

Offenschalige Polyhydridokomplexe von 3d-Metallionen mit dem $\text{fac-}[\text{RuH}_3(\text{PR}_3)_3]^-$ -Baustein**

Markus Plois, Waldemar Hujo, Stefan Grimme, Christian Schwickert, Eckhard Bill, Bas de Bruin, Rainer Pöttgen und Robert Wolf*

Obwohl das Hydrid-Ion, H^- , den denkbar einfachsten Liganden darstellt,^[1] faszinieren seine Übergangsmetallkomplexe synthetische und theoretische Chemiker gleichermaßen aufgrund ihrer interessanten Strukturen, ungewöhnlichen Reaktivitäten und vielfältigen Bindungssituationen.^[2,3] Übergangsmetallhydride sind zudem an vielen katalytischen Prozessen beteiligt, z.B. bei Hydrierungen, Hydroformylierungen und Isomerisierungsreaktionen.

Der überwiegende Teil der bekannten molekularen Hydridokomplexe weist eine geschlossene Valenzschale auf und ist diamagnetisch. Offenschalige Komplexe sind vergleichsweise selten.^[4] Ihre geringe Stabilität im Vergleich mit geschlossenschaligen Derivaten wurde auf verschiedene Zersetzungsmechanismen zurückgeführt.^[5] Nichtsdestoweniger sind paramagnetische Hydride als katalytische Intermediate von Hydrogenase- und Nitrogenaseenzymen von Bedeutung.^[6] Oligonukleare Hydride sind potentiell in der Lage, organische und anorganische Moleküle in einem kooperierenden Modus unter Beteiligung von zwei oder mehr Metallzentren zu aktivieren.^[7] Jedoch wurde bis heute nur eine kleine Anzahl von paramagnetischen Übergangsmetallclustern mit Hydridoliganden charakterisiert.^[8]

Wir fragten uns, ob das $\text{fac-}[\text{RuH}_3(\text{PR}_3)_3]^-$ -Anion (Abbildung 1 A) ein geeigneter Baustein für unbekannte, paramagnetische Hydridokomplexe mit einer heterometallischen Architektur sein könnte. Das Phenyl-substituierte Anion $\text{fac-}[\text{RuH}_3(\text{PPh}_3)_3]^-$ ist bereits im Kaliumsalz $[\text{K}(\text{[18]Krone-6})\{\text{Ru}(\mu\text{-H})_3(\text{PPh}_3)_3\}]$ charakterisiert worden.^[9] Die Molekülstruktur des $\text{fac-}[\text{RuH}_3(\text{PPh}_3)_3]^-$ -Anions weist eine faciale Trihydridoruthenium-Einheit auf, die in der Lage sein sollte,

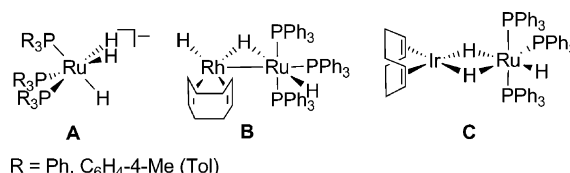


Abbildung 1. Faciale Trihydridoruthenium-Einheit **A** und Umlagerungsprodukte **B** und **C**.

ein zweites Übergangsmetallkation zu koordinieren. Interessanterweise wurde das Anion jedoch bei der Umsetzung mit $[\text{RhCl}(\text{cod})]_2$ ($\text{cod} = 1,5\text{-Cyclooctadien}$) bzw. $[\text{IrCl}(\text{cod})]_2$ nicht in einen stabilen bimetallicen Polyhydridokomplex eingebaut.^[10] Stattdessen wurden die Umlagerungsprodukte **B** und **C** (Abbildung 1) isoliert.

Hier berichten wir über die Synthese und vollständige Charakterisierung der neuen, paramagnetischen Polyhydridokomplexe $[\text{Fe}(\text{acac})\{\text{Ru}(\mu\text{-H})_3(\text{PTol}_3)_3\}]$ (**FeRu**) und $[\text{M}\{\text{Ru}(\mu\text{-H})_3(\text{PTol}_3)_3\}_2]$ (**MRu₂**, $\text{M} = \text{Cr}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$, Schema 1). Der diamagnetische Zinkkomplex $[\text{Zn}\{\text{Ru}(\mu\text{-H})_3(\text{PTol}_3)_3\}_2]$ (**ZnRu₂**) wird zu Vergleichszwecken ebenfalls diskutiert. Die hier beschriebenen Komplexe sind bemerkenswert, da sie 1) seltene Beispiele für heterometallische 3d-Metallhydridokomplexe darstellen, 2) faszinierende Strukturen und spektroskopische Eigenschaften aufweisen und 3) seltene Beispiele für offenschalige Hydridokomplexe mit einer High-Spin-Konfiguration am Metallion sind.

Als Ausgangsverbindung verwendeten wir in dieser Studie das Lithiumsalz $[\text{Li}(\text{thf})_{2.5}\{\text{Ru}(\mu\text{-H})_3(\text{PTol}_3)_3\}]$ (**LiRu**). Die Verwendung von *para*-Tolylresten (Tol) führt im Ver-

[*] Dipl.-Chem. M. Plois, Dipl.-Chem. C. Schwickert, Prof. Dr. R. Pöttgen, Prof. Dr. R. Wolf
Universität Münster
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Corrensstraße 30, 48149 Münster (Deutschland)
Dipl.-Chem. M. Plois, Prof. Dr. R. Wolf
Universität Regensburg, Institut für Anorganische Chemie
93040 Regensburg (Deutschland)
E-Mail: robert.wolf@ur.de

M. Sc. W. Hujo
Universität Münster, Institut für Organische Chemie
Corrensstraße 40, Münster 48149 (Deutschland)
Prof. Dr. S. Grimme
Universität Bonn, Mulliken Center für Theoretische Chemie
Institut für Physikalische und Theoretische Chemie
Beringstraße 4, 53115 Bonn (Deutschland)
Dr. E. Bill
Max-Planck-Institut für Chemische Energiekonversion
Stiftstraße 34–36, 45470 Mülheim an der Ruhr (Deutschland)

