

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Fachgebiet Molekulare Katalyse

# **Ruthenium katalysierte Umvinylierung**

Jennifer Ziriakus

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Chemie der Technischen Universität München zur Erlangung des akademischen Grades eines

## **Doktors der Naturwissenschaften**

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. K. Köhler

Prüfer der Dissertation:

1. Prüfer Univ.-Prof. Dr. F. E. Kühn

2. Prüfer Univ.-Prof. Dr.-Ing. K. -O. Hinrichsen

Die Dissertation wurde am 07.05.2012 bei der Technischen Universität München eingereicht und durch die Fakultät für Chemie am 11.06.2012 angenommen.

Die vorliegende Doktorarbeit wurde im Zeitraum von August 2009 bis Mai 2012 am Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Universität München unter der Anleitung von Professor Dr. Fritz E. Kühn angefertigt.

Diese Arbeit wurde durch ein Promotionsstipendium der Wacker Chemie AG und durch das NanoCat Elitenetzwerk Bayern finanziell unterstützt.



## Danksagung

An dieser Stelle danke ich Professor Dr. F. E. Kühn für die Bereitstellung von Labor und Mitteln, die gute Betreuung und die wertvolle Hilfestellung bei der Anfertigung meiner Doktorarbeit.

Der WACKER Chemie AG danke ich für die finanzielle Unterstützung und die interessante Themenstellung des Projektes. Ein besonderer Dank gilt hierbei Herrn Dr. Stohrer, Herrn Dr. Marr, Herrn Dr. Gigler und Frau Dr. Leute für die fachliche Begleitung meiner Doktorarbeit.

Dr. Markus Drees danke ich für die Durchführung aller in dieser Arbeit aufgeführten DFT-Rechnungen.

Bei Prof. Mink und Dr. Jin Zhao bedanke ich mich herzlichst für die Forschungsk Kooperationen und die Forschungsaufenthalte an der Hungarian Academy of Science, Budapest bzw. der National University of Singapore.

Ein besonders großer Dank geht an meine Betreuerin Frau Dr. Bechlars, die mich immer unterstützt und motiviert hat.

Ich danke meinen Laborkollegen und –kolleginnen Christina Müller, Simone Hauser, Sophie Putzien, Philipp Altmann und Stefan Huber für die sehr gute Stimmung im und außerhalb des Labors sowie für ihre stete Hilfsbereitschaft.

Ein ganz besonders großer Dank geht an meinen Freund Ingo Wolf und meine Familie, auf deren uneingeschränkte Unterstützung ich mich immer verlassen konnte.

## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Abkürzungsverzeichnis</b> .....	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Einleitung</b> .....	<b>3</b>
<b>3</b>	<b>Kenntnisstand</b> .....	<b>5</b>
3.1	Umvinylierung .....	5
3.1.1	Katalytisches System .....	5
3.1.2	Reaktionsmechanismus .....	6
3.2	Ruthenium-Carbonyl-Carboxylat Komplexe .....	9
3.2.1	Synthese und Derivate .....	10
3.2.2	Monomere und Trimere Vertreter .....	13
3.2.3	Anwendung .....	15
3.2.4	Infrarotspektroskopie .....	20
<b>4</b>	<b>Theoretischer Teil</b> .....	<b>24</b>
4.1	Zielsetzung .....	24
4.2	Vorarbeiten .....	25
4.3	Isolierung von Ruthenium-Carbonyl-Carboxylaten aus dem aktiven Katalysatorsumpf <b>E</b> .....	26
4.3.1	Isolierung des mononuklearen Natrium-Salzes <b>21</b> .....	28
4.3.2	Isolierung des polymeren Valerat-verbrückten Komplexes <b>3</b> .....	30
4.3.3	Isolierung des trinuklearen $\mu^3$ -Oxo-Komplexes .....	32
4.4	Synthese und Charakterisierung der aktiven Katalysator-Spezies .....	33
4.5	Synthese und Eigenschaften von Referenzverbindungen .....	37
4.5.1	Polynukleare Ruthenium(I)-Carbonyl-Carboxylate .....	37
4.5.2	Dinukleare Ruthenium(I)-Carbonyl-Carboxylate .....	39
4.5.3	Mononukleare Ruthenium(II)-Carbonyl-Carboxylate .....	48

4.5.4	Trinukleare Ruthenium(II)-Carbonyl-Carboxylate .....	57
4.5.5	Tetranukleare Ruthenium(I)-Carbonyl-Carboxylate .....	59
4.5.6	Übersicht: IR- und <sup>13</sup> C-NMR Daten der Ruthenium-Carbonyl-Carboxylate .....	62
4.6	Entstehung von Carbonyl Komplexen unter Umvinylierungsbedingungen .....	63
4.7	Katalytisches Verhalten von Ruthenium-Carbonyl-Carboxylaten .....	66
4.8	Mechanistische Studien .....	69
4.9	Perspektiven zur Immobilisierung .....	83
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung</b> .....	<b>85</b>
<b>6</b>	<b>Ausblick</b> .....	<b>89</b>
<b>7</b>	<b>Experimenteller Teil</b> .....	<b>90</b>
7.1	Arbeitstechniken .....	90
7.2	Synthesen der mononuklearen Komplexe .....	92
7.2.1	Acetato-O-acetato-O,O-dicarbonyl-(tris(1,1-dimethylethyl)phosphan)ruthenium(II) [Ru(CO) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> ( <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> P)] ( <b>15</b> ) ...	92
7.2.2	Diacetato-O-dicarbonyldi(4-(1,1-dimethylethyl)pyridin)-N-ruthenium(II) [Ru(CO) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> (4- <sup>t</sup> Bupy) <sub>2</sub> ] ( <b>16</b> ) .....	93
7.2.3	Aquatricarbonyldi(trifluoracetato)-O-ruthenium(II) [Ru(CO) <sub>3</sub> (CF <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> (OH <sub>2</sub> )] ( <b>17</b> ) .....	94
7.2.4	Tricarbonyl(trifluoracetato)-O-propionato-O,O-ruthenium(II) [Ru(CO) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COO)(CF <sub>3</sub> COO)] ( <b>18</b> ) .....	95
7.2.5	Tricarbonylpropionato-O-propionato-O,O-ruthenium(II) [Ru(CO) <sub>3</sub> (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COO) <sub>2</sub> ] ( <b>19</b> ) .....	96
7.2.6	Diaquadicarbonyldi(trifluoracetato)-O-ruthenium(II)/ Aquadicarbonyl(tetrahydrofuran)di(trifluoracetato)-O-ruthenium(II) [Ru(CO) <sub>2</sub> (CF <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> (OH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ]/[Ru(CO) <sub>2</sub> (CF <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> (OH <sub>2</sub> )(thf)] ( <b>20</b> ) .....	97
7.2.7	Natrium-diacetato-O-tricarbonylpropionato-O-ruthenat(II) [Ru(CO) <sub>3</sub> (RCOO) <sub>3</sub> ]Na ( <b>21</b> ) .....	98

7.2.8 Natrium-( <sup>13</sup> C-tricarbonyl)tripropionato- <i>O</i> -ruthenat(II) [Ru( <sup>13</sup> CO) <sub>3</sub> (RCOO) <sub>3</sub> ]Na ( <b>22</b> ) .....	99
7.3 Synthesen der dinuklearen Komplexe .....	100
7.3.1 Allgemeine Synthesevorschrift für [Ru(CO) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO)(L)] <sub>2</sub> .....	100
Diacetato- <i>O, O'</i> -diacetonitriltetracarboxyldiruthenium(I) [Ru(CO) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO)(CH <sub>3</sub> CN)] <sub>2</sub> ( <b>5</b> ) .....	100
Diacetato- <i>O, O'</i> -tetracarboxyldi(pyridin)- <i>N</i> -diruthenium(I) [Ru(CO) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO)(py)] <sub>2</sub> ( <b>6</b> ) .....	101
Diacetato- <i>O, O'</i> -dibenzonitril- <i>N</i> -tetracarboxyldiruthenium(I) [Ru(CO) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO)(C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CN)] <sub>2</sub> ( <b>7</b> ) .....	102
Diacetato- <i>O, O'</i> -tetracarboxyldi(4-tertbutylpyridin)- <i>N</i> -diruthenium(I) [Ru(CO) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> COO)(4- <sup>t</sup> Bupy)] <sub>2</sub> ( <b>8</b> ) .....	102
7.3.2 Diacetato- <i>O, O'</i> -tetracarboxyldi(dimethylsulfoxid)- <i>S</i> -diruthenium(I) [Ru(CO) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COO)(dmsO)] <sub>2</sub> ( <b>9</b> ) .....	103
7.3.3 Tetracarboxyldi(trimethylacetato)- <i>O, O'</i> -di(trimethylessigsäure)- <i>O</i> - diruthenium(I) [Ru(CO) <sub>2</sub> ((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOO)((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOOH)] <sub>2</sub> ( <b>10</b> ) .....	103
7.3.4 Tetracarboxyldipropionato- <i>O, O'</i> -di(tri-tertbutylphosphin)diruthenium(I) [Ru(CO) <sub>2</sub> (CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COO)( <sup>t</sup> Bu <sub>3</sub> P)] <sub>2</sub> ( <b>11</b> ) .....	104
7.3.5 Hexacarboxyldi(trifluoracetato)- <i>O, O'</i> -diruthenium(I) [Ru(CO) <sub>3</sub> (CF <sub>3</sub> COO)] <sub>2</sub> ( <b>12</b> ) .....	105
7.3.6 Tetracarboxyldi(pyridin)di(trimethylacetato)- <i>O, O'</i> -diruthenium(I) [Ru(CO) <sub>2</sub> ((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOO)(py)] <sub>2</sub> .....	106
7.4 Synthese des trinuklearen Komplexes .....	108
Hexacarboxyl- $\mu^3$ -Hydroxotetra(trimethylacetato)- <i>O, O'</i> -trimethylacetato- <i>O</i> - triruthenium(II) [Ru <sub>3</sub> (CO) <sub>6</sub> ((CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> CCOO) <sub>5</sub> (OH)] ( <b>23</b> ) .....	108
7.5 Synthese des tetranuklearen Komplexes .....	109
$\eta^2$ -Dibenzoloktacarboxyldi(trifluoracetato)- <i>O, O'</i> -tetraruthenium(I) [Ru <sub>2</sub> (CO) <sub>4</sub> (CF <sub>3</sub> COO) <sub>2</sub> (C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> )] <sub>2</sub> ( <b>24</b> ) .....	109
7.6 Synthesen der polymeren Komplexe .....	110

7.6.1	Allgemeine Synthesevorschrift für $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{RCOO})_2]_n$ .....	110
	Diacetato- <i>O,O'</i> -tetracarbonyl-diruthenium(I)polymer $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2]_n$ ( <b>1</b> )	110
	Dipropionato- <i>O,O'</i> -tetracarbonyl-diruthenium(I)polymer $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2]_n$ ( <b>2</b> ).....	110
	Divalerato- <i>O,O'</i> -tetracarbonyl-diruthenium(I)polymer $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COO})_2]_n$ ( <b>3</b> ).....	111
	Dilaurato- <i>O,O'</i> -tetracarbonyl-diruthenium(I)polymer $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO})_2]_n$ ( <b>4</b> ).....	112
7.6.2	Dicarbonyldichlororuthenium(II)polymer $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$ ( <b>14</b> ).....	112
7.7	1-Buten-1-ol Acetat ( <b>25</b> ).....	113
7.8	Durchführung der Katalysereaktionen .....	114
7.8.1	Umvinylierung von Valeriansäure mit Vinylacetat.....	114
7.8.2	Umvinylierung von Propionsäure mit Isopropenylacetat.....	115
7.8.3	Umvinylierung von Propionsäure mit Vinylacetat und Vinylpivalat.....	116
7.8.4	Umvinylierung von Propionsäure mit <i>cis/trans</i> -Butenylacetat.....	117
<b>8</b>	<b>Röntgenstrukturanhang</b> .....	119
<b>9</b>	<b>Register der Komplexverbindungen</b> .....	148
<b>10</b>	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	151

## 1 Abkürzungsverzeichnis

Å	Angstrom
AcO	Acetat
AcOH	Essigsäure
<sup>t</sup> Bu	<i>tert</i> -Butyl
CI	Chemische Ionisation
$\delta$	Chemische Verschiebung
d	Dublett
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMSO	Dimethylsulfoxid
Et	Ethyl
et al.	et alii (und andere)
FAB	Fast Atom Bombardement
<i>fac</i>	facial
GC	Gaschromatografie
GZ	Grundzustand
h	Stunde
Hz	Hertz
IR	Infrarot
<i>J</i>	Kopplungskonstante
kcal	Kilokalorie
L	Lösungsmittel
LA	Laurinsäure
m	Multiplett
M	Molare Masse
[M]	Massenpeak
Me	Methyl
MHz	Megahertz
min	Minute
ml	Milliliter
mol	Mol
MS	Massenspektrometrie

---

NMR	Nuclear Magnetic Resonance
Ph	Phenyl
PTFE	Polytetrafluorethylen
ppm	parts per million
py	Pyridin
q	Quartett
quin	Quintett
R	Organischer Rest
s	Singulett
t	Triplett
THF	Tetrahydrofuran
ÜZ	Übergangszustand
VAM	Vinylacetat Monomer
VL	Vinylaurat

## 2 Einleitung<sup>[1]</sup>

Kunststoffe sind heute aus keinem Bereich des täglichen Lebens, der Wirtschaft und Technik mehr wegzudenken. Die Weltproduktion an Kunststoffen erreichte 2010 eine Menge von 265 Millionen Tonnen, wovon über 20 Millionen auf Deutschland entfielen.<sup>[2]</sup> Die Ansprüche an diese Materialien stiegen in den letzten Jahren mit unserem Lebensstandard und dem Fortschritt der Technik enorm an. Um diesen Anforderungen gerecht zu werden, ist die Kunststoffindustrie gezwungen immer wieder neue Innovationen zu entwickeln.

Naturfasern wie Wolle, Seide und Baumwolle wurden schon seit vielen Jahrtausenden verwendet, und beherrschten bis ins 19. Jahrhundert die technische Anwendung. Der erste, mit technischen Mitteln hergestellte Kunststoff wurde im Jahre 1851 von *C. N. Goodyear* präsentiert. Er hatte den weißen Milchsaft des Kautschukbaumes mit Schwefel versetzt und einen elastischen Gummi erhalten. Erst Anfang des 20. Jahrhunderts gelang es neue Werkstoffe mit vergleichbaren Eigenschaften aus einfachen organischen Rohstoffen herzustellen. Ein großer Sprung vorwärts erfolgte, als im Jahre 1950 durch die Erdölchemie Grundchemikalien wie Ethen und Propen leichter und preiswerter zugänglich wurden. Der größte Verdienst bei der Aufklärung über den Aufbau der Kunststoffe gilt dem deutschen Chemiker *H. Staudinger*. Seit 1922 vertrat er die These, dass Polymere aus Makromolekülen aufgebaut sind und erhielt 1953 für seine Arbeiten den Nobelpreis für Chemie. Nach der Herstellung der ersten Kunststoffe begann in der ersten Hälfte des 20. Jahrhunderts eine umfangreiche Massenproduktion. Ab 1950 wurden dann zahlreiche technische Polymere für Spezialanwendungen entwickelt. Im Jahre 1963 erhielten der deutsche Chemiker *K. Ziegler* und der italienische Chemiker *G. Natta* den Nobelpreis für Chemie. Die beiden hatten Katalysatoren entwickelt (Ziegler-Natta-Katalysatoren), die Polymerisationen bei niedrigem Druck einleiten. Dies ermöglicht beispielsweise die Herstellung von Niederdruck-Polyethen. In den siebziger und achtziger Jahren begann die Produktion und Weiterentwicklung vieler Hochleistungskunststoffe, wie Polysulfone, Polyaryletherketone, flüssigkristalliner und elektrisch leitfähiger Polymere. Diese leiteten ein völlig neues Kapitel in der Geschichte der Kunststoffe ein. Die Eigenschaften von Kunststoffen lassen sich durch Veränderung des chemischen Aufbaus, das Beimischen von

verschiedenen Additiven und das Anwenden unterschiedlicher Verarbeitungsbedingungen in weiten Grenzen verändern. Ein interessantes Beispiel hierfür bietet die Herstellung großvolumiger Co- und Terpolymere aus den monomeren Vinylestern, wobei sich durch Einbringen relativ geringer Mengen spezifischer Vinylester (z. B. hochverzweigte, hydrophobe oder funktionalisierte) die Eigenschaften der Polymere stark modifizieren lassen. So lassen sich spezifische Anforderungsprofile an daraus herstellbare Produkte, wie beispielsweise Dispersionspulver für die Bauindustrie, erfüllen. Der industriell bei Weitem bedeutendste Vinylester ist Vinylacetat, der aus Essigsäure durch Gasphasenoxidation von Ethylen gewonnen wird. Alle anderen Vinylester werden industriell bei hohen Temperaturen durch Vinylierung der Carbonsäure mit Acetylen gewonnen. Daher sind alternative Verfahren als Zugang zu Vinylestern von besonderem Interesse, insbesondere die Umvinylierung von Carbonsäuren auf Basis von Vinylacetat.

