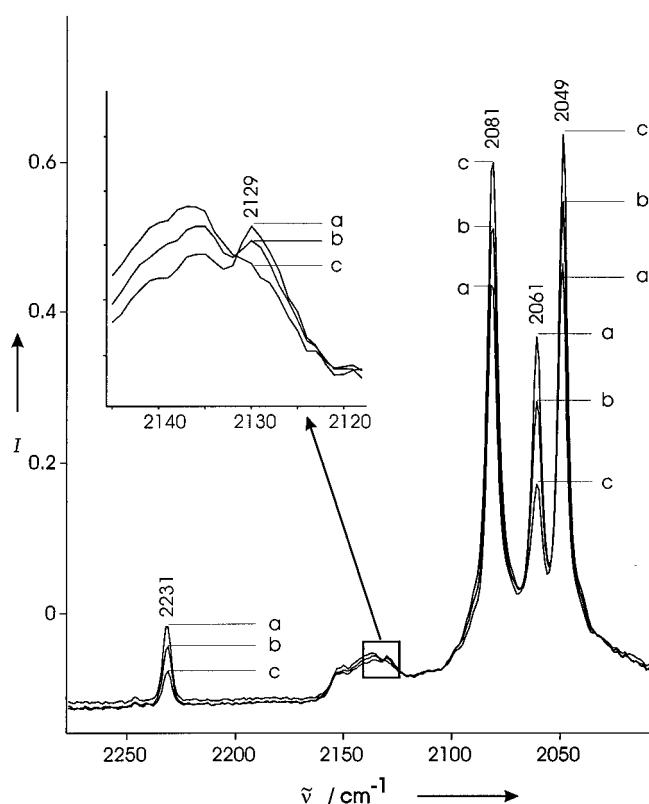


Abb. 2. IR-Spektren im CO- und N<sub>2</sub>-Schwingungsbereich in Gegenwart von CO im Gasstrom (5 % CO/Ar:N<sub>2</sub> = 1:1) bei 323 K (a), 343 K (b) und 363 K (c).

breiten Bande bei ca. 2130 cm<sup>-1</sup> von physisorbiertem CO und Carbonylbanden bei 2152, 2081 und 2049 cm<sup>-1</sup>, die einem Tricarbonylrutheniumkomplex zugeordnet werden können, ist eine intensive Bande bei 2061 und eine schwache Bande bei 2129 cm<sup>-1</sup> vorhanden, deren Intensitäten sich zusammen mit der N<sub>2</sub>-Bande bei 2231 cm<sup>-1</sup> ändern und die wir einem *trans*-Dicarbonyldistickstoffrutheniumkomplex zuordnen. Ein Liganden austausch mit <sup>15</sup>N<sub>2</sub> und <sup>13</sup>CO bestätigte die Richtigkeit dieser Zuordnung.

Tabelle 1. N-N- und C-O-Schwingungsfrequenzen der Distickstoffrutheniumkomplexe des Ru/DAY-Systems.

Spezies	T [K]	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] (N <sub>2</sub> )	$\tilde{\nu}$ [cm <sup>-1</sup> ] (CO)
[Ru <sup>II</sup> (N <sub>2</sub> )(CO)] <sup>2+</sup>	523	2218	2023
[Ru <sup>II</sup> (N <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	523	2207	
		2173	
[Ru <sup>II</sup> (N <sub>2</sub> )(CO)] <sup>2+</sup>	323	2257	2039
[Ru <sup>II</sup> (N <sub>2</sub> )(CO) <sub>2</sub> ] <sup>2+</sup>	323	2231	2129
			2061

Tabelle 1 gibt einen zusammenfassenden Überblick über die auf dem desaluminierten DAY-Zeolith nachgewiesenen Distickstoffrutheniumkomplexe. Soweit bisher bekannt ist, gibt es zwischen molekularem Stickstoff und Rutheniumverbindungen in desaluminierten Zeolithen eine wesentlich umfangreichere Chemie als mit Rhodiumverbindungen. Be-

merkenswert ist vor allem, daß Rutheniumkomplexe molekularen Stickstoff stärker binden als Rhodiumkomplexe. Ob das Stickstoffmolekül dadurch für denkbare Reaktionen aktiviert wird, z. B. für eine Protonierung, die der erste Schritt der Ammoniakbildung sein könnte, müssen künftige Untersuchungen zeigen.