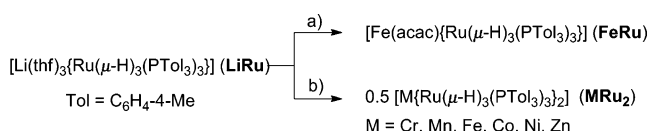
Dr. B. de Bruin
University of Amsterdam (UvA)
Van 't Hoff Institute for Molecular Sciences (HIMS)
Science Park 904, 1098 XH Amsterdam (Niederlande)

[**] Wir danken S. Pelties, M. Eilers-Rethwisch, K. Schäfer, J. Malberg und H. Kruse für experimentelle Unterstützung und hilfreiche Diskussionen. Unser Dank gilt weiterhin S. Demeshko und F. Meyer (Universität Göttingen) für die Aufnahme und Analyse von magnetischen Daten. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für finanzielle Unterstützung im Rahmen des SFB 858 („Synergetische Effekte in der Chemie – Von der Additivität zur Kooperativität“) und Johnson Matthey für eine großzügige Spende von Rutheniumtrichlorid. R.W. dankt Prof. Dr. W. Uhl für seine Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201205209> zu finden.

gleich zu dem oben beschriebenen Phenylderivat zu einer besseren Löslichkeit der Produkte. **LiRu** kann durch die Umsetzung von $[\text{RuCl}_2(\text{PTol}_3)_3]$ mit 3 Äquiv. LiEt_3H in einer Ausbeute von 65 % hergestellt werden. Die faciale Stereochemie des $\text{fac-}[\text{RuH}_3(\text{PTol}_3)_3]^-$ -Anions von **LiRu** wurde mittels ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie sowie einer Einkristallröntgenstrukturanalyse bestätigt (Hintergrundinformationen, Abbildung S1).^[11,12]

Die Reaktion von **LiRu** mit 1 Äquiv. $\text{Fe}(\text{acac})_2$ ergab den zweikernigen Komplex $[\text{Fe}(\text{acac})\{\text{Ru}(\mu\text{-H})_3(\text{PTol}_3)_3\}]$ (**FeRu**) (43 % Ausbeute, Schema 1a).^[12] Die Molekülstruktur des



Schema 1. Synthese der neuen Polyhydridokomplexe **FeRu** und **MRu₂**. Reagentien: a) $\text{Fe}(\text{acac})_2$; b) $\text{Cr}(\text{OAc})_2$, MnCp_2 , $\text{Fe}(\text{acac})_2$, CoI_2 , $\text{Ni}(\text{acac})_2$ und ZnCl_2 (0.5 Äquiv. bezogen auf **LiRu**).

luftempfindlichen, orangefarbenen **FeRu** (Abbildung 2) wurde durch eine Röntgenkristallstrukturanalyse bestimmt.^[11,12] Die Hydridoliganden wurden in der Fourier-Differenzelektronendichtekarte lokalisiert und frei verfeinert. Die kristallographische Verfeinerung wird zudem durch die DFT-Optimierung der Struktur (PBE-D3/def2-TZVP-Niveau)^[12–14] gestützt. Die Molekülstruktur von **FeRu** zeigt ein intaktes $\text{fac-}[\text{RuH}_3(\text{PTol}_3)_3]^-$ -Anion, das über drei verbrückende Hydride symmetrisch an Eisen koordiniert. Das Rutheniumatom zeigt eine verzerrt oktaedrische Geometrie ähnlich der im Lithiumsalz **LiRu**. Ein Acetylacetonato-Ligand (acac) vervollständigt die Koordinationssphäre von Eisen, das hier die Koordinationszahl 5 aufweist.

Reaktionen von 2 Äquiv. **LiRu** mit verschiedenen Übergangsmetallsalzen lieferten die dreikernigen Komplexe $[\text{M}\{\text{Ru}(\mu\text{-H})_3(\text{PTol}_3)_3\}_2]$ (**MRu₂**, $\text{M} = \text{Cr, Mn, Fe, Co, Ni}$ und Zn) in moderaten Ausbeuten (18–41 %, Schema 1b).^[12] Die Produkte sind luftempfindliche, kristalline Feststoffe, die isoliert und vollständig charakterisiert wurden. Die Einkristallstrukturanalysen zeigen isostrukturelle Komplexe mit einem einzigartigen $\text{Ru}(\mu\text{-H})_3\text{M}(\mu\text{-H})_3\text{Ru}$ -Strukturmotiv, das eine lineare Anordnung der drei Metallatome aufweist.^[11,12] Die Struktur des Eisenkomplexes **FeRu₂** ist exemplarisch in Abbildung 2 gezeigt. Die kristallographisch bestimmten Strukturparameter (Tabelle 1) stimmen sehr gut mit den DFT-optimierten Strukturen der Modellkomplexe $[\text{M}\{\text{Ru}(\mu\text{-H})_3(\text{PPh}_3)_3\}_2]$ (**MRu₂'**) überein.^[12–15] Bei letzteren wurden die Methylreste der *para*-Tolyl-Liganden zum Zweck besserer Recheneffizienz weggelassen.^[15] Interessanterweise zeigt das zentrale, sechsfach-koordinierte 3d-Metallion eine trigonal verzerrt-oktaedrische Koordinationsgeometrie mit H-M-H-Winkeln, die stark von den im Oktaeder erwarteten Winkeln von 90° abweichen (Tabelle 1). Die M-H-Bindungen sind durchweg etwa 0.2 Å länger als die Ru-H-Bindungen. Letztere liegen im für andere Ruthenium(II)-hydride beobachteten Bereich.^[16] Die berechneten M-H- und Ru-H-Abstände in den Modellkomplexen **MRu₂'** unterschieden sich um weniger als 0.01 Å vom Mittelwert – mit Ausnahme der Werte für den Chromkomplex **CrRu₂'**, dessen Molekülstruktur bei einzelnen M-H- und Ru-H-Bindungslängen etwas größere Abweichungen vom Mittelwert zeigt (Cr-H 1.88 und 2.00 Å, Ru-H 1.67, 1.71 und 1.72 Å).