## 3 Kenntnisstand

### 3.1 Umvinylierung

Die Umvinylierung von Carbonsäuren (Schema 1) ist eine literaturbekannte Reaktion, welche häufig in der Herstellung von Vinylestern Anwendung findet.



**Schema 1:** Gleichgewichtsreaktion der Umvinylierung.

Als Vinyl donor dient hierbei meist ein einfacher niedermolekularer Vinylester wie Vinylacetat. Als Vinylakzeptor kann fast jede Art von Carbonsäure eingesetzt werden. Um die Reaktion zu katalysieren, ist ein Übergangsmetall erforderlich, wobei Ruthenium großes Potenzial für die industrielle Anwendung zeigt. Ein großer Vorteil der Umvinylierung ist die prinzipielle Anwendbarkeit auf unterschiedlichste Carbonsäuren, wie niedermolekulare, hochmolekulare, funktionalisierte oder multiple. Alternative Vinylierungsverfahren, wie z. B. die Zink-Carboxylat katalysierte Addition an Acetylen, sind in ihrer Anwendungsbreite deutlich eingeschränkt. Ebenso vorteilhaft ist die Verwendung des leicht transportablen und insbesondere im Vergleich zu Acetylen einfach handhabbaren Vinyl donors Vinylacetat. Zudem kann die bei der Reaktion entstehende Essigsäure anderen Verwendungen zugeführt oder zum ursprünglichen Donor Vinylacetat verarbeitet werden. Die Umvinylierung stellt eine interessante Alternative zu bestehenden Acetylenverfahren für Vinylester dar und eröffnet den Weg zur Synthese bisher nur schwer oder gar nicht zugänglichen Sonderestern.

#### 3.1.1 Katalytisches System

Die Umvinylierung kann durch verschiedene Komplex-bildende Übergangsmetallverbindungen katalysiert werden. Klassische Verfahren, die gelegentlich auch heute noch Verwendung finden, basieren zumeist auf Quecksilber(II)-Salzen in stark saurem Medium bei homogener Reaktionsführung.<sup>[3]</sup> Verständlicherweise ist dieses

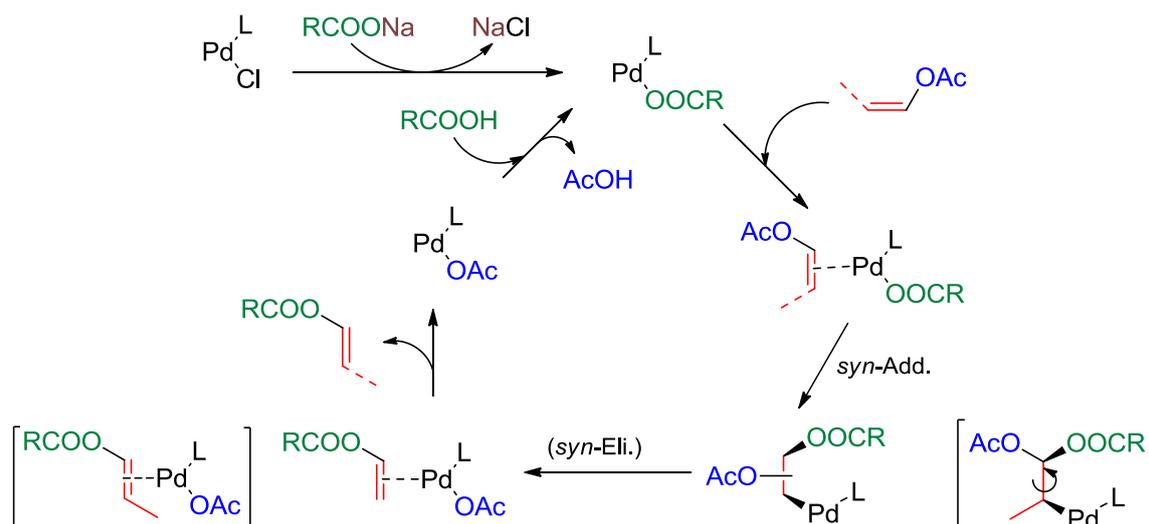
Katalysatorsystem alleine schon aufgrund seiner Toxizität und Flüchtigkeit für eine großindustrielle Anwendung nicht mehr zeitgemäß. Das Gleiche gilt für die gelegentlich erwähnte Katalyse durch Kadmiumverbindungen. In der zweiten Hälfte des letzten Jahrhunderts wurden durch Edelmetallsalze, anfangs vornehmlich Palladiumverbindungen, katalysierte Vinylübertragungen für die Umvinylierung von Carbonsäuren<sup>[4]</sup> und auch andere Vinylierungen, z. B. von Alkoholen zu Vinylethern,<sup>[5]</sup> beschrieben. Die Entwicklung der Palladiumkatalyse verfolgte zwei Hauptrichtungen. Zum einen die Immobilisierung des Katalysators vorzugsweise auf Aktivkohle,<sup>[6]</sup> seltener auf anderen Trägern<sup>[7]</sup> und zum anderen die Verbesserung der Lebensdauer bzw. Wiederverwendbarkeit homogener Palladiumkatalysatoren.<sup>[8]</sup> Über die Verwendung von anderen Edelmetallen als Umvinylierungskatalysatoren wurde frühzeitig spekuliert, so wurden bereits 1969 Verbindungen von Hg, Pd, Pt, Ir, Rh, Ru und Os generisch als Katalysatoren beansprucht, wobei lediglich für Pd/C, Pd-Cu/C Pd-Cu-Fe/SiO<sub>2</sub> und Hg/C Beispiele ausgeführt sind.<sup>[9]</sup> *Sabel et al.* beschrieben erstmals 1960 die erfolgreiche Nutzung weiterer Edelmetalle in der Umvinylierung, dabei wurde für Pt(II) und Rh(III) katalytische Aktivität experimentell belegt.<sup>[10]</sup> Mehrere Arbeiten zur Ruthenium katalysierten Addition von Carbonsäuren an Alkine können als Vorarbeiten zur Ruthenium Katalyse in der Umvinylierung betrachtet werden. *R. E. Murray* beschreibt in einer erstmals 1989 offengelegten Patentfamilie die Umvinylierung mittels Rutheniumverbindungen in homogener Phase.<sup>[11]</sup> In den folgenden Jahren kam es zu weiteren Veröffentlichungen zur Optimierung der Reaktionsbedingungen.<sup>[12]</sup>

### 3.1.2 Reaktionsmechanismus

Erste mechanistische Untersuchungen wurden an der Quecksilber(II) katalysierten Umvinylierung durchgeführt. *Adelman* schloss, dass hier entgegen der säure- oder basenkatalysierten Umesterung nur die Vinylgruppe vom Vinyl donor und nicht der Vinyloxyrest übertragen wird.<sup>[3]</sup> Er vermutete, dass eine Dissoziation des Vinylesters in Säure und Acetylen der Bildung eines Ethylen-Mercuronium-Ions vorgelagert sei und letzteres als Vinylierungsmittel agiert. Diese Hypothese wurde durch nachfolgende Studien mit isotope markierten Edukten entkräftet und ein Additions/Dissoziations-Mechanismus vorgeschlagen.

Für die Palladium(II) katalysierte Umvinylierung wurden von *Sabel et al.* mechanistische Untersuchungen vorgenommen. Durch Isotopenmarkierung (z. B.  $^{18}\text{O}$ -Essigsäure) konnte hier die Übertragung der Vinylgruppe eindeutig nachgewiesen werden. Weiterhin wurde festgestellt, dass bei Einsatz von Palladiumchlorid die Gegenwart von Alkalimetallcarboxylaten die Reaktion beschleunigt. Dies kann dadurch erklärt werden, dass die Anwesenheit eines Carboxylates einen Ligandenaustausch von Chlorid gegen Carboxylat zur katalytisch aktiven Palladium-Carboxylatspezies erleichtert.<sup>[10]</sup>

Stereochemische Untersuchungen der Palladium(II)-Katalyse mit *cis*- und *trans*-Propenylacetat als Alkenyldonor zeigen, unter Einbeziehung von Konkurrenzexperimenten, eine Inversion der Konfiguration am übertragenen Vinylrest (hier Propenylrest). Dies spricht für eine *syn*-Carboxypalladierung der Vinylgruppe im Vinylndonor, gefolgt von einer *syn*-Eliminierung, entweder derselben Carboxylgruppe (= Rückreaktion unter Retention) oder der Carboxylgruppe des Vinylndonors (= Umvinylierung unter *cis/trans*-Inversion), im letzten Fall nach Rotation um die zentrale Bindung (Schema 2).



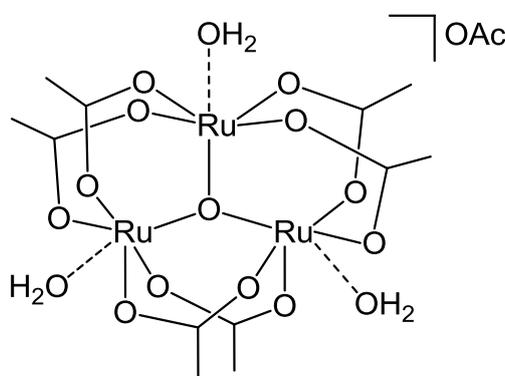
**Schema 2:** Postulierter Mechanismus der Palladium(II) katalysierten Umvinylierung

(L = Ligandensphäre aus drei Koordinationsstellen).<sup>[10]</sup>

Die Umvinylierung mit Isopropenylacetat als Alkenyldonor führt bei geringen Umsätzen zu den Isopropenylestern, weshalb bezüglich der Regioselektivität der Carboxypalladierung in Ergänzung zu Schema 2 angenommen werden kann, dass

bevorzugt geminale Dicarboxy-Organopalladium-Spezies als Intermediate auftreten. Eine solche Zwischenstufe ist unten rechts in Schema 2 abgebildet. Weiterhin kann davon ausgegangen werden, dass alle Reaktionsschritte reversibel sind.

Die in der Literatur zur homogenen Ruthenium katalysierten Umvinylierung benannten Rutheniumverbindungen zeichnen sich durch ihre hohe thermische Stabilität und geringe Flüchtigkeit aus. Im Gegensatz zu homogenen Palladiumkatalysatoren, die je nach Bedingungen zumeist schon um 100 °C oder gar darunter metallisches Palladium abscheiden, wurde für die Rutheniumkatalyse nicht von metallischen Abscheidungen berichtet. Bisher liegen für die Rutheniumkatalyse keine der Palladiumkatalyse vergleichbaren mechanistischen Studien vor. Der Patentschrift EP0351603 B1 zufolge ist die Auswahl von Rutheniumverbindungen als Umvinylierungskatalysatoren nicht sonderlich eingeschränkt.<sup>[11]</sup> Selbige Patentschrift bezeichnet „Ru(CO)<sub>2</sub>RCO<sub>2</sub>“ als mutmaßlich zentrales Intermediat in der Ausbildung einer aktiven Katalysatorspezies oder gar als aktive Katalysatorspezies selbst. Auch wird angeführt, dass an sich wenig reaktive Katalysatorvorstufen (z. B. RuCl<sub>3</sub>) durch Zusätze aktiviert werden können. Für Rutheniumchlorid selbst wird Natriumacetat als Aktivierungsmittel benannt. Die katalytisch aktive Spezies ist unbekannt und kann aus unterschiedlichen Rutheniumverbindungen gebildet werden. Es wird angeführt, dass aus RuCl<sub>3</sub> und AcONa *in situ* der trinukleare Komplex [Ru<sub>3</sub>O(AcO)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]OAc (Abbildung 1) gebildet wird, wobei dieser vermutlich über das Ruthenium-Carbonyl-Carboxylat [Ru(CO)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>COO]<sub>n</sub> letztlich die aktive Spezies bildet.



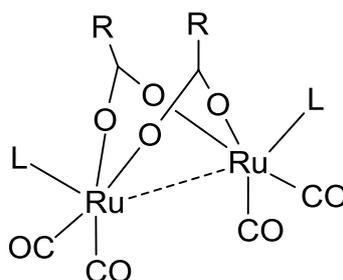
**Abbildung 1:** Struktur des trinuklearen Komplexes [Ru<sub>3</sub>O(AcO)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]OAc.

Die Herstellung und Eigenschaften von einigen dreikernigen Ruthenium-Komplexen einschließlich des [Ru<sub>3</sub>O(AcO)<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>]OAc als Vertreter der Klasse

$[\text{Ru}_3\text{O}(\text{RCOO})_6\text{L}_3]^x$  wurden 1987 von *Drago et al.* beschrieben.<sup>[13]</sup> Die Arbeiten behandeln insbesondere Redoxprozesse, die unter den bei der Umvinylierung vorliegenden reduzierenden Bedingungen wohl auch bei der Bildung der aktiven Katalysatorspezies ablaufen dürften. Zu diesem Thema sind auch die Arbeiten von *Spencer et al.* zur Herstellung, Charakterisierung und Kinetik der Umkomplexierung von  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{RCOO})_6\text{L}_3]^x$  unter Berücksichtigung unterschiedlicher Redoxstufen und Liganden von Interesse.<sup>[14]</sup> Darin wird aufgezeigt, dass die Geschwindigkeit der Umkomplexierung stark vom Oxidationszustand der über das zentrale Sauerstoffatom gekoppelten Rutheniumatome abhängt.

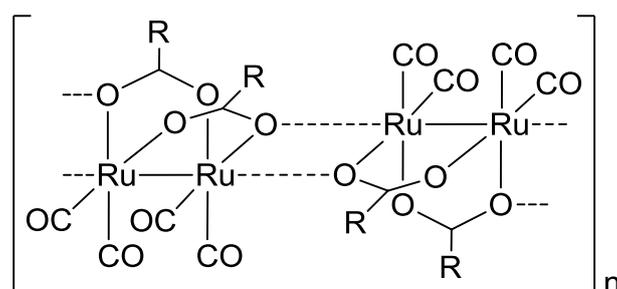
### 3.2 Ruthenium-Carbonyl-Carboxylat Komplexe

Die Entdeckung von Diruthenium-Tetracarbonyl Komplexen reicht ca. 43 Jahre zurück, als *Lewis et al.* in Cambridge die Reaktion von verschiedenen Carbonsäuren mit  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  und  $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$  untersuchten.<sup>[15]</sup> Durch Erhitzen von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  in Carbonsäuren unter Rückfluss konnten polymere Verbindungen erhalten werden deren allgemeine Formel  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{RCOO})]_n$  aus IR- und mikroanalytischen Daten abgeleitet werden konnte. Als mögliches Intermediat der Ruthenium-Carboxylat Bildung wurde der Hydridkomplex  $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$  aufgeführt. Es zeigte sich, dass die Polymere unter Bildung der zweikernigen Komplexe  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{RCOO})\text{L}]_2$  in koordinierenden Lösungsmitteln wie z. B. Acetonitril oder Tetrahydrofuran in Lösung gehen. Die gleiche zweikernige Struktur konnte durch Addition von anderen Liganden wie Kohlenstoffmonoxid, tertiären Phosphinen oder Pyridin erhalten werden. Basierend auf MS-, NMR- und IR-Daten wurde erstmals ein Strukturvorschlag für die zweikernige Einheit formuliert (Abbildung 2).