### Experimentelles

Der verwendete Träger DAY (Degussa) ist ein desaluminiertes Y-Zeolith mit einem Si:Al-Verhältnis  $\geq 100:1$ . Die Probe Ru/DAY (1 Gew.-% Ru) wurde durch Imprägnieren des Trägers mit der notwendigen Menge RuCl<sub>3</sub> in Ethanol-Lösung und Trocknen an der Luft bei 353 K hergestellt. Die weitere Vorbehandlung wurde in der IR-Zelle durchgeführt und bestand in einer Carbonylierung in einem CO/Ar-Strom (5 % CO) bei 523 K und einer partiellen Decarbonylierung im H<sub>2</sub>-Strom bei 523 K.

Zur Untersuchung des Einflusses des nach dieser Behandlung noch vorhandenen Restgehalts an Chlor wurde in einem Kontrollversuch Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> als Rutheniumquelle verwendet. Mit den so hergestellten Distickstoffrutheniumkomplexen wurden identische Ergebnisse erhalten.

Die IR-Transmissions-Untersuchungen wurden mit Preßlingen aus reiner Substanz (self supported wafers) in einer speziellen Stahlküvette, mit der In-situ-Messungen bis zu 673 K und 5000 kPa möglich sind, durchgeführt. Ein geringes Totvolumen ermöglicht in Verbindung mit einer geeigneten Gasversorgung und Massendurchflußreglern (MKS) einen schnellen Wechsel der Gaszusammensetzung. Die verwendeten Reinstgase (AGA - Gas GmbH) wurden zusätzlich mit OXYSORB (Messer Griesheim GmbH) gereinigt. Zum Isotopenaustausch wurde <sup>13</sup>CO (99%; Linde AG) und <sup>15</sup>N<sub>2</sub> (98%; Chemotrade) verwendet.

Die IR-Spektren wurden mit einem Perkin-Elmer-Paragon-1000-FTIR-Spektrometer bei einer Auflösung von 2 cm<sup>-1</sup> aufgenommen.

Eingegangen am 1. August 1997 [Z 10765]

**Stichwörter:** Distickstoffkomplexe • Stickstofffixierung • Oberflächenchemie • Ruthenium • Zeolithe

- [1] a) Y. Kadowaki, K. Aika, *J. Catal.* **1996**, *161*, 178–185; b) C. T. Fishel, R. J. Davis, J. M. Garces, *ibid.* **1996**, *163*, 148–157; c) O. Hinrichsen, F. Rosowski, A. Hornung, M. Muhler, G. Ertl, *ibid.* **1997**, *165*, 33–44; d) F. Rosowski, A. Hornung, O. Hinrichsen, D. Herein, M. Muhler, G. Ertl, *Appl. Catal. A* **1997**, *151*, 443–460.
- [2] V. S. Ljutov, Ju. G. Borodko, *Kinet. Katal.* **1971**, *12*, 1566.
- [3] a) J. Kubota, K. Aika, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1544–1545; b) J. Kubota, K. Aika, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11293–11300.
- [4] a) Y. Kuroda, S. Konno, K. Morimoto, Y. Yoshikawa, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 18–20; b) Y. Kuroda, Y. Yoshikawa, S. Konno, H. Hamano, H. Maeda, R. Kumashiro, M. Nagao, *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 10621–10628; c) Y. Kuroda, H. Maeda, Y. Yoshikawa, R. Kumashiro, M. Nagao, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 1312–1316.
- [5] a) G. Spoto, S. Bordiga, G. Ricchiardi, D. Scarano, A. Zecchina, F. Geobaldo, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1995**, *91*, 3285–3290; b) C. Lamberti, S. Bordiga, M. Salvalaggio, G. Spoto, A. Zecchina, F. Geobaldo, G. Vlaic, M. Bellatuccia, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 344–360.
- [6] a) H. Miessner, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 927–928; b) H. Miessner, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11522–11530.