Bisher wurden nur wenige homoleptische Polyhydridokomplexe mit 3d-Metallen beschrieben.^[17] Das oktaedrische $[\text{FeH}_6]^{4-}$ -Anion liegt in den Festkörperstrukturen von $[\text{MgX}(\text{thf})_4][\text{FeH}_6]$ ($\text{X} = \text{Cl, Br}$; durch Neutronenbeugung bestimmter Fe-H-Abstand: 1.609(2) Å) und M_2FeH_6 ($\text{M} = \text{Mg, Ca, Sr}$; Fe-H im Bereich 1.53–1.74 Å) vor.^[18] Die Fe-H-Bin-

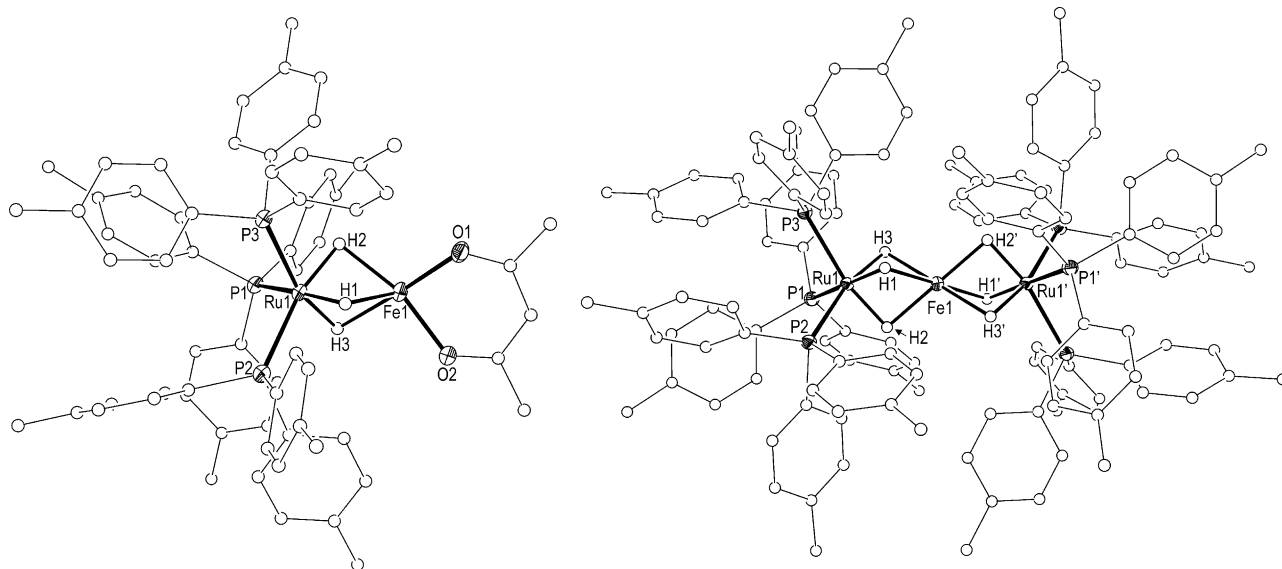


Abbildung 2. Molekülstrukturen von $[\text{Fe}(\text{acac})\{\text{Ru}(\mu\text{-H})_3(\text{PTol}_3)_3\}]$ (**FeRu**, links) und $[\text{Fe}\{\text{Ru}(\mu\text{-H})_3(\text{PTol}_3)_3\}_2]$ (**FeRu₂**, rechts) im Festkörper. Die Wasserstoffatome sind mit Ausnahme von H1–H3 zur besseren Übersicht nicht gezeigt. Die Schwingungsellipsoide sind mit einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 % dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen [Å] für **FeRu**: Ru1-P1 2.3381(5), Ru1-P2 2.3738(4), Ru1-P3 2.3720(4), Fe1-O1 2.0068(12), Fe1-O2 2.0031(12), Ru1-H1 1.66(2), Ru1-H2 1.64(2), Ru1-H3 1.66(2), Fe1-H1 1.96(2), Fe1-H2 1.99(2), Fe1-H3 1.97(2); Ausgewählte Bindungslängen für **FeRu₂** sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Tabelle 1: Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] der Komplexe $[M\{\text{Ru}(\mu\text{-H})_3(\text{PTol}_3)_3\}_2]$ (**MRu₂**, M = Cr–Ni, Zn). Neben den kristallographisch bestimmten Parametern sind in eckigen Klammern die Parameter der DFT-optimierten Strukturen (PBE-D3/def2-TZVP-Niveau) von $[M\{\text{Ru}(\mu\text{-H})_3(\text{PPh}_3)_3\}_2]$ (**MRu₂'**) angegeben.

	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Zn
Ru–H ^[a]	1.65(3) [1.70]	1.70(3) [1.68]	1.67(2) [1.69]	1.68(3) [1.70]	1.68(3) [1.71]	1.80(4) [1.67]
Ru–P ^[a]	2.3383(5) [2.33]	2.3372(6) [2.34]	2.3466(5) [2.34]	2.3377(9) [2.34]	2.3359(6) [2.32]	2.3382(10) [2.34]
M–H ^[a]	1.99(3) [1.92]	2.03(3) [1.95]	1.93(2) [1.88]	1.83(3) [1.82]	1.75(3) [1.82]	2.09(4) [1.95]
Ru–M	2.55069(16) [2.53]	2.5389(6) ^[a] [2.52]	2.50129(17) [2.46]	2.4523(3) [2.43]	2.42172(18) [2.45]	2.42472(10) ^[a] [2.43]
H–M–H	68.0 ^[b] [71.1], 111.7 ^[c] [108.9]	70.5 ^[d] [70.5], 109.4 ^[e] [109.5]	70.6 ^[b] [72.8], 109.4 ^[c] [107.1]	72.3 ^[b] [74.7], 107.5 ^[c] [105.2]	73.9 ^[b] [74.3], 106.1 ^[c] [105.7]	77.0 ^[d] [72.7], 102.1 ^[e] [107.3]

[a] Durchschnittswert für alle Bindungen. [b] Mittelwert H1–M1–H2, H1–M1–H3, H2–M1–H3. [c] Mittelwert H1–M1–H2', H1–M1–H3', H2–M1–H3'.