**Abbildung 2:** Strukturvorschlag von *Lewis* für dinukleare Ruthenium-Carbonyl-Carboxylate.<sup>[15]</sup>

Im Jahre 1977 konnte von *Schumann et al.* die Kristallstruktur des Phosphin-Derivates  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{}^n\text{PrCOO})(\text{P}^t\text{Bu}_3)]_2$  röntgenografisch bestimmt werden.<sup>[16]</sup> Der Komplex enthält eine Ru-Ru Bindung, die von zwei Butyratgruppen überbrückt wird. Die Carbonyl-Liganden stehen *trans* zu den Brückenliganden und bilden eine sogenannte „Sägebock-Anordnung“. Die Phosphin-Liganden sind in axialer Position angeordnet. Durch Kombination von IR- und Ramanspektroskopie konnte 1985 von *Süss-Fink et al.* gezeigt werden, dass es sich bei den polymeren Verbindungen ebenfalls um dimere Struktureinheiten handelt, welche durch Wechselwirkungen der Sauerstoffatome der Carboxylat-Liganden mit dem Ruthenium-Zentrum der benachbarten Einheit zusammengehalten werden.<sup>[17]</sup> Aus diesem Grund können die polymeren Komplexe besser durch die Formel  $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{RCOO})_2]_n$  beschrieben werden. Der eindeutige Beweis für die Anordnung von zweikernigen Einheiten zu kettenförmigen Polymeren konnte durch die Kristallstrukturanalyse des Benzoat-Derivates  $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{PhCOO})_2]_n$  und des Trifluoracetat-Derivates  $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{CF}_3\text{COO})_2]_n$  von *Spohn et al.* und *Petrukhina et al.* erbracht werden.<sup>[18,19]</sup>

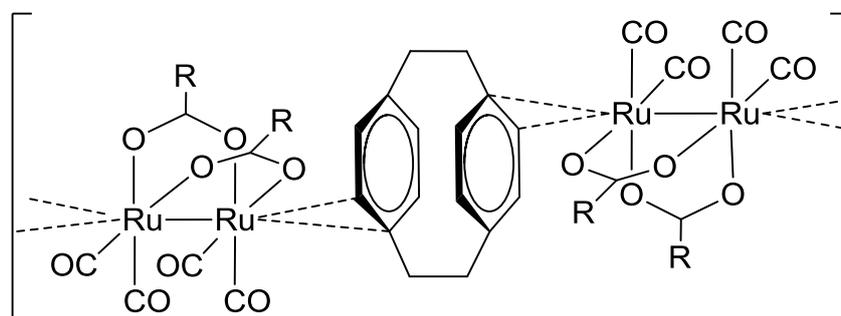


**Abbildung 3:** Zusammenlagerung der dimeren Ruthenium-Carbonyl-Carboxylat Einheiten zu polymeren Ketten.

### 3.2.1 Synthese und Derivate

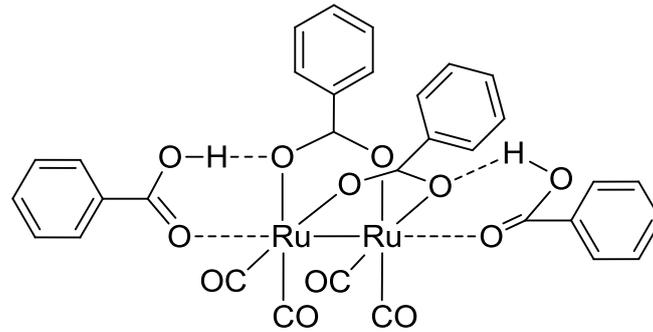
Die einfachste und immer noch weitverbreitete Methode um Ruthenium-Carbonyl-Carboxylat Komplexe herzustellen ist die Methode nach *Lewis et al.*<sup>[15]</sup> Hierbei wird  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  in einem Überschuss der entsprechenden Carbonsäure unter Rückfluss für mehrere Stunden erhitzt. Mit niedrig siedenden Carbonsäuren wie Ameisensäure, Essigsäure und Propionsäure lassen sich auf diese Weise die entsprechenden polymeren Rutheniumverbindungen  $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{RCOO})_2]_n$  synthetisieren. Diese depolymerisieren in koordinierenden Lösungsmitteln (Pyridin, DMSO, THF) leicht zu

den entsprechenden dinuklearen Lösungsmittel-Komplexen  $\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{RCOO})_2\text{L}_2$  ( $\text{L} = \text{py}, \text{DMSO}, \text{THF}$ ), welche wiederum in stabile Phosphin-Komplexe  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{RCOO})(\text{PR}'_3)]_2$  oder andere stabile Derivate überführt werden können. *Petrukhina et al.* beschrieben 2004 erstmals die Umsetzung von Ruthenium-Carbonyl-Carboxylaten mit Cyclophanen.<sup>[19]</sup> Das Polymer  $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{CF}_3\text{COO})_2]_n$  reagiert aufgrund zweier potenzieller freier Koordinationsstellen am Metall mit [2.2]Paracyclophan zu einem neuen Produkt. Der entstehende Komplex besteht weiterhin aus dinuklearen Ruthenium(I)-Einheiten, welche durch Koordination der Cyclophan-Liganden zu einer polymeren Kette verknüpft sind. Durch Untersuchung der Ruthenium-Cyclophan Bindungslängen konnte auf eine  $\eta^2$ -Koordination des aromatischen Liganden an jedem Ruthenium-Zentrum geschlossen werden (Abbildung 4).



**Abbildung 4:** Struktureinheit der polymeren Kette nach Einlagerung von [2.2]Paracyclophan.<sup>[19]</sup>

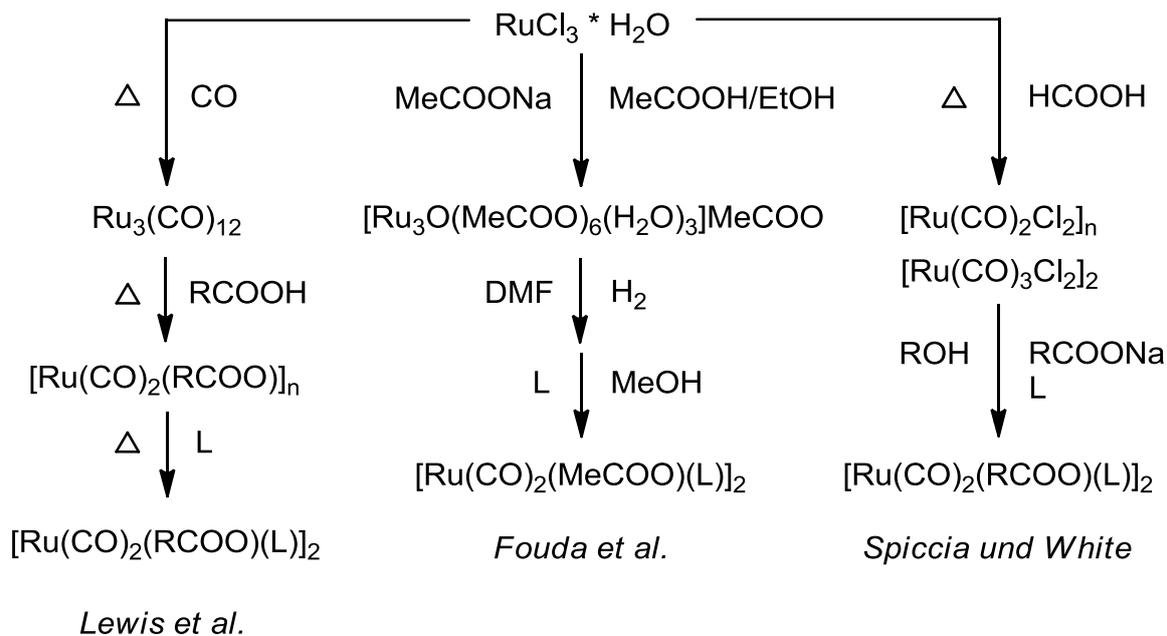
Für höher siedende Carbonsäuren erwies sich die Durchführung der Synthese in verschiedenen Lösungsmitteln und in bestimmten Fällen im Druckreaktor als geeignet. *Rotem et al.* veröffentlichten 1986 eine Zusammenstellung über die Abhängigkeit des entstehenden Ruthenium-Komplexes von der Art der eingesetzten Carbonsäure, dem molaren Verhältnis der eingesetzten Edukte und ob in einer offenen oder geschlossenen Apparatur gearbeitet wird.<sup>[20]</sup> Wird z. B.  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  mit einem Überschuss an Benzoesäure in Toluol in einem geschlossenen Reaktor unter Inertgasbedingungen umgesetzt, so wird ein dinuklearer Komplex der Formel  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{PhCOO})(\text{PhCOOH})]_2$  erhalten (Abbildung 5).



**Abbildung 5:** Struktur des dinuklearen Komplexes  $[\text{Ru}(\text{PhCOO})(\text{CO})_2(\text{PhCOOH})]_2$ .

Das Röntgenstrukturbild zeigt neben der Ruthenium-Carbonyl-Carboxylat Einheit, dass in axialer Position der Ruthenium-Zentren zwei Benzoesäuremoleküle koordiniert sind.

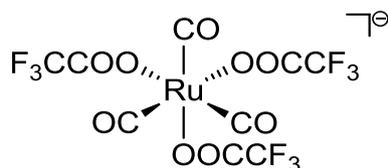
Die klassische Synthesemethode weist jedoch einige Schwachstellen auf, die sich insbesondere in den hohen Kosten für  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  und in der Abhängigkeit vom Siedepunkt der eingesetzten Carbonsäure niederschlagen. Eine alternative Syntheseroute, die jedoch seltener zum Einsatz kommt, basiert auf der Reduktion von  $\mu^3$ -Oxo-Triruthenium(III)-Acetat. Solvatisiert durch Dimethylformamid existiert dieser Komplex als einwertiges Kation. Durch Reduktion mit Wasserstoff wird ein brauner Rückstand erhalten, der mit verschiedenen einzähnigen Donoren in entgastem Methanol zu den entsprechenden dinuklearen Ruthenium-Carbonyl-Carboxylat Komplexen reagiert. Aufgrund von Komplikationen, die durch Luftinstabilität der Intermediate auftreten, werden für diese Synthese nur geringe Ausbeuten und das Entstehen von Produktgemischen angegeben.<sup>[21]</sup> *Spiccia* und *White* entwickelten im Jahre 2000 eine neue und effektive Synthese für Ruthenium-Carbonyl-Carboxylat Dimere. Sie basiert auf der Reduktion der polymeren Verbindung  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$  in methanolischer Suspension in Anwesenheit des Carboxylates. Dicarboxyldichlororuthenium(II) wird in einem vorgelagerten Schritt aus der gut verfügbaren Vorstufe Rutheniumchlorid-Hydrat mittels einfacher Umsetzung mit Ameisensäure hergestellt (Schema 3).<sup>[22]</sup>



**Schema 3:** Syntheserouten für Ruthenium-Carbonyl-Carboxylate;  $\Delta$  = Temperatur, L = Donorlösungsmittel, R = Organischer Rest.

### 3.2.2 Monomere und Trimere Vertreter

In einigen Katalysereaktionen kann das Auftreten von monomeren Ruthenium-Carbonyl-Carboxylaten als Intermediate beobachtet werden. *Fachinetti et al.* untersuchten beispielsweise das Verhalten von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  in saurem Medium im Rahmen der „Water-Gas Shift Reaction“ und berichteten 1996 über das Vorliegen eines Gleichgewichts zwischen  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{CF}_3\text{COO})]_2$  und des monomeren Komplexes *fac*- $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{CF}_3\text{COO})_3]^-$  (Abbildung 6).<sup>[23]</sup>

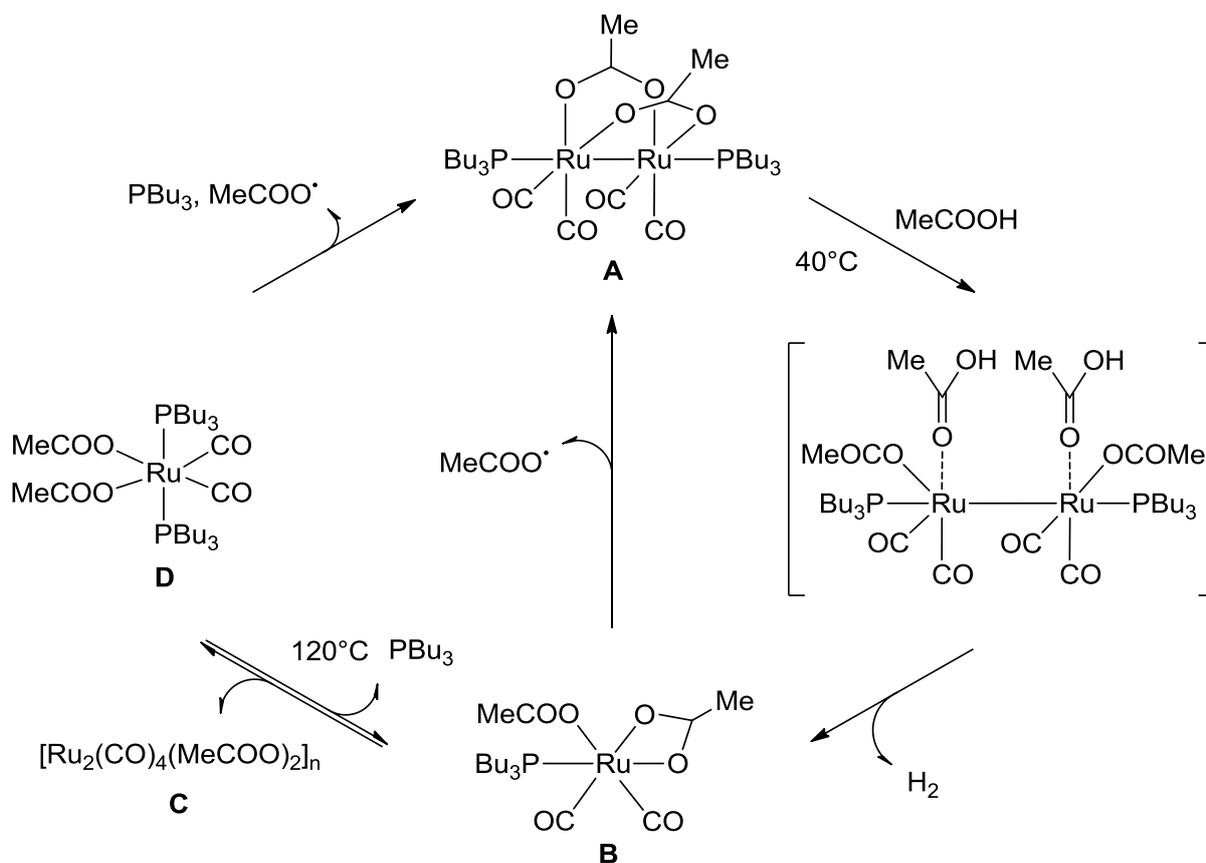


**Abbildung 6:** Struktur des mononuklearen Komplexes *fac*- $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{CF}_3\text{COO})_3]^-$ .

Der mononukleare Komplex konnte als Cäsium-Salz isoliert werden und seine eindeutige Struktur mittels Röntgenstrukturanalyse eindeutig bestimmt werden. Es handelt sich um einen anionischen Ruthenium(II)-Komplex mit drei facial koordinierten Carbonyl-Liganden und drei einzähnigen Trifluoracetat-Liganden.

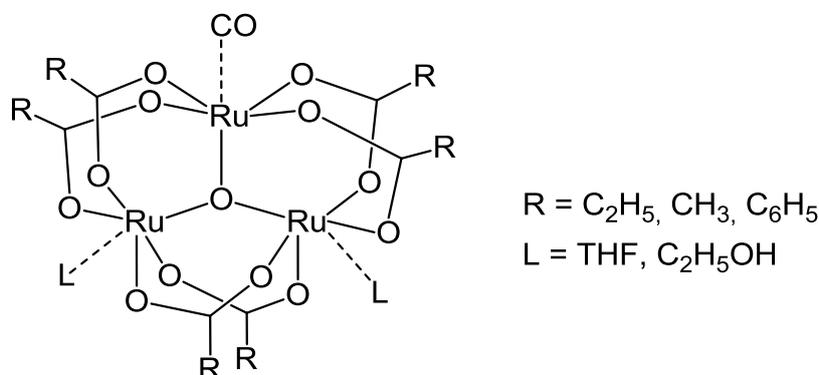
Weiterhin beschrieben *Fachinetti et al.* die Synthese des monomeren Komplexes *fac*- $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{CF}_3\text{COO})_2((\text{CH}_3)_2\text{CHOH})]$ , welcher ausgehend von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  in einem Gemisch aus Diglycoldimethylether,  $\text{H}_2\text{O}$  und Trifluoressigsäure unter CO-Druck und anschließendem Lösen in Isopropanol entsteht.<sup>[23]</sup>

Die Reaktivität von Phosphin-substituierten Ruthenium-Carbonyl-Carboxylaten gegenüber Essigsäure wurde von *Frediani et al.* untersucht. Sie berichteten über die Umsetzung von  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{MeCOO})(\text{PBu}_3)]_2$  (**A**) mit Essigsäure und die dabei auftretenden Intermediate (Schema 4).<sup>[24]</sup> Die Zugabe von Essigsäure bewirkt ein Aufbrechen der Acetatbrücken unter Bildung des monomeren Ruthenium(II)-Komplexes **B** mit einem einzähnigen und einem chelatartig koordinierten Acetat-Liganden. Dieser wird im Weiteren zum Teil in das Polymer **C** und zum Teil in den monomeren Komplex  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{MeCOO})_2(\text{PBu}_3)_2]$  (**D**) umgewandelt. Aus den zwei monomeren Komplexen **B** und **D** wird vermutlich unter Beteiligung eines Acetatradikals die Reduktion zur dinuklearen Ausgangsverbindung **A** stattfinden.