[d] Mittelwert H1–M1–H2', H1–M1–H2'', H3–M2–H3'. [e] Mittelwert H1–M1–H2, H1–M1–H2'', H3–M2–H3'''.

dungen in diesen Verbindungen sind annähernd 0.2 Å kürzer als die röntgenographisch bestimmten Fe–H–Bindungen von **FeRu** und **FeRu₂** (Abbildung 2 und Tabelle 1). Die Struktur des kürzlich publizierten fünfkernigen Manganclusters $[\{\text{Cp}'\text{Mn}\}_4\{\text{MnH}_6\}]$ ($\text{Cp}' = 1,2,4\text{-(Me}_3\text{C)}_3\text{C}_3\text{H}_2$) weist ein oktaedrisches $[\text{MnH}_6]^{4-}$ -Anion auf. Der Mn–H-Abstand beträgt im Durchschnitt 1.57(3) Å.^[19] Der dreikernige Nickelkomplex $\text{K}_2[\text{LNi}(\mu\text{-H})_2\text{Ni}(\mu\text{-H})_2\text{NiL}]$ (L ist ein sterisch anspruchsvoller Diketiminatoligand) besitzt eine planare Ni_3H_4 -Einheit mit relativ kurzen Ni–H-Bindungen von 1.47(3) und 1.62(3) Å (vergleiche den durchschnittlichen Ni–H-Abstand von 1.75(3) Å in **NiRu₂**).^[20] Des Weiteren wurde jüngst die Stabilisierung eines $[\text{SiH}_6]^{2-}$ -Anions durch zwei Triphosphanylboratruthenium-Fragmente im Komplex $[(\text{PhBP}^{\text{Ph}})_3\text{Ru}]_2(\mu\text{-}\eta^3\text{:}\eta^3\text{-SiH}_6)$ beobachtet.^[21]

Der bedeutendste Strukturunterschied innerhalb der dreikernigen Komplexe **MRu₂** wird bei den Ru–M-Abständen beobachtet, die von 2.55069(16) Å (M = Cr) bis auf 2.42472(10) Å (M = Zn) monoton abnehmen. Obwohl diese Ru–M-Abstände im für kovalente Metall–Metall-Bindungen erwarteten Bereich liegen, zeigen unsere DFT-Rechnungen keine direkte elektronische Wechselwirkung zwischen Ruthenium und dem 3d-Metallion (siehe unten).

Die Komplexe **MRu₂** (M = Cr–Ni) besitzen hohe effektive magnetische Momente (Evans-Methode, $[\text{D}_8]\text{THF}$ -Lösungen) von 4.6(1) μ_{B} (**CrRu₂**), 5.9(1) μ_{B} (**MnRu₂**), 5.6(1) μ_{B} (**FeRu₂**), 4.5(1) μ_{B} (**CoRu₂**) und 3.2(1) μ_{B} pro Formeleinheit (**NiRu₂**). Die magnetischen Suszeptibilitäten polykristalliner Proben von **MnRu₂**, **FeRu₂**, **CoRu₂** und **NiRu₂** wurden in einem Temperaturbereich von 3–305 K in einem externen Magnetfeld von 10^4 G bestimmt. Diese Daten bestätigen zusätzlich, dass die Komplexe die High-Spin-Konfiguration bevorzugen.^[12] Mit Ausnahme des Chrom- und des Mangankomplexes sind die bei 295 K beobachteten effektiven magnetischen Momente größer als die erwarteten Spin-only-Werte μ_{so} für zweiwertige 3d-Metallionen im High-Spin-Zustand von $\mu_{\text{so}} = 4.90 \mu_{\text{B}}$ (Cr^{II} , $S = 2$), 5.92 μ_{B} (Mn^{II} , $S = 5/2$), 4.90 μ_{B} (Fe^{II} , $S = 2$), 3.87 μ_{B} (Co^{II} , $S = 3/2$) und 2.82 μ_{B} (Ni^{II} , $S = 1$). Das effektive magnetische Moment der zweikernigen Verbindung **FeRu** (5.2(1) μ_{B} , $[\text{D}_8]\text{THF}$ -Lösung) ist ebenfalls größer als der erwartete Spin-only-Wert für ein High-Spin-Eisen(II)-ion (4.90 μ_{B}). Die beobachteten Abweichungen der experimentellen Momente von den Spin-only-Werten können möglicherweise auf die Spin-Bahn-Kopplung zurückgeführt werden, worauf auch die EPR-Messungen am Komplex **CoRu₂** hindeuten.

Die EPR-Spektren von **MnRu₂** und **CoRu₂** in gefrorenen THF-Lösungen (Abbildung 3) stimmen mit dem Vorliegen eines High-Spin-Zustands von $S = 5/2$ für **MnRu₂** und $S = 3/2$ für **CoRu₂** überein. Die Analyse des Spektrums des Mangankomplexes ergibt effektive g -Werte nahe 6 und 2. Dieser Befund ist typisch für das erwartete $S = 5/2$ -Multiplett, das als Grundzustand ein Kramers-Doublett mit $|m_s = \pm 1/2\rangle$ aufweist und eine große axiale Nullfeldaufspaltung ($D \gg h\nu$,