**Schema 4:** Bildung von monomeren Ruthenium-Carbonyl-Carboxylat Komplexen in essigsauem Medium.<sup>[24]</sup>

Über trinukleare Ruthenium-Carbonyl-Carboxylat Cluster ist in der Literatur nur wenig beschrieben. Von Abe *et al.* wurden einige Vertreter der allgemeinen Form  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{RCOO})_6(\text{CO})(\text{L})_2]$  synthetisiert und das Redoxverhalten dieser Cluster untersucht (Abbildung 7).<sup>[25]</sup>



**Abbildung 7:**  $\mu^3$ -Oxo-Triruthenium-Cluster mit verschiedenen terminalen Liganden.<sup>[25]</sup>

Sie können ausgehend von den in der Literatur sehr bekannten und gut untersuchten Ruthenium-Carboxylaten  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{RCOO})_2(\text{L})]\text{RCOO}$  synthetisiert werden. Ruthenium-Carboxylate können wiederum einfach durch Umsetzen von Rutheniumchlorid-Hydrat mit dem Natrium-Salz der entsprechenden Carbonsäure erhalten werden.<sup>[21]</sup>

### 3.2.3 Anwendung

#### Anwendungen von Ruthenium-Carbonyl-Carboxylaten in der Katalyse

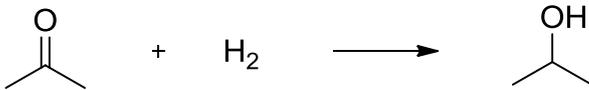
Ruthenium-Carboxylat Komplexe haben sich als geeignete Katalysatoren für verschiedenste Reaktionen erwiesen. Sie weisen unter anderem in der Isomerisierung, der Hydrierung, in Carbonylierungsreaktionen, sowie in Kohlenstoff-Sauerstoff und Kohlenstoff-Kohlenstoff Kupplungsreaktionen eine hohe katalytische Aktivität auf. In einigen Fällen, bei denen  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  als Präkatalysator eingesetzt wurde, konnten die Carboxylat-verbrückten Vertreter als Intermediate des Katalysezyklus beobachtet werden.

Die Isomerisierung von 1-Hexen zu internen Hexenderivaten (Schema 5) kann in Anwesenheit von  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{MeCOO})(\text{PBU}_3)]_2$  durchgeführt werden, wobei die Entstehung des Olefinkomplexes  $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{MeCOO})_2(\text{PBU}_3)(\text{Hexen})]$  in Lösung mittels NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte.<sup>[26]</sup>

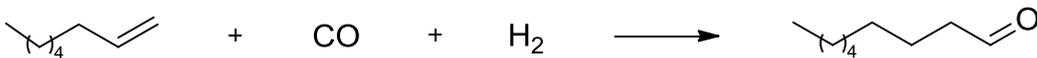
Isomerisierung von 1-Hexen:



Hydrierung von Aceton:



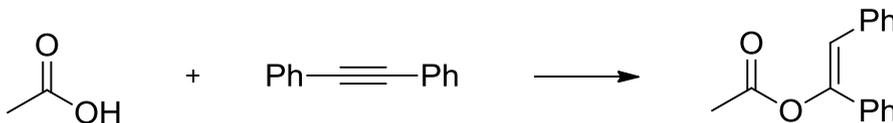
Hydroformulierung von 1-Octen:



Diastereoselective *syn*-Cyclopropanierung von Olefinen mit Diazoacetat:



Synthese von Vinylestern mittels Kohlenstoff-Sauerstoff Kupplung:



**Schema 5:** Anwendungsbeispiele für Ruthenium-Carbonyl-Carboxylate in der Katalyse.

Die Hydrierung von Aceton zu Isopropanol (Schema 5) gelingt unter Wasserstoffdruck und erhöhten Temperaturen in Anwesenheit von  $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{MeCOO})_2(\text{bipy})_2][\text{MeCOO}]$  mit katalytischen Umsatzfrequenzen bis 142 1/h.<sup>[27]</sup>

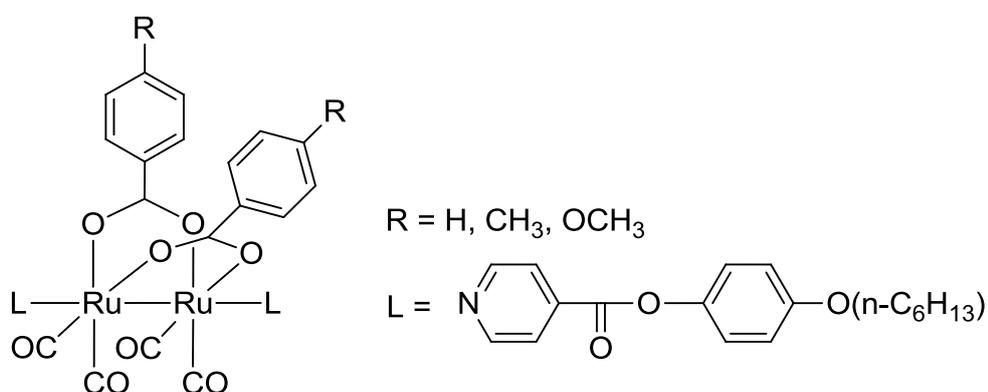
Ruthenium-Carboxylat-Komplexe zeigen ebenfalls in Carbonylierungsreaktionen eine hohe katalytische Aktivität. Als Beispiel soll die Hydroformylierung von 1-Octen zu Nonanal genannt werden (Schema 5). Die Katalyse läuft mit verschiedenen dimeren Vertretern in Anwesenheit von Basen ab, wobei unter optimalen Reaktionsbedingungen Ausbeuten bis zu 96 % erzielt werden können.<sup>[28]</sup>

Eine weitere katalytische Anwendung finden Ruthenium-Carboxylat Komplexe in Kohlenstoff-Kohlenstoff und Kohlenstoff-Sauerstoff Kupplungsreaktionen. Die diastereoselektive *syn*-Cyclopropanierung von Olefinen mit Diazoacetat (Schema 5) wird beispielsweise durch das Polymer  $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{MeCOO})_2]_n$  katalysiert.<sup>[29]</sup>

Über Kohlenstoff-Sauerstoff Kupplungsreaktionen wurde im Zusammenhang mit der Synthese von Vinylestern berichtet. Diphenylacetylen reagiert mit Essigsäure (Schema 5) in Anwesenheit des polymeren Ruthenium-Katalysators überwiegend zu Z-Acetoxytilben.<sup>[30]</sup> Die Katalyse kann ebenfalls mit einer Reihe von anderen Carbonsäuren und Alkinen durchgeführt werden. Beim Einsatz von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  als Präkatalysator können hierbei die entsprechenden dinuklearen Ruthenium-Tetracarbonyle isoliert werden und als Katalysator wiederverwendet werden.<sup>[31]</sup>

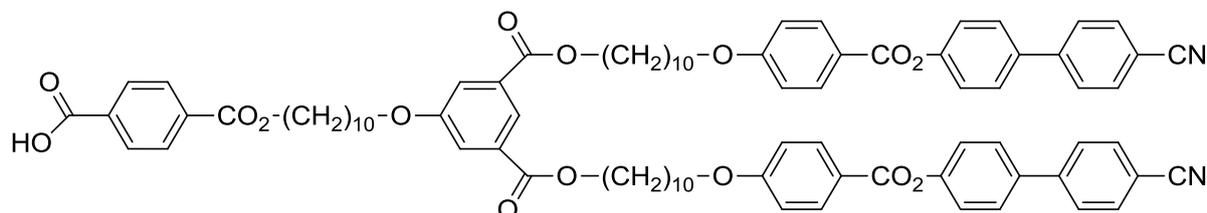
### Technologische Anwendungen von Ruthenium-Carbonyl-Carboxylaten

Die Entdeckung von Flüssigkristallen sorgte vor einigen Jahrzehnten für eine enorme Weiterentwicklung der Technologien im Bereich der Mobiltelefone, Notebooks und Fernsehbildschirmen. Heutzutage sind Flüssigkristallbildschirme ein wesentlicher Bestandteil jedes elektronischen Gerätes. Mit dem steigenden Interesse in diesem Bereich wurde den Metallomesogenen eine besondere Aufmerksamkeit gewidmet, da diese die Eigenschaften von Metallkomplexen (Farbe, Polarisierbarkeit, Magnetismus, Redoxverhalten) mit denen von anisotropen Flüssigkeiten vereinen. Wegen ihrer hohen Stabilität und ihrer Möglichkeit verschiedenste Liganden zu koordinieren gehörten Diruthenium-Carbonyl-Carboxylat Komplexe zu den ersten Metallomesogenen mit Metall-Metall Bindung. Die Komplexe  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{p-RC}_6\text{H}_4\text{COO})\text{L}]_2$  mit Arylsubstituenten in den Carboxylatbrücken und Pyridinderivaten in axialen Positionen sind mesomorph und zeigen eine nematische Phase, welche in den meisten Fällen enantiotrop, nur für wenige Kombinationen monotrop ist (Abbildung 8).<sup>[32]</sup>



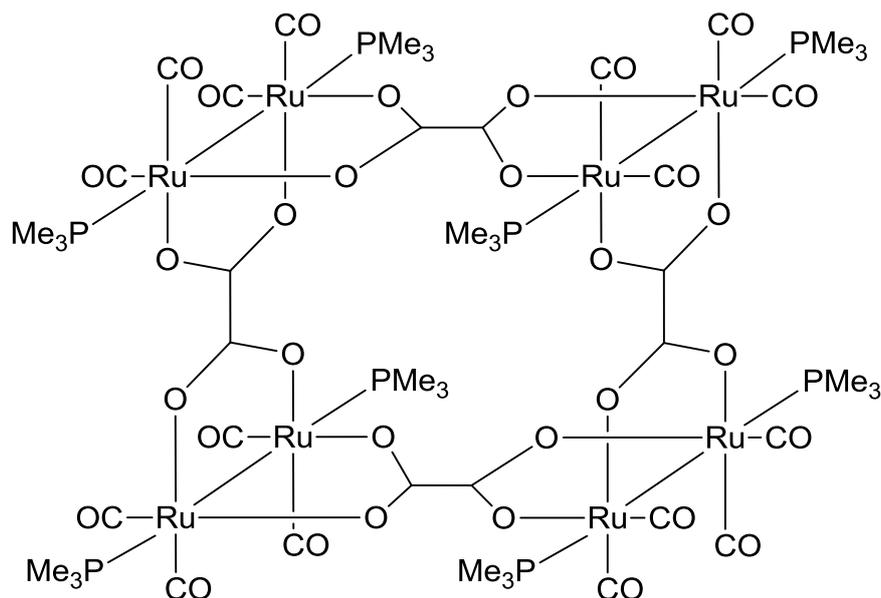
**Abbildung 8:** Mesomorphe  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{p-RC}_6\text{H}_4\text{COO})\text{L}]_2$  Komplexe mit mesogenen Pyridin-Liganden in axialer Position.<sup>[32]</sup>

Auf der anderen Seite konnten mesomorphe Metallodendrimere erhalten werden, indem dendritische Substituenten in die Carboxylatbrücken eingebracht wurden. Die Komplexe  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{RCOO})\text{L}]_2$ , welche ausgehend von der ersten, zweiten und dritten Generation dendritischer Carbonsäuren synthetisiert wurden und einfache Phosphine oder Pyridine in axialer Position tragen, geben Hinweis zur Bildung einer smektischen A Phase (Abbildung 9).<sup>[33]</sup>



**Abbildung 9:** Erste Generation von dendritischen Carbonsäuren, welche für die Synthese von mesomorphen Metallodendrimeren genutzt wird.<sup>[33]</sup>

Die Reaktion von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  mit Dicarbonsäuren führt, nach Addition der axialen Liganden, abhängig von der Art des Carboxylat-Linkers, zu käfigartigen Makrozyklen, vierkernigen Schleifen, sechskernigen Dreiecken oder achtkernigen Quadraten. *Bianchi et al.* berichteten als erste über die Bildung von Makrozyklen ausgehend von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  und den entsprechenden Dicarbonsäuren. Durch Reaktion von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  mit beispielsweise Oxalsäure in Tetrahydrofuran bei 120 °C kann das Polymer  $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{OOC}\text{COO})]_n$  erhalten werden, welches mit Trimethylphosphin den achtkernigen Cluster  $\text{Ru}_8(\text{CO})_{16}(\text{OOC}\text{COO})_4(\text{PMe}_3)_8$  bildet. Die Struktur dieses Makrozyklus kann als molekulares Quadrat beschrieben werden, das aus vier  $\text{Ru}_2(\text{CO})_4$ -Einheiten besteht und über vier Oxalatbrücken verknüpft ist (Abbildung 10).<sup>[34]</sup>

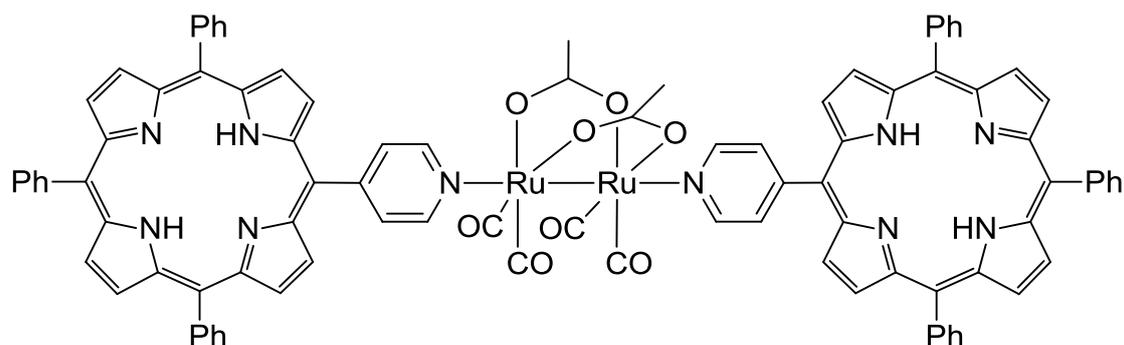


**Abbildung 10:** Struktur des achtkernigen Clusters  $[\text{Ru}_4(\text{CO})_8(\text{OOCCOO})_2(\text{PMe}_3)_4]_2$ .<sup>[34]</sup>

In der Zukunft könnten derartige Makrozyklen aufgrund ihrer Fähigkeit kleine Moleküle einzulagern als molekulare Zeolithe Anwendung finden.

### Medizinische Anwendung von Ruthenium-Carbonyl-Carboxylaten

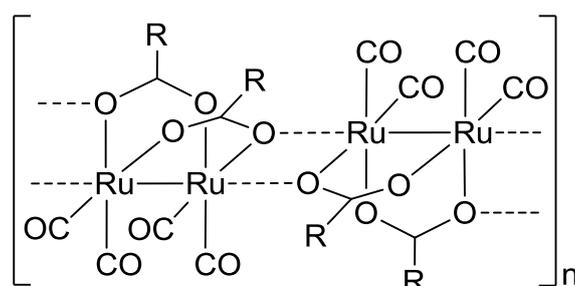
Von allen chemotherapeutischen Metallen scheint Ruthenium das vielversprechendste zu sein, häufig wird es als bester Vertreter für Platin in der Krebstherapie angesehen. Carboxylatverbrückte  $\text{Ru}_2(\text{CO})_4$ -Verbindungen, ausgehend von biologisch aktiven Carbonsäuren wie z. B. Acetylsalicylsäure,  $\alpha$ -methyl-4-(isobutyl)-Phenyllessigsäure oder Ethacrynsäure können synthetisiert werden. Diese zeigen jedoch keine Zytotoxizität gegenüber menschlichen Eierstockkrebszellen, was möglicherweise an ihrer schlechten Löslichkeit in Wasser liegt.<sup>[35]</sup> Im Gegensatz dazu erwiesen sich die von Porphyrin abgeleiteten Diruthenium-Tetracarbonyl Komplexe  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{MeCOO})\text{L}]_2$  (z. B. L = 5-(4-pyridyl)-10,15,20-triphenyl,21,23H-porphyrin) als hoch selektive Fotosensibilisatoren gegenüber weiblichen Krebszellen (Abbildung 11).<sup>[36]</sup>



**Abbildung 11:** Von Porphyrin abgeleitete  $\text{Ru}_2(\text{CO})_4$ -Dicarboxylat Komplexe.<sup>[36]</sup>

### 3.2.4 Infrarotspektroskopie

Wie wichtig und aussagekräftig die Infrarotspektroskopie für die Identifizierung von Ruthenium-Carbonyl-Carboxylaten ist, zeigten *Süss-Fink et al.* mit ihrem 1985 veröffentlichten Strukturvorschlag für die polymere Verbindung  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})]_n$ .<sup>[17]</sup>



**Abbildung 12:** Strukturvorschlag für polymere Ruthenium-Carbonyl-Carboxylate ausgehend von IR- und Ramanuntersuchungen.<sup>[17]</sup>

Durch Kombination von Infrarot- und Ramanspektroskopie gelang es die genaue Struktur des Polymers zu bestimmen, welche erst einige Zeit später durch Röntgenstrukturanalyse vergleichbarer Komplexe bestätigt werden konnte. Außerdem lieferten sie auf der Grundlage des bereits röntgenografisch eindeutig bestimmten Komplexes  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{RCOO})(\text{tBu}_3\text{P})]_2$  eine genaue Beschreibung der Schwingungsspektren von dinuklearen Ruthenium-Carbonyl-Carboxylaten der allgemeinen Form  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{RCOO})(\text{L})]_2$ . Für diese Molekülstruktur der Punktgruppe  $\text{C}_{2v}$  sind neben den Schwingungen des koordinierten Lösungsmittels (L) nach der Schwingungsanalyse vier Carbonyl- und vier RuC-Valenzschwingungen, jeweils der Rassen  $A_1$ ,  $A_2$ ,  $B_1$ ,  $B_2$ , sowie eine RuRu-Valenzschwingung ( $A_1$ ) zu erwarten. Von

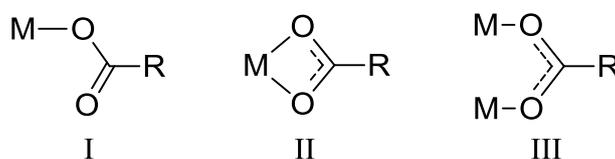
diesen Schwingungen sind alle Raman erlaubt, jedoch nur die der Rassen  $A_1$ ,  $B_1$ , und  $B_2$  IR erlaubt. Tatsächlich werden diese Zahlen für den Festzustand durch Verbreiterungen oder Schultern nahezu verdoppelt. In Tabelle 1 sind die IR- und ramanspektroskopischen Daten für eine polymere und eine dinukleare Verbindung aufgeführt.

**Tabelle 1:** Charakteristische Schwingungsbanden [ $\text{cm}^{-1}$ ] von  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})]_n$  und  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})(\text{CH}_3\text{CN})]_2$  (Abkürzungen: sst = sehr stark, st = stark, m = mittel, s = schwach, ss = sehr schwach, br = breit).<sup>[17]</sup>

		$[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})]_n$		$[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})(\text{CH}_3\text{CN})]_2$		
Zuordnung		IR (KBr)	Raman (Feststoff)	IR (KBr)	IR ( $\text{CH}_3\text{CN}$ )	Raman (Feststoff)
$\nu(\text{CH}_3)$		2990s		2985s-m		
$\nu(\text{CH}_2)$		2950s 2920s 2885ss		2950s 2925s 2880s		
$\nu(\text{CO})$	$A_1$	2040sst	2045s	2030	2030m	
	$B_1$	1995sst 1980sst	1990s	1990m-st(1975st)	1980s-m	
	$A_2$		1958s	1960st		
	$B_2$	1948st	1921s	1940sst(1935st)	1950m	
$\nu_{as}(\text{COO})$		1553sst		1550sst,br	1560m	
$\delta_{as}(\text{CH}_3)$		1460s-m		1465s-m		
$\delta(\text{CH}_2)$		1445s		1455s		1450s,br
$\nu_s(\text{COO})$		1426st	1410s	1413m-st,br		
$\delta_s(\text{CH}_3)$		1375ss	1385s,br	1365s-m,br		1375s
$\gamma(\text{CH}_2)$		1290m		1280s-m		
$\tau(\text{CH}_2)$		1242s		1238s		
$\rho(\text{CH}_3)$		1082s-m	1080s	1080s-m		
$\nu(\text{C-CH}_3)$		905s-m		895s-m		
$\nu(\text{C-COO})$		818s		805s		
$\rho(\text{CH}_2)$		705s-m		700s		
$\delta(\text{COO})$		665s-m		660s-m		
$\delta(\text{RuCO})$			571s			
$\nu(\text{RuC})$			521m 510			
$\nu(\text{RuO})$			290s-m			
$\nu(\text{RuRu})$			248m			260s,br

$\nu(\text{RuO})$		202s-m			
$\delta(\text{RuC}_2)$		171s			

Die Metall-Metall und Metall-Kohlenstoff Valenzschwingungen liefern im Ramanspektrum die intensivsten Banden und sind daher leicht zuzuordnen. Die polarisierte Raman-Bande bei ca.  $250 \text{ cm}^{-1}$ , welche einer Ru-Ru Valenzschwingung zugeordnet werden kann, tritt in den Spektren beider Verbindungen auf. Wenn im Festzustand der polymeren Verbindung nur Ru-Ru Einfachbindungen vorliegen, dann kann jedes Ruthenium(I) in diesen Verbindungen die 18-Elektronen-Regel nur durch Sauerstoff-Donorfunktionen von Propionateinheiten benachbarter Dimer-einheiten erfüllen. Durch diese Verknüpfung wird die Symmetrie jeder dinuklearen Einheit nach  $C_2$  erniedrigt. Dies hat zur Folge, dass die in der Punktgruppe  $C_{2v}$  IR-inaktive Rasse  $A_2$  IR-aktiv (A) wird. Infolgedessen beobachtet man in den IR- und Ramanspektren der polymeren Verbindung vier  $\nu(\text{CO})$ -Banden. Die  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ - und  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ -Banden werden für beide Verbindungen bei etwa  $1550 \text{ cm}^{-1}$  und  $1410 \text{ cm}^{-1}$  gefunden. Eine Wellenzahlendifferenz von  $140 \text{ cm}^{-1}$  ist charakteristisch für verbrückende Carboxylat-Liganden. Einen umfassenden Überblick über intensive Studien zu Metallkomplexen von Carbonsäuren gibt *Nakamoto* in seinem Buch „Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds“.<sup>[37]</sup> Das Carboxylat-Ion kann auf drei verschiedene Weisen ans Metall koordinieren:



*Deacon* und *Phillips*<sup>[38]</sup> werteten die IR-Spektren von vielen Übergangsmetall-Acetaten und Trifluoracetaten bekannter Struktur aus und kamen zu folgender Schlussfolgerung bezüglich der Koordinationsart der Liganden:

Die Wellenzahlendifferenz der asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingung ( $\Delta = \nu_{\text{as}}(\text{COO}) - \nu_{\text{s}}(\text{COO})$ ) von Carboxylat-Liganden ist stark abhängig von deren Koordinationsart am Metallzentrum. Die Differenz nimmt in folgender Reihenfolge zu:

$$\Delta \text{ Chelatartig (II)} < \Delta \text{ Verbrückend (III)} < \Delta \text{ Ionisch} < \Delta \text{ Einzähnig (I)}$$

Zu den einzelnen Koordinationsarten werden von *Nakamoto* einige charakteristische Beispiele aufgeführt. Anhand dieser Daten können Richtwerte für  $\Delta$ ,  $\nu_{\text{as}}(\text{COO})$  und  $\nu_{\text{s}}(\text{COO})$  angegeben werden.

**Tabelle 2:** Richtwerte für Valenzschwingungsbanden von Carboxylat-Liganden in Abhängigkeit ihrer Koordinationsart.<sup>[37]</sup>

Koordinationsart	$\Delta$	$\nu_{\text{as}}(\text{COO})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$\nu_{\text{s}}(\text{COO})$ [ $\text{cm}^{-1}$ ]
Chelatartig (II)	< 100	1507 – 1527	1449 – 1465
Verbrückend (III)	~ 150	1548 – 1580	1410 – 1440
Ionisch	~ 200	1567 – 1578	1366 – 1414
Einzähnig (I)	> 200	1604 – 1613	1315 – 1376

## 4 Theoretischer Teil

### 4.1 Zielsetzung

Das Ziel der vorliegenden Arbeit ist die vollständige Aufklärung der Ruthenium katalysierten Umvinylierung.

Die Ruthenium katalysierte Umvinylierung zeigt großes Potenzial für die industrielle Herstellung von speziellen Vinylestern (z. B. hochmolekular, funktionalisiert, bifunktional). Über die in der Umvinylierungsreaktion katalytisch aktive Spezies ist bisher nur sehr wenig bekannt. Es ist daher von großem Interesse, die (eine oder mehrere) aktive Rutheniumspezies zu isolieren, und ihre Struktur eindeutig zu bestimmen, so dass die katalytisch relevanten Verbindungen gezielt hergestellt und möglicherweise optimiert werden können. Die Identifikation und genaue Charakterisierung der aktiven Katalysatorspezies würde es erlauben, gezielt aktive Ruthenium-Katalysatoren oder deren direkte Vorstufen nach einem wirtschaftlichen und großtechnisch sicheren Protokoll herzustellen und durch rationales Design besonders hochaktive Katalysatorkomplexe einzusetzen. Die Optimierung des Katalysators soll auf wichtige Eigenschaften, wie z. B. gute Löslichkeit, Stabilität, maximale Aktivität und Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen abzielen. Außerdem soll der Katalysator ausgehend von kommerziellen Vorstufen durch einfache und sichere Prozesse leicht zugänglich sein.

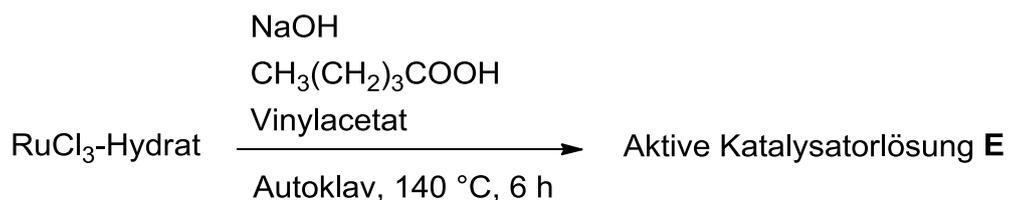
Als Vergleich sollen Referenzmuster der aktiven Rutheniumspezies synthetisiert werden und ihre katalytische Aktivität bestimmt werden.

Weiterhin sind nähere Kenntnisse bezüglich des Reaktionsmechanismus bzw. zum Entstehen der aktiven Rutheniumspezies zu ermitteln. Dabei sind Ähnlichkeiten zur Palladium(II) katalysierten Umvinylierung zu erwarten, wobei die Arbeiten und Ergebnisse von *Sabel et al.* als Grundlage einer Arbeitshypothese dienen können.<sup>[10]</sup>

Als abschließender Schritt soll der aktive Katalysator auf seine Tauglichkeit für die Immobilisierung auf Silicagel getestet werden. Der aktive Katalysator soll gegebenenfalls durch Koordination Silan-modifizierter Liganden oder durch kovalente Anbindung an silikatische Träger fixiert werden.

## 4.2 Vorarbeiten

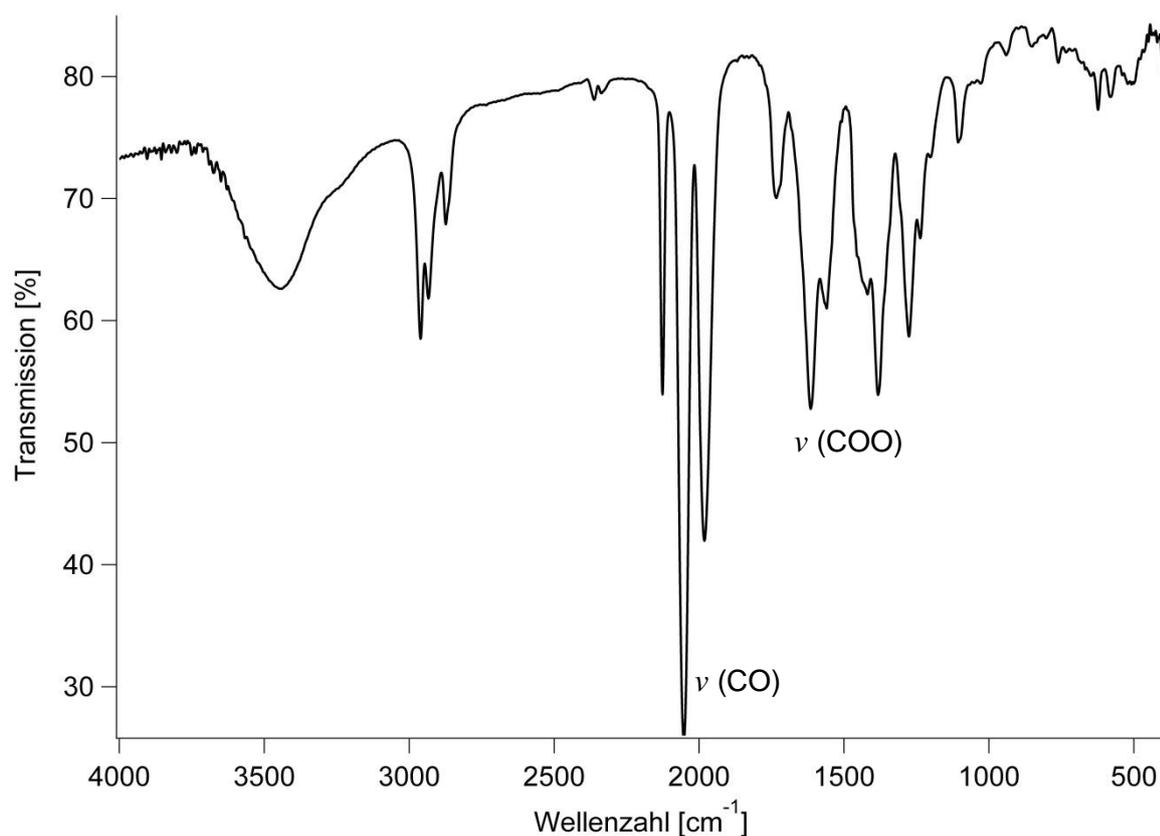
Aufbauend auf den in Abschnitt 3.1 beschriebenen Grundlagen wurde im Consortium für elektrochemische Industrie der WACKER Chemie AG die Umvinylierung von Carbonsäuren mit Vinylacetat untersucht. Bekannter Weise zeigen die verschiedensten Ruthenium-Verbindungen katalytische Aktivität in der Umvinylierung. Es zeigte sich, dass besonders  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  eine sehr hohe Aktivität besitzt und hohe Umsätze in nur kurzer Zeit erzielt werden können. Da diese Verbindung aber nicht in großen Mengen kommerziell bezogen werden kann, ist sie für industrielle Anwendungen ungeeignet.  $\text{RuCl}_3$  hingegen ist preiswert und kann in großen Mengen erworben werden. In Anwesenheit von Carboxylatsalzen zeigte es eine vergleichbar hohe Aktivität wie  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ . Eine weitere Erhöhung der Aktivität konnte dadurch realisiert werden, dass der nach der Katalyse entstandene aktive Katalysatorsumpf **E** erneut in der Katalyse eingesetzt wurde (Schema 6). Es zeigte sich, dass unter Bedingungen der Umvinylierung sehr reaktive Katalysatoren entstehen die unabhängig von der Ruthenium-Quelle möglicherweise identisch sind.



**Schema 6:** Aktivierung von Rutheniumchlorid-Hydrat unter Umvinylierungsbedingungen

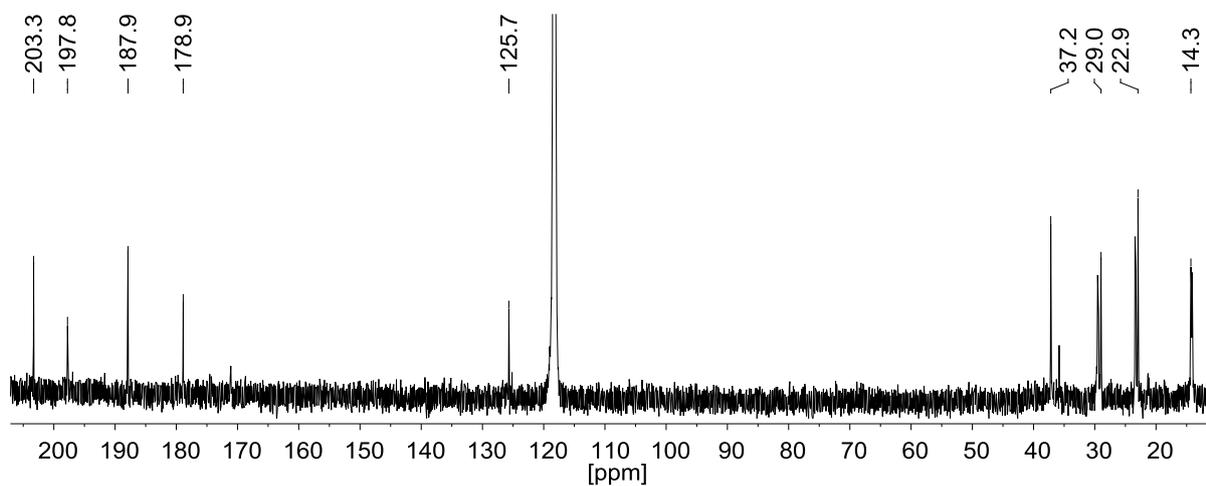
### 4.3 Isolierung von Ruthenium-Carbonyl-Carboxylaten aus dem aktiven Katalysatorsumpf **E**

Die Untersuchung des aktiven Katalysatorgemisches **E** (siehe Vorschrift Abschnitt 4.2) in Hinblick auf vorliegende Ruthenium-Verbindungen erwies sich als überaus komplex, da das vollständige Entfernen der organischen Komponenten nur bedingt möglich war. Um dennoch Informationen über die Zusammensetzung des aktiven Katalysatorsumpfes zu erhalten, wurde dieser unter vermindertem Druck so weit wie möglich eingeeengt und der braune zähflüssige Rückstand gründlich mit Hexan gewaschen. Auf diese Weise konnte ein hellbrauner Feststoff **F** erhalten werden, der jedoch immer noch geringe Verunreinigungen aufwies. Die Charakterisierung des Feststoffs (**F**) erwies sich als recht kompliziert, da es außerdem nicht möglich war diesen in einem Lösungsmittel zu lösen ohne seine Beschaffenheit zu verändern. Es gab Hinweise darauf, dass sich in potenziellen Donorlösungsmitteln dinukleare Ruthenium-Carbonyl-Carboxylate bilden. Durch Untersuchung mittels IR- und NMR-Spektroskopie konnte eindeutig gezeigt werden, dass es sich bei dem Feststoff (**F**) um einen oder mehrere Ruthenium-Komplexe mit Carbonyl- und Carboxylat-Liganden handelt. Im IR-Spektrum sind drei intensive Carbonyl-Schwingungsbanden ( $2126$ ,  $2052$ ,  $1981\text{ cm}^{-1}$ ) und vier Carboxylat-Schwingungsbanden ( $1615$ ,  $1559$ ,  $1418$ ,  $1382\text{ cm}^{-1}$ ) zu sehen (Abbildung 13).