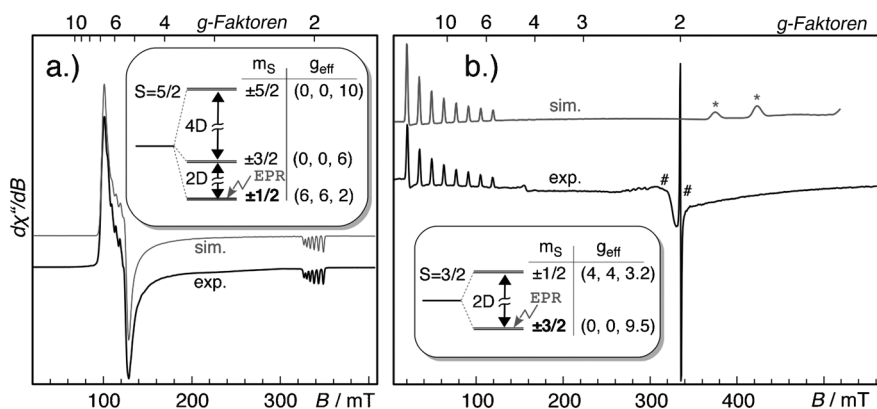


Abbildung 3. Experimentelles und simuliertes EPR-Spektrum von a) $[\text{Mn}\{\text{Ru}(\mu\text{-H})_3(\text{PTol}_3)_3\}_2]$ (**MnRu₂**) in THF bei 10 K (Mikrowellenfrequenz 9.47330 GHz, Mikrowellenleistung 0.20 mW, Modulationsamplitude 8 G) und b) $[\text{Co}\{\text{Ru}(\mu\text{-H})_3(\text{PTol}_3)_3\}_2]$ (**CoRu₂**) in THF bei 20 K (Mikrowellenfrequenz 9.37774 GHz, Mikrowellenleistung 20.0 mW, Modulationsamplitude 10 G). Sterne * markieren Artefakte, die durch Abschneideeffekte hervorgerufen werden. Doppelkreuze # markieren Signale von geringfügigen Verunreinigungen im EPR-Resonator (nicht in der Probe; < 5 % der gesamten experimentellen Signalintensität). Die Einschübe zeigen schematisch die erwartete Nullfeldaufspaltung und Multiplettsstruktur für das Spin-Sextett von **MnRu₂** sowie das Spin-Quartett von **CoRu₂**. Die effektiven g -Werte, g_{eff} , für die Kramers-Dubletts wurden nicht für die Simulationen verwendet, sind jedoch von den im Text beschriebenen Spin-Hamilton-Parametern abgeleitet; Die Werte für die x - und y -Richtung für **CoRu₂** sind lediglich abgeschätzt, da die experimentellen Resonanzen hierfür nicht bestimmt werden konnten.

$E/D = 0$) zeigt. Die experimentellen Spektren zeigen eine gut aufgelöste Hyperfeinaufspaltung aufgrund von Wechselwirkungen mit dem ^{55}Mn -Kern (Tabelle S2). Die durch Simulation des Spektrums erhaltenen elektronischen g -Werte liegen sehr nah am Wert für ein freies Elektron ($g = 2.003$), was auf einen Bahn-Singulett-Grundzustand ohne Bahnmoment erster Ordnung schließen lässt.^[22] Messungen an einer pulverförmigen Probe ergaben nahezu gleiche Befunde (Abbildung S2). Das EPR-Spektrum von **CoRu₂** zeigt hingegen nur acht Hyperfein-Absorptionen (^{59}Co , $I = 7/2$), die einem einzigen, zu niedrigem Feld verschobenen effektiven g -Wert von $g^{\text{eff}}_{\parallel} \approx 9.5$ zugeordnet werden (wohingegen die Absorptionen um $g = 2$ auf Verunreinigungen im Probenkopf zurückzuführen sind). Die entsprechenden Resonanzen für g^{eff}_{\perp} werden bis zu einem Feld von 600 mT nicht beobachtet. Die große g -Anisotropie weist darauf hin, dass in diesem für den $S = 3/2$ -Spinzustand von Co^{II} ungewöhnlichen Fall aufgrund einer starken negativen axialen Nullfeldaufspaltung ($D < 0$, $E/D \approx 0$) das $|m_s = \pm 3/2\rangle$ -Doublett als Grundzustand vorliegt. Dieser Zustand ist wegen der extremen g -Anisotropie nur schwach EPR-aktiv; dennoch wurde die thermische Population des energetisch angehobenen $|m_s = \pm 1/2\rangle$ -Doubletts bis zu 40 K nicht beobachtet (was eine Randbedingung für die Abschätzung von D darstellt). Die Simulation des Spektrums ergab dementsprechend recht anisotrope g -Werte ($g_z = 3.18$, Tabelle S2) und eine hohe negative Nullfeldaufspaltung (geschätzt: $D = -90 \text{ cm}^{-1}$, $E/D = 0.03$). Dies lässt auf einen starken Einfluss der Spin-Bahn-Kopplung in dem $3d^7$ -Ion schließen. Vergleichbare Spektren und Parameter wurden für axiale $S = 3/2$ -Systeme bisher kaum beobachtet.^[23]

Die ^1H -NMR-Spektren von **FeRu** und **MRu₂** ($M = \text{Cr-Ni}$) sind aufgrund des Paramagnetismus der Verbindungen nur wenig informativ. Die ^1H -NMR- und ^{31}P -NMR-Daten des diamagnetischen Zinkkomplexes $[\text{Zn}\{\text{Ru}(\mu\text{-H})_3(\text{PTol}_3)_3\}_2]$ (**ZnRu₂**) sind jedoch mit der Festkörperstruktur konsistent. Im ^1H -NMR-Spektrum in $[\text{D}_8]\text{THF}$ ist für die Hydridoliganden ein charakteristisches, zu hohem Feld verschobenes Multipllett bei -9.86 ppm zu beobachten. Das ^{31}P -NMR-Spektrum weist aufgrund der P-H-Kopplung ein komplexes Multipllett für die Phosphanliganden bei -53.3 ppm auf. Die chemische Verschiebung dieses ^{31}P -NMR-Signals ist ähnlich zu der Verschiebung im Lithiumsalz $[\text{Li}(\text{thf})_{2.5}\{\text{Ru}(\mu\text{-H})_3(\text{PTol}_3)_3\}]$ (**LiRu**, -52.7 ppm). Die Komplexe **MRu₂** ($M = \text{Cr-Ni}$) zeigen schwache elektronische Absorptionen im nahen UV und im sichtbaren Bereich, die d-d-Übergängen zugeordnet werden können. Die Absorptionen zeigen eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums von Eisen über Cobalt zu Nickel (**FeRu₂**: $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$, **CoRu₂**: $\lambda_{\text{max}} = 507 \text{ nm}$, **NiRu₂**: $\lambda_{\text{max}} = 602 \text{ nm}$). Die Absorptionen von **CrRu₂**, **MnRu₂** und **ZnRu₂** liegen im UV-Bereich und sind teilweise von den Absorptionen des Lösungsmittels (THF) überlagert.

Die Komplexe **FeRu** und **MRu₂** zeigen sehr ähnliche IR-Spektren im Festkörper und in THF-Lösung. Die Spektren weisen jeweils eine mittelstarke bis starke Absorption im Bereich $1600\text{--}1777 \text{ cm}^{-1}$ auf, die wir der Ru-H-Streckschwingung zuordnen.^[12] Die DFT-Rechnungen an den Methyl-substituierten Modellverbindungen $[\text{M}\{\text{Ru}(\mu\text{-H})_3(\text{PMe}_3)_3\}_2]$ (**MRu₂'**) unter die Verwendung harmonischer

Näherungen ergaben Ru-H-Absorptionen im Bereich $1520\text{--}1747 \text{ cm}^{-1}$ (Tabelle S9 und Abbildung S6).^[12] Des Weiteren sagen die DFT-Rechnungen M-H-Streckschwingungsbanden bei $869\text{--}1055 \text{ cm}^{-1}$ voraus. In den experimentellen Spektren liegen die entsprechenden Absorptionen somit im Fingerprint-Bereich und sind aufgrund von Überlagerungen mit anderen Banden schwer zu identifizieren. THF-Lösungen von **LiRu**, **MnRu**, **FeRu** und **CoRu** zeigen die gleiche geringe elektrische Leitfähigkeit wie reines THF. Dies weist darauf hin, dass die Komplexe in THF-Lösungen nicht dissoziieren.^[12]

DFT-Rechnungen (PBE-D3/def2-TZVP) an den Modellkomplexen $[\text{M}\{\text{Ru}(\mu\text{-H})_3(\text{PPh}_3)_3\}_2]$ (**MRu₂'**, $M = \text{Cr-Ni, Zn}$), bei denen die *para*-Tolyl-Substituenten durch Phenylgruppen ersetzt wurden, stützen die strukturellen Befunde und geben einen tieferen Einblick in die Bindungsverhältnisse und die relativen Energien der Spinzustände.^[12–15] Aktuelle Studien stellen die Bedeutung von intramolekularen London-Dispersionswechselwirkungen in großen Molekülen heraus.^[24] In Übereinstimmung mit den magnetischen Messungen zeigen die DFT-Rechnungen die Bevorzugung der High-Spin-Konfiguration in den Modellverbindungen **MRu₂'** (Tabelle 2, Eintrag 5). Der größte Energieunterschied ΔE

Tabelle 2: Ausgewählte Wiberg-Bindungsindizes (WBI) und Low-Spin/High-Spin-Energieunterschiede ΔE in kcal mol^{-1} der Komplexe **MRu₂'**.

M	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Zn
Ru-M	> 0.03	> 0.03	0.08	> 0.03	0.12	> 0.03
Ru-H	0.60	0.35	0.47	0.55	0.55	0.80
M-H	0.04	0.33	0.16	0.06	0.09	> 0.03
Ru-P	0.95	0.85	0.88	0.92	0.89	0.92
ΔE	25	35	25	6	14	–
S^{a}	2	5/2	2	3/2	1	0

[a] Summe über alle Elektronenspins.

zwischen dem Low-Spin- und dem High-Spin-Zustand ergab sich für Mangankomplex **MnRu₂'** ($\Delta E = +35 \text{ kcal mol}^{-1}$), wohingegen ΔE für den Cobaltkomplex **CoRu₂'** ($\Delta E = +6 \text{ kcal mol}^{-1}$) am geringsten ist.^[25] Obwohl das H^- -Ion als terminaler Ligand ein typischer Starkfeld-Ligand ist, bewirken die verbrückenden Hydridoliganden in **FeRu** und **MRu₂'** offenbar eine deutliche schwächere Ligandenfeldaufspaltung, sodass hier die High-Spin-Konfiguration bevorzugt wird.

Die Spindichtekarten für die dreikernigen Komplexe **MRu₂'** zeigen, dass die ungepaarten Elektronen der High-Spin-Komplexe hauptsächlich am zentralen $3d$ -Metallatom lokalisiert sind (Tabelle S5 und Abbildung S4). In den Verbindungen **FeRu₂'** und **CoRu₂'** verteilt sich zudem ein geringerer Teil der Spindichte über die Rutheniumatome. Dies deutet darauf hin, dass die Rutheniumatome in diesen Komplexen einen partiellen Ru^{III} -Charakter haben. Die elektronische Struktur wird somit vermutlich am besten durch die Überlagerung der Resonanzkonfigurationen $\text{Ru}^{\text{II}}\text{-M}^{\text{I}}\text{-Ru}^{\text{II}}$ und $\text{Ru}^{\text{III}}\text{-M}^0\text{-Ru}^{\text{III}}$ beschrieben, wobei erstere überwiegt.