**Abbildung 13:** IR-Spektrum des isolierten Feststoffs **F**.

Das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CD}_3\text{CN}$  zeigt Carbonyl-Peaks, welche sowohl für mononukleare (198 ppm) wie auch für dinukleare (203 ppm) Ruthenium-Carboxylate charakteristisch sind (Abbildung 14). Der Peak bei 188 ppm liegt im charakteristischen Bereich für verbrückende Carboxylat-Liganden und der Peak bei 179 ppm ist typisch für einzähnig koordinierte Liganden.

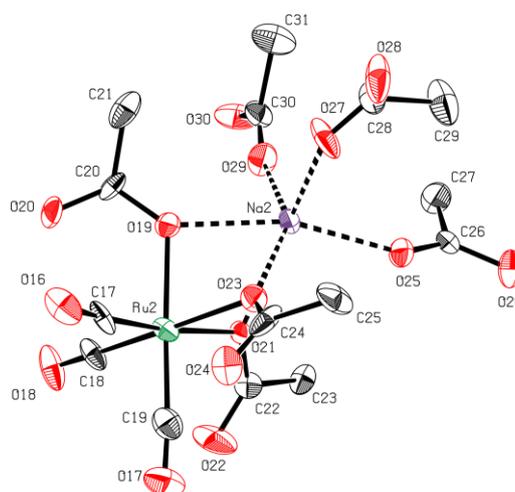


**Abbildung 14:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des isolierten Feststoffs **F** in  $\text{CD}_3\text{CN}$ .

Der dinukleare Komplex  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COO})(\text{CD}_3\text{CN})]_2$  entsteht durch Lösen des Feststoffs **F** in deuteriertem Acetonitril. Der Peak für die koordinierten Acetonitril-Liganden tritt im Spektrum bei 126 ppm auf. In den IR- und NMR-Spektren sind keinerlei Hinweise auf das Vorhandensein andersartiger Liganden zu finden.

#### 4.3.1 Isolierung des mononuklearen Natrium-Salzes 21

Des Weiteren wurde bei der Vinylauratsynthese nach längerem stehen lassen des Katalysatorsumpfes das Ausfallen eines weißen Feststoffs beobachtet. Im Falle der Vinylpropionatsynthese konnte dieser Feststoff in kristalliner Form isoliert werden und anhand von Röntgenstrukturanalyse seine eindeutige Struktur bestimmt werden (Abbildung 15).

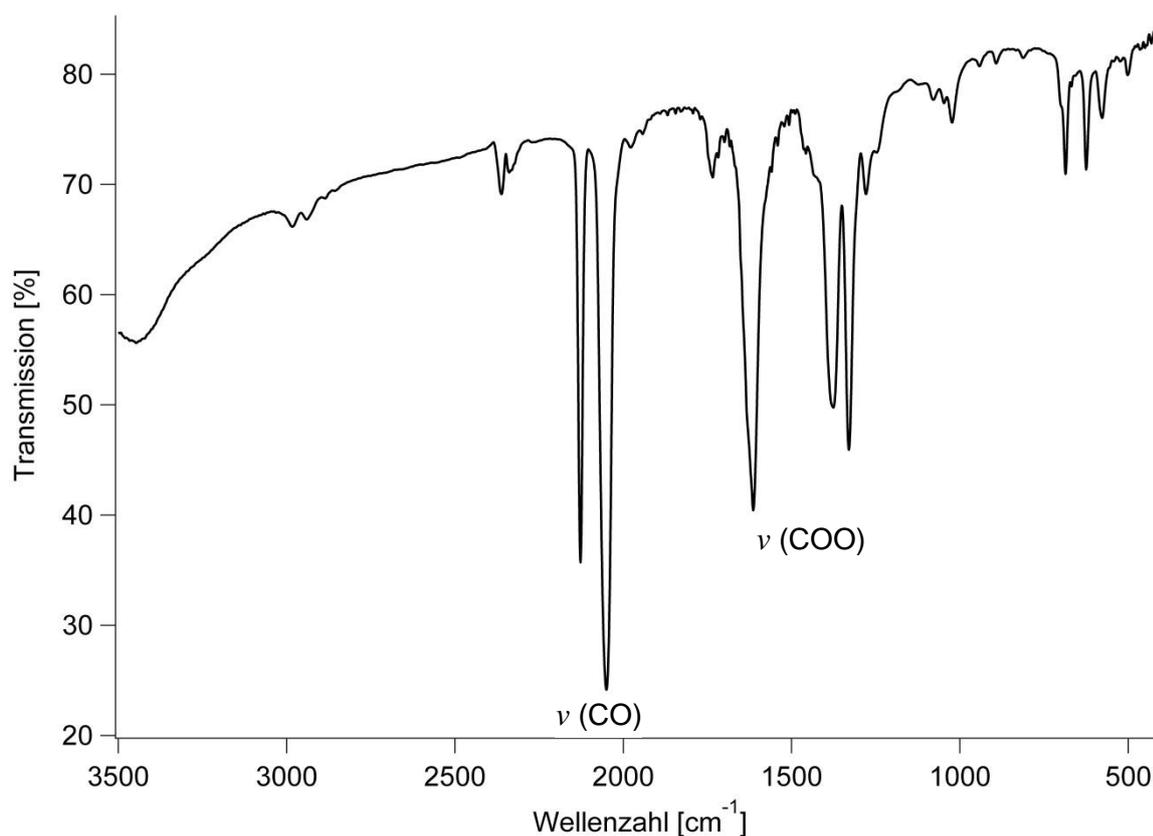


**Abbildung 15:** Röntgenstruktur des Natrium-Salzes  $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{COO})_3]\text{Na}$  (**21a**)

Es handelt sich hierbei um einen anionischen mononuklearen Ruthenium(II)-Komplex, in welchem drei Carbonyl-Liganden in facialear Anordnung und drei Carboxylat-Liganden einzähnig koordiniert sind. Der mononukleare Komplex konnte je nach eingesetzter Carbonsäure mit Propionat-, Laurat- und Acetat-Liganden isoliert werden. Meistens liegt aufgrund der vorhandenen Essigsäure, welche während der Katalyse aus Vinylacetat entsteht, eine Mischung mit Acetat-Liganden vor. Als Gegenion dient ein Natrium-Kation, welches durch Wechselwirkungen mit den Carboxylat-Liganden sechsfach koordiniert ist. In Abbildung 15 ist der Komplex mit drei Acetat-Liganden dargestellt, betrachtet man jedoch den gesamten Kristall

von Verbindung **21**, so ist auch der Komplex mit einem Propionat-Liganden (**21b**) statt Acetat zu finden.

Der mononukleare Komplex **21** konnte nur mit einer maximalen Ausbeute von 53 % erhalten werden, was zeigt, dass noch andere Ruthenium-Verbindungen während der Katalyse entstehen. Im  $^1\text{H-NMR}$  Spektrum lassen sich die Methyl- und Methylengruppen der koordinierten Carboxylat-Liganden nicht wesentlich von denen der freien Carbonsäuren unterscheiden, lediglich das Säureproton ist nicht zu sehen. Das  $^{13}\text{C-NMR}$  Spektrum zeigt einen für mononukleare Ruthenium-Carbonyl-Carboxylate charakteristischen Peak bei 197 ppm und je nach koordinierten Carboxylat-Liganden Peaks um 183 ppm. Im IR-Spektrum sind zwei intensive Carbonyl-Schwingungsbanden bei 2127 und 2049  $\text{cm}^{-1}$  zu sehen, wobei die zweite Bande bei näherer Betrachtung aus zwei überlagerten Banden besteht (Abbildung 16). Die Bande bei sehr hohen Wellenzahlen von 2127  $\text{cm}^{-1}$  ist typisch für mononukleare Ruthenium(II)-Tricarbonyle und ist auf die Schwingung des Carbonyl-Liganden in axialer Stellung zurückzuführen. Die Valenzschwingungsbanden der Carboxylat-Liganden sind bei 1614 und 1375 (Propionat) bzw. 1329  $\text{cm}^{-1}$  (Acetat) zu finden.



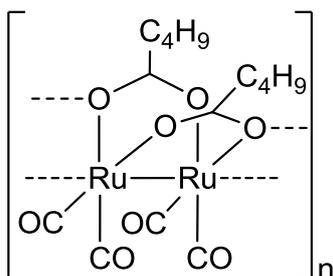
**Abbildung 16:** IR-Spektrum des mononuklearen Komplexes  $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{MeCOO})_2(\text{RCOO})]\text{Na}$  (**21**),  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_3\text{CH}_2$ .

Die große Differenz der Carboxylatbanden von über 200 Wellenzahlen bekräftigt die einzähnige Koordination der Liganden. Vergleicht man die IR- und NMR-Spektren von Feststoff **F** und Komplex **21**, so kann darauf geschlossen werden, dass der Komplex **21** unter anderem Bestandteil des isolierten Feststoffs **F** ist. Mittels IR- und NMR-Spektroskopie konnte gezeigt werden, dass sich der mononukleare Komplex **21** ebenfalls durch Lösen in Donorlösungsmitteln in den entsprechenden dinuklearen Carboxylat-verbrückten Komplex  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{RCOO}(\text{L})]_2$  umwandelt.

#### 4.3.2 Isolierung des polymeren Valerat-verbrückten Komplexes **3**

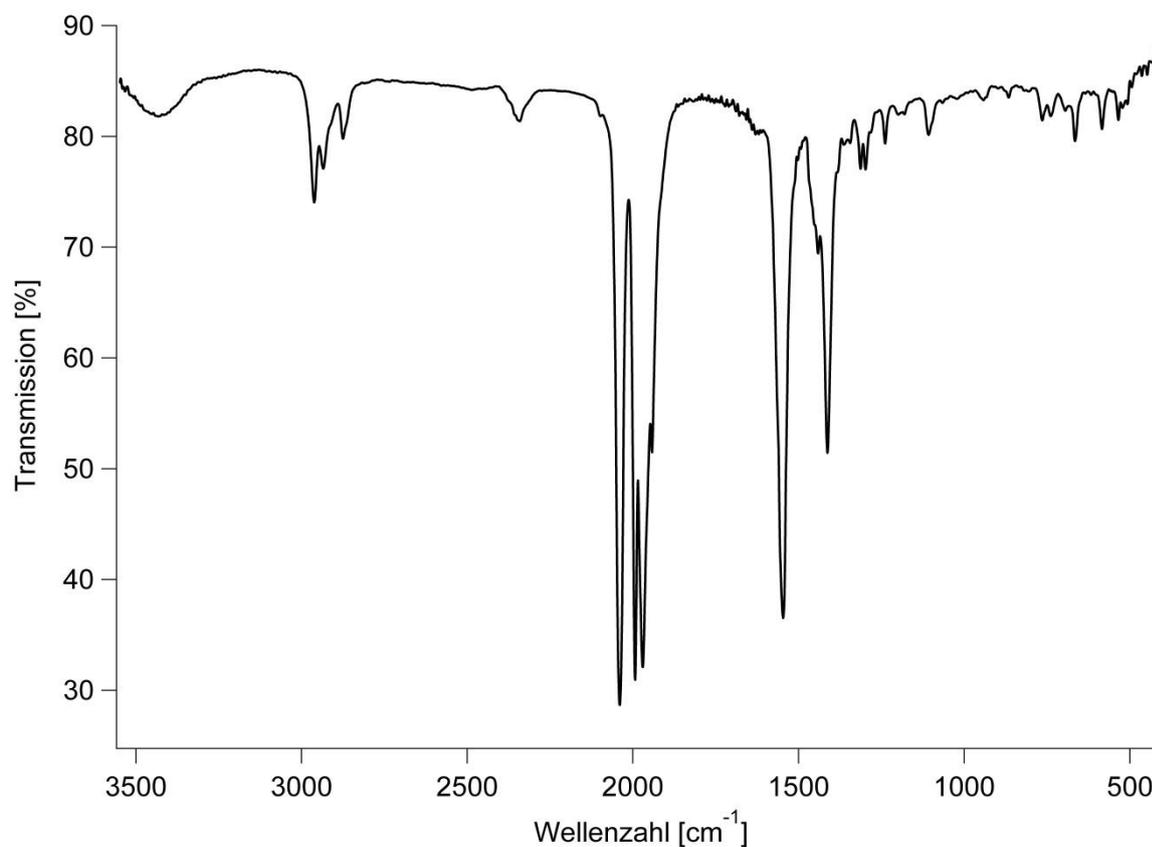
In einem weiteren Versuch wurde der aktive Katalysatorsumpf **E** mit Wasser versetzt und bei Raumtemperatur stehen gelassen. Nach einigen Minuten konnte die Bildung von drei Phasen beobachtet werden, wobei sich in der untersten Phase ein orangefarbener Feststoff auf dem Boden absetzte. Der Feststoff konnte isoliert werden und durch IR- und NMR-Spektroskopie eindeutig als die literaturbekannte

polymere Verbindung  $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COO})]_n$  (**3**) identifiziert werden (Abbildung 17).



**Abbildung 17:** Struktureinheit des aus dem Katalysatorsumpf **E** isolierten Komplexes  $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COO})]_n$  (**3**).

Im IR-Spektrum ist bei ca.  $2000\text{ cm}^{-1}$  ein charakteristisches Muster der Carbonyl-Schwingungsbanden zu beobachten und die Valenzschwingungsbanden der Carboxylat-Liganden liegen im typischen Bereich für verbrückende Carboxylate (Abbildung 18).

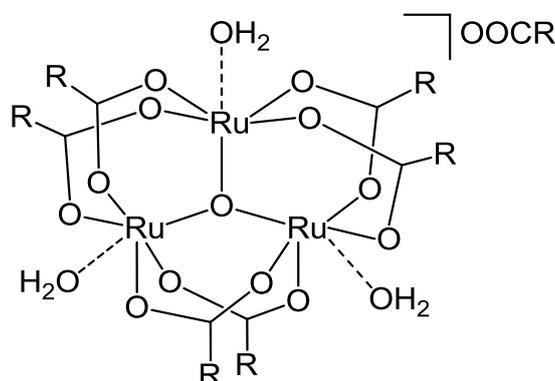


**Abbildung 18:** IR-Spektrum des isolierten Polymeres  $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COO})]_n$  (**3**).

Da es vor der Zugabe von Wasser keinen Hinweis auf das Vorliegen der polymeren Verbindung gab liegt die Vermutung nahe, dass sich der unbekannte aktive Katalysator durch Anwesenheit von Wasser verändert hat und nach einiger Zeit als unlösliches Polymer ausgefallen ist.

### 4.3.3 Isolierung des trinuklearen $\mu^3$ -Oxo-Komplexes

Führt man die Umvinylierungsreaktion mit Rutheniumchlorid nicht im geschlossenen Autoklaven, sondern in einem offenen Reaktionsgefäß durch, so kann neben dem mononuklearen Komplex **21** eine weitere Ruthenium-Carboxylat Verbindung isoliert werden. Es handelt sich hierbei um den dunkel grünen trinuklearen Komplex  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{RCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OOCR}$  (Abbildung 19).



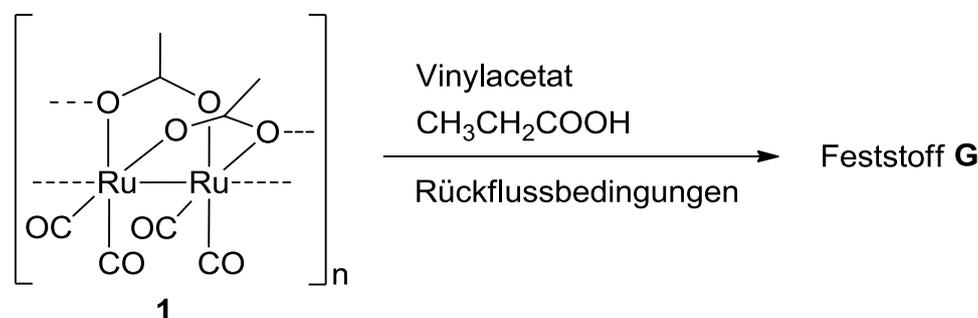
**Abbildung 19:** Allgemeine Struktur der trinuklearen Ruthenium-Carboxylat Komplexes  $[\text{Ru}_3\text{O}(\text{RCOO})_6(\text{H}_2\text{O})_3]\text{OOCR}$ ;  $\text{R} = \text{CH}_3, \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3$ .