Die Analyse der Wiberg-Bindungsindizes (WBI) gibt weiteren Einblick in die Bindungssituation in den Komplexen **MRu₂'**.^[26] Die WBI für die Ru-H-Bindungen ($0.5\text{--}0.8$, Ta-

belle 2) zeigen, dass diese Bindungen einen signifikanten kovalenten Bindungscharakter aufweisen. Die WBI der M-H-Bindungen betragen 0.03–0.33 (Tabelle 2). Diese geringen WBI legen einen verminderten kovalenten Charakter der M-H-Bindungen nahe.^[27] Sehr kleine WBI von 0.03–0.12 wurden für die Ru-M-Wechselwirkungen in **MRu₂** erhalten, sodass offenbar keine bedeutsamen Metall-Metall-Bindungen vorliegen. Auch die Inspektion der lokalisierten Molekülorbitale lieferte keine Hinweise auf Metall-Metall-Bindungen (Abbildung S5).

Eine einzigartige Serie von paramagnetischen Polyhydriden [Fe(acac){Ru(μ-H)₃(PTol₃)₃}] (**FeRu**) und [M{Ru(μ-H)₃(PTol₃)₃}₂] (**MRu₂**, M = Cr–Ni, Zn) wurde hergestellt und strukturell charakterisiert. Die Strukturen dieser Komplexe weisen intakte fac-[Ru(μ-H)₃(PTol₃)₃][–]-Anionen auf, die über drei verbrückende Hydridoliganden symmetrisch an 3d-Metall-Kationen koordinieren. Aufgrund der Koordination von zwei fac-[Ru(μ-H)₃(PTol₃)₃][–]-Einheiten resultiert in den dreikernigen Komplexen **MRu₂** eine beispiellose, trigonal antiprismatische Anordnung von sechs Hydridoliganden um das zentrale Metallion (M = Cr–Ni, Zn). Die hohen magnetischen Momente der paramagnetischen Komplexe **FeRu** und **CrRu₂**–**NiRu₂** weisen auf die High-Spin-Konfiguration des 3d-Metallions hin. Obwohl offenschalige Polyhydridokomplexe immer noch selten sind, zeigen unsere Ergebnisse, dass solche Spezies stabiler sein können als bisher vermutet.^[8] Das Reaktionsverhalten der neuen Komplexe **FeRu** und **MRu₂** ist in Anbetracht der reichhaltigen Chemie geschlossenschaliger Polyhydridokomplexe von Ruthenium^[7] ein weiterer interessanter Aspekt, der gegenwärtig in unseren Laboren untersucht wird.

Eingegangen am 3. Juli 2012,

veränderte Fassung am 1. Oktober 2012

Online veröffentlicht am 3. Dezember 2012

Stichwörter: Eisen · EPR-Spektroskopie · Hydride · Offenschalige Komplexe · Ruthenium

- [1] F. Maseras, A. Lledos, E. Clot, O. Eisenstein, *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 601–636.
- [2] a) A. Dedieu, *Transition Metal Hydrides*, Wiley-VCH, Weinheim, **1992**; b) R. Poli, M. Peruzzini, *Recent Advances in Hydride Chemistry*, Elsevier, Amsterdam, **2001**, S. 557.
- [3] a) F. Gloaguen, T. B. Rauchfuss, *Chem. Soc. Rev.* **2009**, *38*, 100–108; b) R. H. Morris, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, *252*, 2381–2394; c) P. L. Holland, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 905–914; d) S. Gailard, J.-L. Renaud, *ChemSusChem* **2008**, *1*, 505–509; e) A. J. Hoskin, D. W. Stephan, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, *233*, 107–129; f) S. Sabo-Etienne, B. Chaudret, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178*, 381–407; g) Z. Y. Lin, M. B. Hall, *Coord. Chem. Rev.* **1994**, *135*, 845–879; h) G. G. Hlatky, R. H. Crabtree, *Coord. Chem. Rev.* **1985**, *65*, 1–48.
- [4] Aktuelle Beispiele: a) N. L. Wieder, M. Gallagher, P. J. Carroll, D. H. Berry, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4107–4109; b) Y. Yu, A. R. Sadique, J. M. Smith, T. R. Dugan, R. E. Cowley, W. W. Brennessel, C. J. Flaschenriem, E. Bill, T. R. Cundari, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6624–6638; c) M. Baya, J. Houghton, J.-C. Daran, R. Poli, L. Male, A. Albinati, M. Gutman, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5347–5359; d) V. V. Saraev, P. B. Kraikovskii, D. A. Matveev, S. N. Zelinskii, K. Lammertsma, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2314–2320; e) F. C. Liu, J. F. Chen, S. C. Chen, K. Y. Chen, G. H. Lee, S. M. Peng, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 291–300; f) E. J. Daida, J. C. Peters, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 7474–7485.
- [5] a) M. Baya, J. Houghton, J.-C. Daran, R. Poli, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 433–436; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 429–432; b) B. Pleune, D. Morales, R. Meunier-Prest, P. Richard, E. Collange, J. C. Fetting, R. Poli, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2209–2225; c) K. T. Smith, C. Roemming, M. Tilset, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8681–8689; d) O. B. Ryan, M. Tilset, V. D. Parker, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 2618–2626.
- [6] a) A. Jablonskytė, J. A. Wright, S. A. Fairhurst, J. N. T. Peck, S. K. Ibrahim, V. S. Oganessian, C. J. Pickett, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 18606–18609; b) J. Harmer, C. Finazzo, R. Piskorski, S. Ebner, E. C. Duin, M. Goenrich, R. K. Thauer, M. Reiher, A. Schweiger, D. Hinderberger, B. Jaun, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10907–10920; c) P. E. M. Siegbahn, J. W. Tye, M. B. Hall, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4414–4435; d) R. Y. Igarashi, M. Laryukhin, P. C. Dos Santos, H.-I. Lee, D. R. Dean, L. C. Seefeldt, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 6231–6241; e) R. Mejia-Rodriguez, D. Chong, J. H. Reibenspies, M. P. Soriaga, M. Y. Darensbourg, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 12004–12014; f) S. Foerster, M. Stein, M. Brecht, H. Ogata, Y. Higuchi, W. Lubitz, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 83–93.
- [7] a) H. Suzuki, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1009–1023; b) G. Lavigne, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 5894–5896; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 5794–5796.
- [8] a) R. M. Hiney, A. B. Chaplin, J. Harmer, J. C. Green, A. S. Weller, *Dalton Trans.* **2010**, 39, 1726–1733; b) S. K. Brayshaw, A. Harrison, J. S. McIndoe, F. Marken, P. R. Raithby, J. E. Warren, A. S. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 1793–1804; c) J. D. Jewson, L. M. Liable-Sands, G. P. A. Yap, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Organometallics* **1999**, *18*, 300–305; d) M. E. Smith, R. A. Andersen, *Organometallics* **1996**, *15*, 2680–2682; e) R. A. Heintz, T. F. Koetzle, R. L. Ostrander, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, P. Wu, *Nature* **1995**, *378*, 359–362; f) R. A. Heintz, R. L. Ostrander, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 11387–11396; g) J. L. Kersten, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, C. P. Casey, R. A. Widenhoefer, C. Hop, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1364–1366; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1341–1343; h) R. A. Heintz, B. S. Haggerty, H. Wan, A. L. Rheingold, K. H. Theopold, *Angew. Chem.* **1992**, *104*, 1100–1102; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1992**, *31*, 1077–1079.
- [9] a) A. S. C. Chan, H.-S. Shieh, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1985**, 1379–1380; b) R. Wilczynski, W. A. Fordyce, J. Halpern, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, *105*, 2066–2068.
- [10] a) D. Alvarez, E. G. Lundquist, J. W. Ziller, W. J. Evans, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 8392–8398; b) J. T. Poulton, K. Folting, K. G. Caulton, *Organometallics* **1992**, *11*, 1364–1372.
- [11] CCDC 888716 (**LiRu**), 888717 (**FeRu**), 888718 (**CrRu₂**), 888719 (**MnRu₂**), 888720 (**FeRu₂**), 888721 (**CoRu₂**), 888722 (**NiRu₂**) und 888723 (**ZnRu₂**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [12] Siehe Hintergrundinformationen.
- [13] a) *Turbomole version 5.9*, R. Ahlrichs, **2008**; b) F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [14] a) S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, *27*, 1787; b) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104; c) J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865.
- [15] Die optimierte Struktur von [Zn{Ru(μ-H)₃(PTol₃)₃}₂] (**ZnRu₂**) ist der optimierten Struktur von [Zn{Ru(μ-H)₃(PPh₃)₃}₂]

- (**ZnRu**)₂) sehr ähnlich, was zeigt, dass die *para*-Methyl-Substituenten nur einen geringen strukturellen Einfluss haben.
- [16] L. Brammer, W. T. Klooster, F. R. Lemke, *Organometallics* **1996**, *15*, 1721–1727.
- [17] Verwandte, homoleptische 4d- und 5d-Metall-Hydridokomplexe: a) S. K. Brayshaw, J. C. Green, R. Edge, E. J. L. McInnes, P. R. Raithby, J. E. Warren, A. S. Weller, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 7990–7994; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 7844–7848; b) X. Li, J. Baldamus, M. Nishiura, O. Tardif, Z. Hou, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 8364–8368; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, *45*, 8184–8188; c) J. P.-K. Lau, W.-T. Wong, *Dalton Trans.* **2005**, 2579–2587; d) F. Bachechi, *J. Organomet. Chem.* **1994**, *474*, 191–197; e) F. Bachechi, C. Bianchini, A. Meli, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *213*, 269; f) A. P. Ginsberg, S. C. Abrahams, P. Marsh, K. Ataka, C. R. Sprinkle, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 1321–1323; g) K. Knox, A. P. Ginsberg, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 555–558; h) S. C. Abrahams, A. P. Ginsberg, K. Knox, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 558–567.
- [18] a) R. Bau, M. Y. Chiang, D. M. Ho, S. G. Gibbins, T. J. Emge, T. F. Koetzle, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 2823–2829; b) J. Huot, S. Boilya, E. Akibab, R. Schulz, *J. Alloys Compd.* **1998**, *280*, 306–309; c) B. Huang, F. Bonhomme, P. Selvam, K. Yvon, P. Fischer, *J. Less-Common. Met.* **1991**, *171*, 301.
- [19] M. Maekawa, M. Römelt, C. G. Daniliuc, P. G. Jones, P. S. White, F. Neese, M. D. Walter, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 2972–2979.
- [20] S. Pfirrmann, C. Limberg, C. Herwig, C. Knispel, B. Braun, E. Bill, R. Stösser, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 13684–13691.
- [21] M. C. Lipke, T. D. Tilley, *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 11277–11283; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 11115–11121.
- [22] Der axiale Parameter *D* der Nullfeldaufspaltung konnte aufgrund der geringen Rhombizität, $E/D \approx 0$, nicht ermittelt werden. Nur das $|m_s = \pm 1/2\rangle$ -Kramers-Dublett ist EPR-aktiv.
- [23] R. E. Cowley, N. A. Eckert, S. Vaddadi, T. M. Figg, T. R. Cundari, P. L. Holland, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9796–9811.
- [24] a) S. Grimme, J.-P. Djukic, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2619–2628; b) S. Grimme, J.-P. Djukic, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 2911–2919.
- [25] Die Low-Spin-Zustände zeigen Spin-Kontamination (siehe Tabelle S8), die die Energie des Low-Spin-Zustandes und die Energiedifferenz ΔE künstlich reduziert. DFT-GGA-Funktionale unterschätzen den Energieunterschied systematisch. Der Fehler aufgrund der Spinkontamination verkleinert daher den Energieunterschied ΔE zusätzlich; siehe die Hintergrundinformationen für Details.
- [26] K. B. Wiberg, *Tetrahedron* **1968**, *24*, 1083–1096.
- [27] Für den Mangankomplex **MnRu**₂ erhielten wir für die Mn-H-Bindungen einen vergleichsweise großen WBI von 0.33. Mit anderen Dichtefunktionalen wurde sogar ein noch größerer WBI erhalten (siehe Tabelle 2 und Hintergrundinformationen).