Diese Komplexklasse ist literaturbekannt und gut untersucht, daher konnte die Entstehung mittels IR-Spektroskopie eindeutig nachgewiesen werden. Da der trinukleare Komplex jedoch keinerlei Aktivität in der Umvinylierung zeigte und deswegen als unerwünschtes Nebenprodukt angesehen werden kann, wurden seine Eigenschaften nicht näher betrachtet.

Alle isolierten Verbindungen wurden auf ihre Aktivität in der Umvinylierung getestet und es konnte gezeigt werden, dass der unbekannte Feststoff **F** die größte Aktivität besitzt. Außerdem konnte bei wiederholtem Einsatz der isolierten Verbindungen **21** und **3** bei der Umvinylierung immer wieder die Bildung eines Komplexes beobachtet werden, welcher große Ähnlichkeit zum Feststoff **F** aufweist.

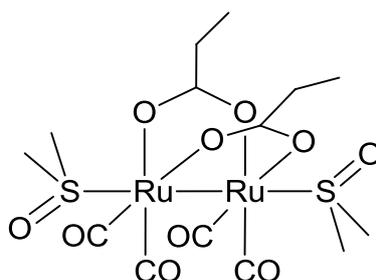
#### 4.4 Synthese und Charakterisierung der aktiven Katalysator-Spezies

Die Bildung des gleichen aktiven Katalysators konnte unter Bedingungen der Umvinylierung unabhängig von der eingesetzten Ruthenium-Quelle immer wieder beobachtet werden. Hierfür wurden die IR-Spektren der eingeeengten Reaktionsmischungen verglichen. Daher lag es nahe den Katalysator zur Gewinnung in höherer Reinheit auf Basis einer anderen Ruthenium-Quelle, als basenaktiviertes Rutheniumchlorid, zu synthetisieren. Der Umsatz der polymeren Verbindung  $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{COO})]_n$  **1** mit Vinylacetat und Propionsäure unter Rückflussbedingungen führte beispielsweise zu einem Feststoff mit gleichen Eigenschaften und Aktivitäten wie **F**. Aufgrund der Entstehung weniger und leichter abtrennbarer Nebenprodukte konnte dieser in höherer Reinheit gewonnen und somit leichter analysiert werden. Es handelt sich hierbei um einen farblosen Feststoff (**G**) der nur in potenziellen Donorlösungsmitteln löslich ist (Schema 7).



**Schema 7:** Synthese der aktiven Katalysator-Spezies **G**.

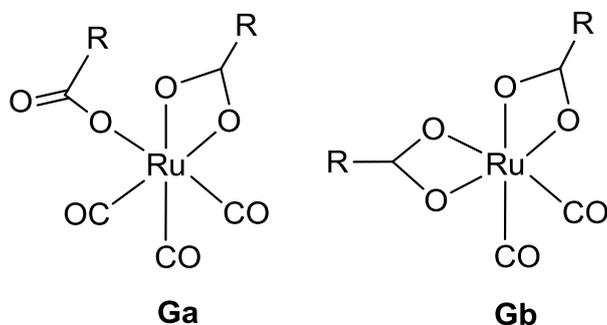
Durch leichtes Erhitzen des Feststoffs **G** in DMSO konnte ein gelber kristalliner Feststoff erhalten werden, dessen Struktur eindeutig mittels Röntgenstrukturanalyse ermittelt werden konnte (Abbildung 20).



**Abbildung 20:** Struktur des dinuklearen DMSO-Komplexes (**9**).

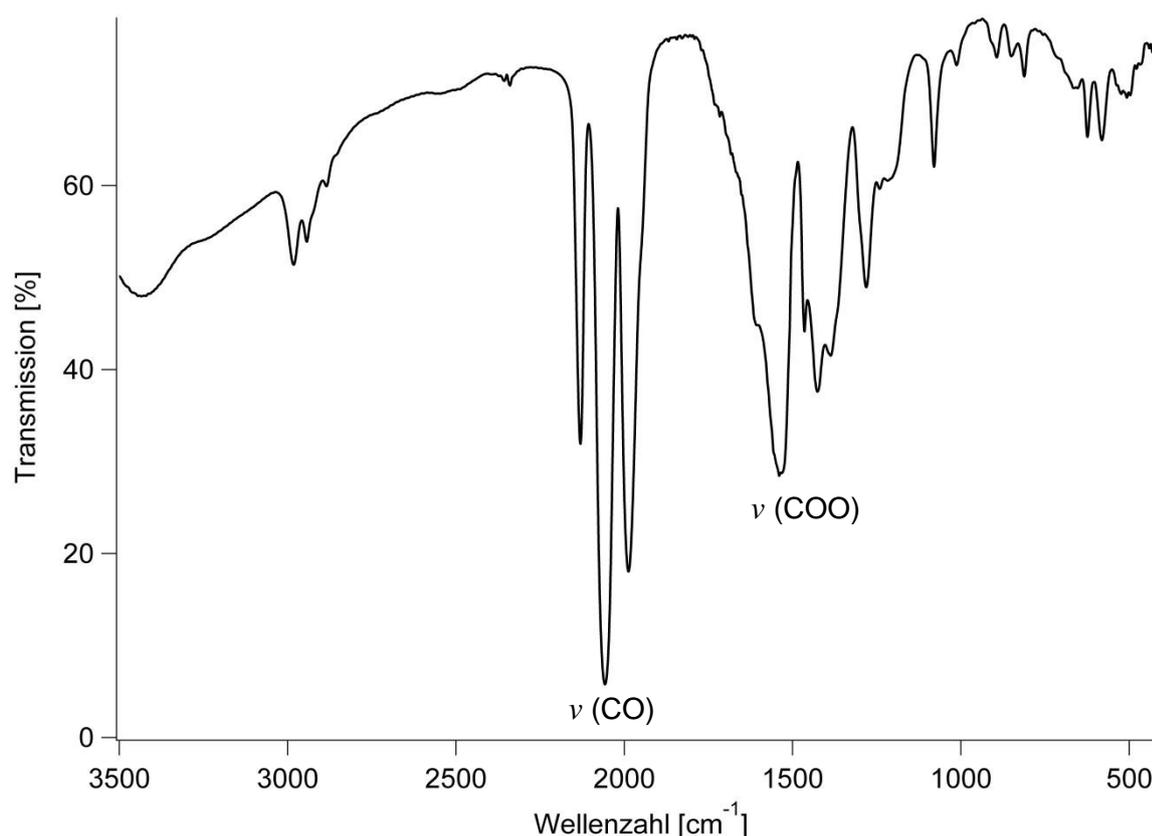
Die Diskussion zu den analytischen Daten des dinuklearen Komplexes **9** ist in Abschnitt 4.5.2 zu finden.

Die IR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR Daten des farblosen Feststoffs **G** lassen sich gut mit dem Vorliegen eines Gemisches aus zwei mononuklearen Ruthenium(II)-Carbonyl-Carboxylaten in Einklang bringen (Abbildung 21).



**Abbildung 21:** Strukturvorschlag für den aktiven Katalysator **G**.

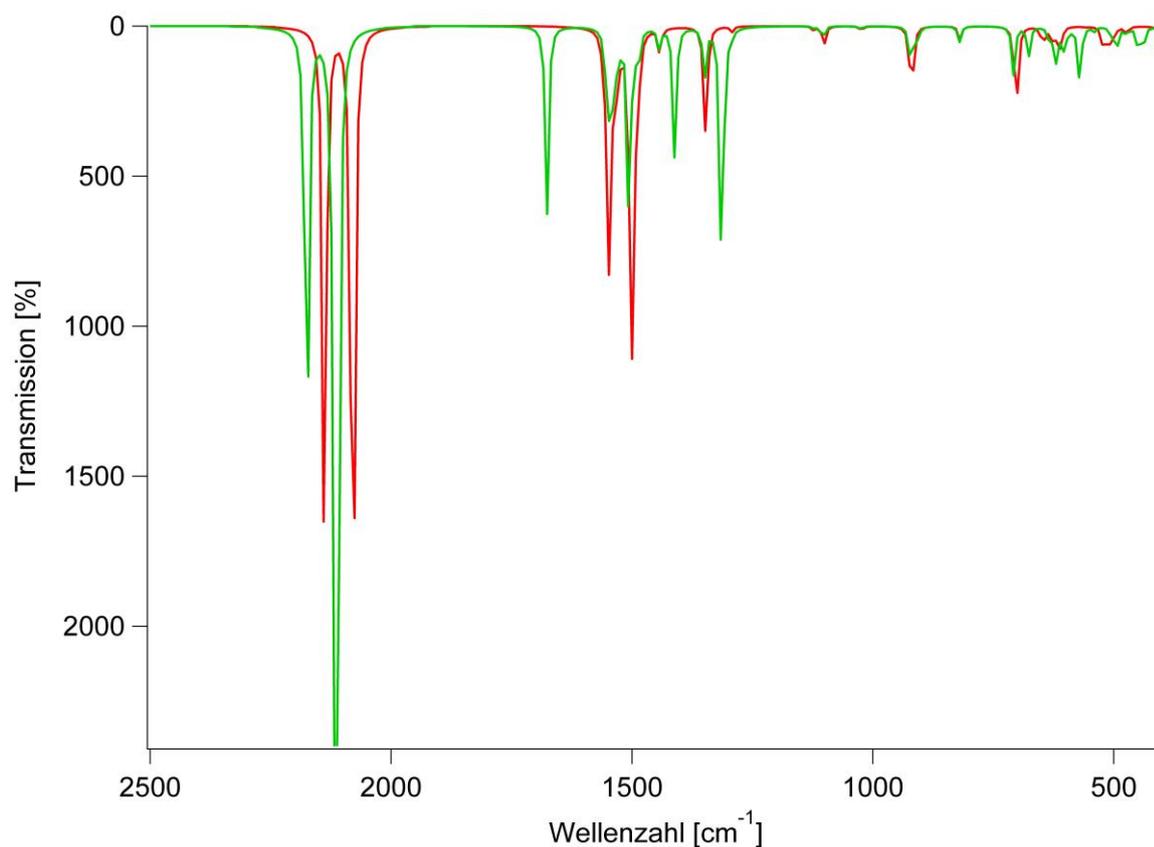
Das IR-Spektrum des Feststoffs **G** zeigt drei intensive Carbonyl-Schwingungsbanden, wobei die mittlere Bande eine Überlagerung zweier Banden darstellt (Abbildung 22).



**Abbildung 22:** IR-Spektrum der aktiven Katalysatorspezies **G**.

Die zwei sehr intensiven Carbonyl-Schwingungsbanden bei ca. 2057 und 1987  $\text{cm}^{-1}$  sind charakteristisch für einen mononuklearen Ruthenium(II)-Carboxylat Komplex mit zwei äquatorialen Carbonyl-Liganden. Die zwei Schwingungsbanden bei ca. 2129 und 2057  $\text{cm}^{-1}$  sind charakteristisch für mononukleare Ruthenium(II)-Carboxylate mit drei facial angeordneten Carbonyl-Liganden. Da Ruthenium(II)-Komplexe bevorzugt in oktaedrischer Form vorliegen, ist unter Beibehaltung der Oxidationsstufe +II nur eine chelatartige Koordination der Carboxylat-Liganden möglich. Im IR-Spektrum weisen zweizählige Carboxylat-Liganden charakteristische Banden im Unterschied zu den verbrückten und einzähnig koordinierten Vertretern auf (siehe Abschnitt 3.2.4). Im vorliegenden Fall kann wegen einer sehr geringen Differenz ( $\Delta = 77$ ) der intensiven symmetrischen (1462  $\text{cm}^{-1}$ ) und asymmetrischen (1539  $\text{cm}^{-1}$ ) Carboxylat-Valenzschwingungen auf eine chelatartige Koordination geschlossen werden.<sup>[37]</sup> Die Schwingungsbanden des einzähnig koordinierten Carboxylat-Liganden sind überlagert und nur ansatzweise bei ca. 1610  $\text{cm}^{-1}$  zu sehen. Weitere Belege liefern, die auf Grundlage von DFT-Rechnungen bestimmten theoretischen Schwingungs-

frequenzen der beiden mononuklearen Komplexe **Ga** und **Gb** aus Abbildung 21. Die daraus erhaltenen IR-Spektren sind in Abbildung 23 dargestellt.



**Abbildung 23:** Theoretische IR-Spektren der mononuklearen Komplexe mit zwei (rot) und drei (grün) Carbonyl-Liganden, auf Grundlage von DFT-Rechnungen; Ca. 3 % zu höheren Wellenzahlen verschoben.

Geht man davon aus, dass bei einem Gemisch der zwei mononuklearen Komplexe eine Überlagerung der mittleren Carbonylbanden stattfindet, so ist das berechnete Spektrum (Abbildung 23) sehr ähnlich zu dem gemessenen IR-Spektrum des Feststoffs **G** (Abbildung 22). Das Carbonylmuster besteht aus drei Schwingungsbanden mit gleichem Verhältnis der Intensitäten. Im gemessenen IR-Spektrum des Feststoffs **G** sind die Valenzschwingungsbanden der Carboxylat-Liganden sehr breit, was einen Vergleich schwierig macht. Dennoch liegen sie im berechneten Wellenzahlenbereich.

Durch Lösen des Feststoffs **G** in CD<sub>3</sub>COOD und Einengen der Reaktionslösung, kann ein Feststoff erhalten werden, dessen Carboxylat-Schwingungsbanden um 20 nach kleineren Wellenzahlen verschoben sind. Dies liegt an dem Austausch der

Propionat- und Acetat-Liganden durch  $[\text{CD}_3\text{COO}]^-$ . Die Schwingungsbanden des deuterierten Carboxylats sind aufgrund der höheren Masse bei kleineren Wellenzahlen zu finden. Der sehr leichte Austausch der Carboxylat-Liganden kann auch in anderen Experimenten beobachtet werden, wobei die im Überschuss vorliegende Carbonsäure bevorzugt als Carboxylat-Ligand am Ruthenium zu finden ist.

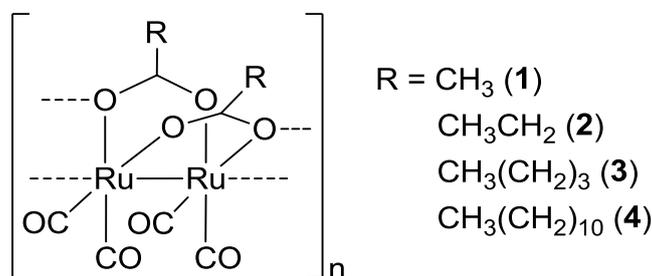
Eine weitere Methode um den aktiven Katalysator in reiner Form zu erhalten ist die Umsetzung von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  mit einer Carbonsäure unter Rückflussbedingungen an Luft. Durch Zusatz von Vinylacetat kann der Anteil des Tricarbonyl-Komplexes im entstehenden Gemisch erhöht werden (siehe Abschnitt 4.5.3, Synthese von **19**).

Der Vergleich mit Analysedaten definierter Referenzverbindungen soll die vorgeschlagene Struktur der aktiven Katalysator-Spezies im Folgenden bekräftigen.

## 4.5 Synthese und Eigenschaften von Referenzverbindungen

### 4.5.1 Polynukleare Ruthenium(I)-Carbonyl-Carboxylate

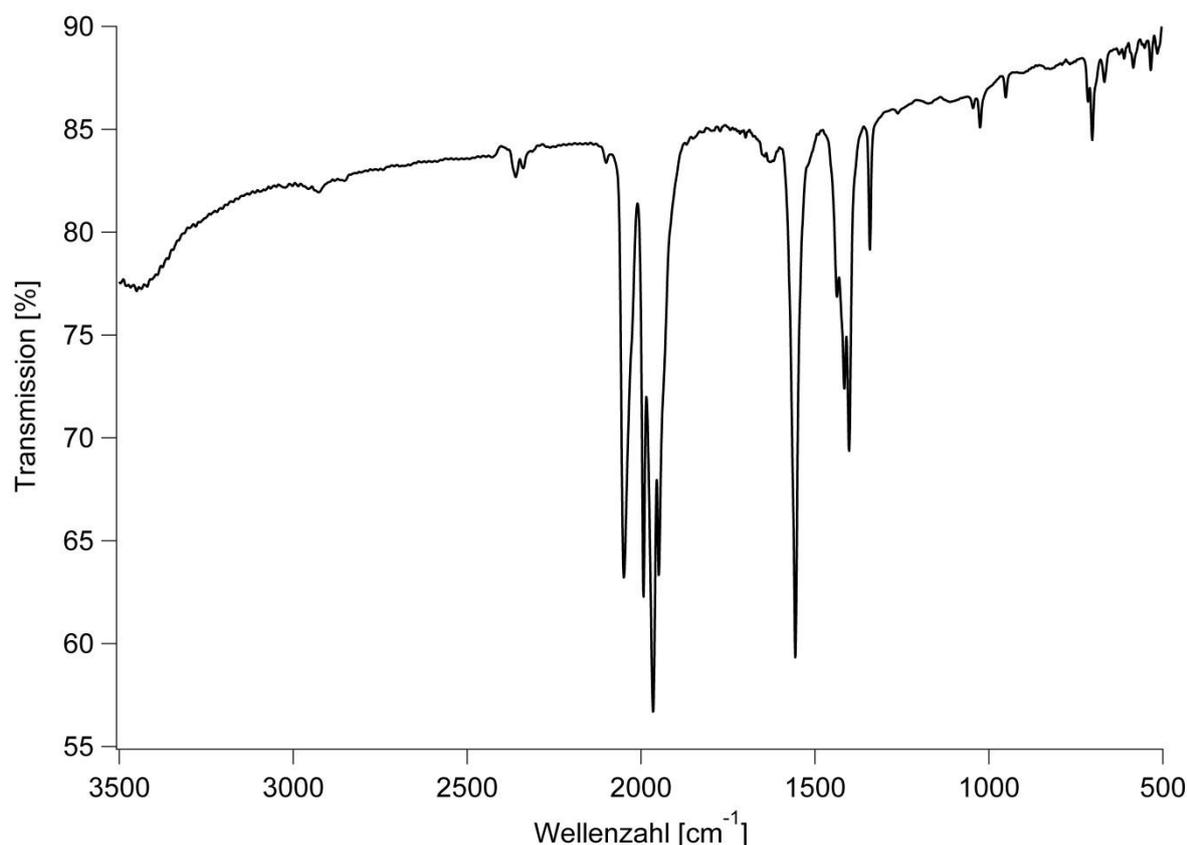
Die polymeren Verbindungen der allgemeinen Form  $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{RCOO})]_n$  konnten auf Basis von Essigsäure, Propionsäure, Valeriansäure und Laurinsäure (Abbildung 24) nach der klassischen Methode von *Lewis et al.* synthetisiert werden.<sup>[15]</sup>



**Abbildung 24:** Dinukleare Struktureinheit der nach *Lewis et al.* synthetisierten Polymere (**1-4**).

Bei Verwendung von Toluol als Lösungsmittel muss die Carbonsäure nicht in sehr großem Überschuss eingesetzt werden, was die Reinigung des Produktes besonders im Falle von Laurinsäure erleichtert. Um die entsprechende polymere Ruthenium(I)-

Verbindung zu erhalten muss die Synthese unter Sauerstoffausschluss durchgeführt werden. Unter Anwesenheit von Sauerstoff findet eine weitere Oxidation zu Ruthenium(II) statt. In fast allen Fällen konnten sehr gute Ausbeuten um 95 % erzielt werden, was mit der in der Literatur angegebenen Ausbeute für das Acetato-Polymer (1) im Einklang steht. Nur beim Einsatz von Laurinsäure wurde eine geringere Ausbeute von 38 % erhalten, was an der erschwerten Abtrennung des Produktes (4) von den schwerflüchtigen Komponenten lag. Die Analytik der polymeren Verbindungen erwies sich als kompliziert, da sie nur in Donorlösungsmitteln löslich sind unter deren Einfluss sie zu den dinuklearen Vertretern depolymerisieren. Im Falle von schwach koordinierenden Lösungsmitteln wie THF oder H<sub>2</sub>O kann die polymere Verbindung durch Entfernung des Lösungsmittels nach dem Lösen zurückgewonnen werden. Die IR-Spektroskopie erwies sich als Methode der Wahl, um polymere Ruthenium(I)-Carbonyl-Carboxylate zu identifizieren und sie von ihren dinuklearen Vertretern zu unterscheiden. Aufgrund der erniedrigten Symmetrie, durch die alternierende Verknüpfung der dinuklearen Einheiten zu einer Kette, ergibt sich ein charakteristisches Carbonylmuster aus vier Schwingungsbanden (Abbildung 25).

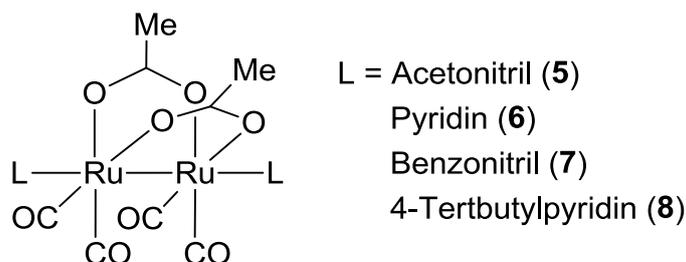


**Abbildung 25:** IR-Spektrum der polymeren Verbindung 1.

Die Wellenzahlen liegen in dem für Ruthenium(I)-Carbonyl- üblichen Bereich von 2050-1950 cm<sup>-1</sup>. Die asymmetrische Valenzschwingung der Carboxylat-Liganden wird bei ca. 1550 cm<sup>-1</sup> und die symmetrische Valenzschwingung bei etwa 1410 cm<sup>-1</sup> beobachtet. Die Wellenzahlendifferenz von 140 cm<sup>-1</sup> ist charakteristisch für eine Metall-verbrückende zweizählige Carboxylat-Einheit.<sup>[37]</sup>

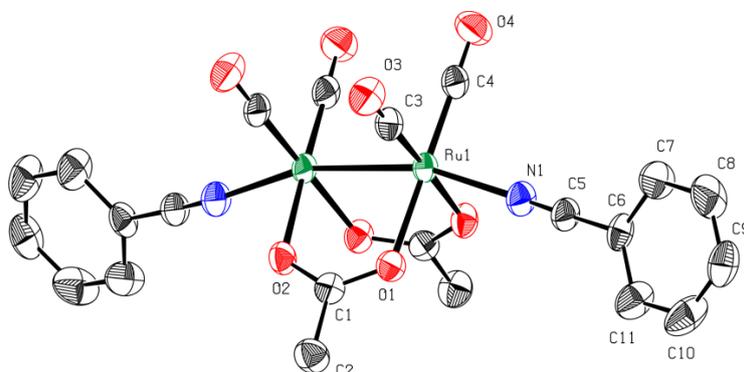
#### 4.5.2 Dinukleare Ruthenium(I)-Carbonyl-Carboxylate

Die soeben beschriebenen polymeren Ruthenium-Verbindungen depolymerisieren sehr leicht in Anwesenheit von potenziellen Donoren zu ihren dinuklearen Vertretern. So konnte durch leichtes Erhitzen des Polymers im entsprechenden Donorlösungsmittel die dinukleare Verbindung mit Acetonitril, Pyridin, Benzotrionitril und 4-Tertbutylpyridin erhalten werden (Abbildung 26).



**Abbildung 26:** Allgemeine Struktur der dinuklearen Ruthenium-Carbonyl-Carboxylate.

Die Ausbeuten liegen für die Depolymerisierung bei moderaten 66-77 %. Da die dinuklearen Verbindungen bereitwillig Einkristalle bilden, konnten fast alle Komplexe mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden. In Abbildung 27 ist die Röntgenstruktur des dinuklearen Komplexes **7** abgebildet, die Wasserstoff-Atome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt.

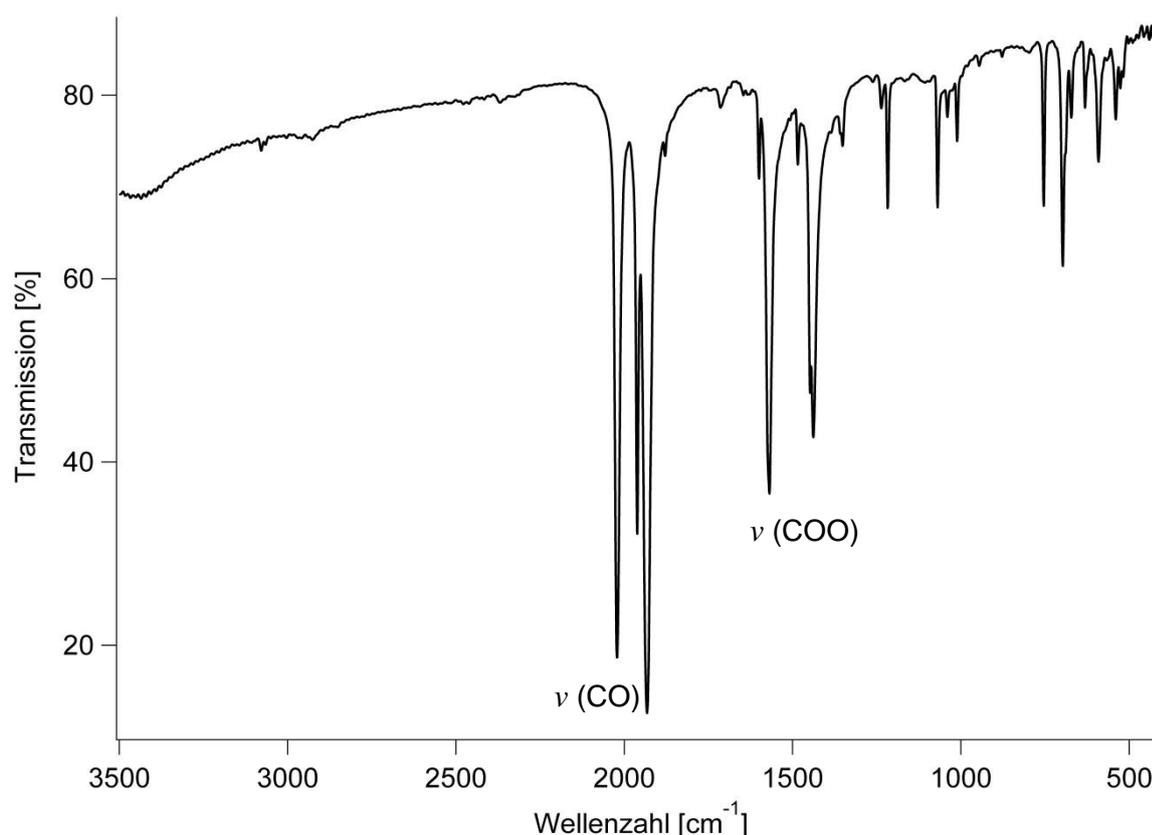


**Abbildung 27:** Röntgenstruktur des dinuklearen Komplexes **7**.

Es handelt sich bei dieser Verbindung um einen dinuklearen Komplex, welcher durch zwei *cis*-ständige Acetatgruppen verbrückt ist. Der Ru-Ru Abstand beträgt 2.6782(7) Å. Die Anordnung der Atome N1-Ru1-Ru1a-N1a ist, mit einem Winkel von 163.37(7) ° nicht linear, wobei die Benzonitril-Liganden zur Seite der Carboxylat-Liganden geneigt sind. Die Ru1-N1 Bindungslänge liegt bei 2.179(3) Å und ist fast identisch mit den Ru-N Bindungslängen von Komplexen mit ähnlichen Stickstoff-Donorliganden. Auf die C5-N1 Bindungslänge hat die Koordination am Ruthenium keinen Einfluss mehr, diese liegt mit 1.149(5) Å genau im Bereich von CN-Dreifachbindungen. Sowohl die Carboxylat-Liganden wie auch die Carbonyl-Liganden stehen annähernd senkrecht zu einander. Der Winkel zwischen den Carbonyl-Liganden (C3-Ru1-C4) beträgt 87.87(15) ° und der Winkel zwischen den Acetat-Liganden (Ru1a-Ru1-O1) 82.57(7) °. Die molekulare Struktur dieser Art von

Komplexen, der allgemeinen Form  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{RCOO})(\text{L})]_2$ , ist bereits detailliert untersucht und in der Literatur für verschiedene terminale Liganden (L) beschrieben.<sup>[22]</sup>

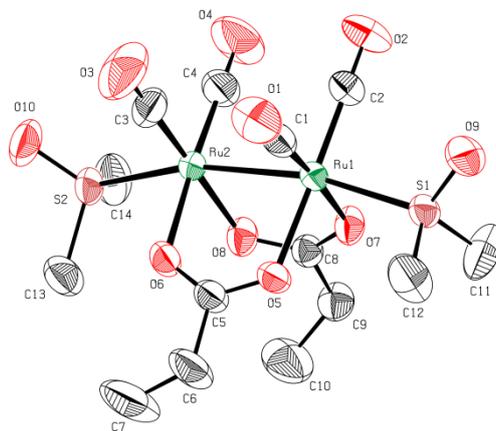
Bei der Umwandlung vom Polymer zum Dimer entstehen möglicherweise andere Ruthenium-Verbindungen, welche jedoch nicht isoliert und charakterisiert werden konnten. Die IR-Spektren der Carboxylat-verbrückten, dinuklearen Ruthenium(I)-Carbonyle unterscheiden sich von denen der polymeren Verbindungen in ihren Carbonyl-Schwingungsmustern. Die Carbonyl-Schwingungsbanden der dinuklearen Verbindungen sind im Allgemeinen bei kleineren Wellenzahlen zu finden. Außerdem sind im Gegensatz zu den polymeren Verbindungen nur drei intensive Banden im IR-Spektrum zu beobachten, wobei die mittlere Bande eine kleinere Intensität aufweist als die äußeren (Abbildung 28).



**Abbildung 28:** IR-Spektrum des dinuklearen Komplexes  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{py})]_2$  (**6**).

Eine weitere Ausgangsverbindung um dinukleare Komplexe zu erhalten eröffnete sich durch das Lösen des aktiven Katalysatorgemisches **G** in koordinierenden Lösungsmitteln. Auf diese Weise konnte das DMSO-Dimer **9** in kristalliner Form

erhalten werden und mittels Röntgenstrukturanalyse eindeutig bestimmt werden (Abbildung 29).

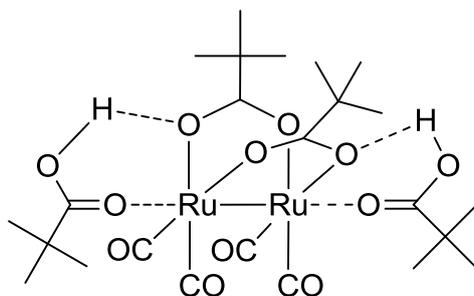


**Abbildung 29:** Röntgenstruktur des dinuklearen Komplexes **9**.

Die Röntgenstruktur des DMSO-Komplexes **9** ist fast identisch mit der des Benzonitril-Komplexes **7**. Die Ru1-S1 Bindung ist mit 2.4081(7) Å etwas länger als die Ru1-N1 Bindung. Dies liegt möglicherweise an dem hohen sterischen Anspruch des Schwefel-Liganden. Die Ru1-Ru2 Bindung ist in Komplex **9** nur minimal kürzer als in Komplex **7** und der Ru2-Ru1-S1 Bindungswinkel beträgt 167.40(2) ° anstelle von 163.37(7) °.

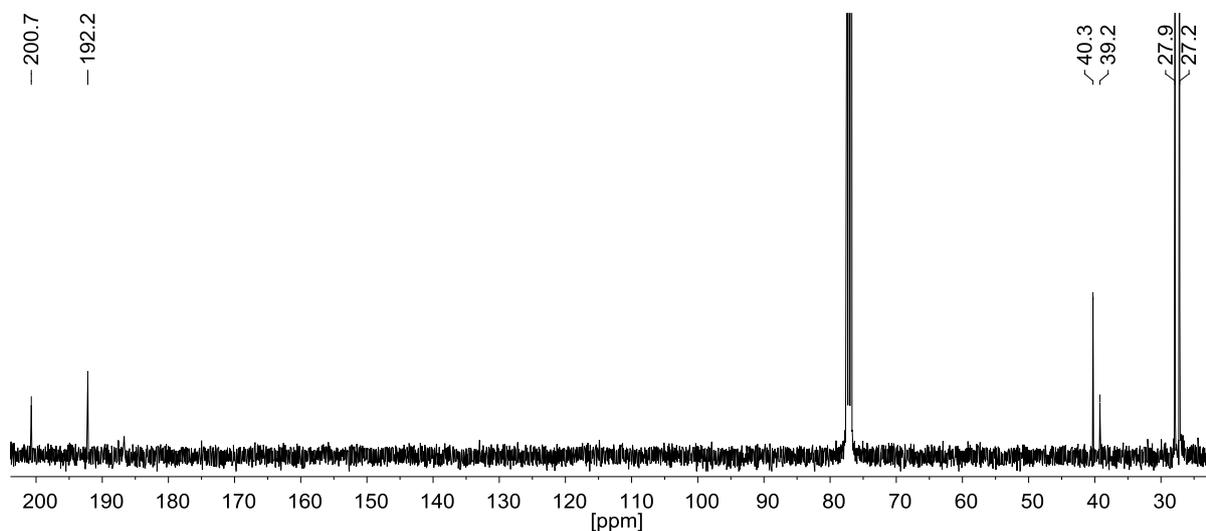
Die Ausbeute konnte aufgrund der kleinen Ansatzmenge hierbei nicht bestimmt werden, es gab jedoch laut IR-Spektroskopie keinerlei Hinweise auf die Entstehung anderer Ruthenium-Carbonyle.

Im Gegensatz zur Umsetzung von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  mit geradkettigen Carbonsäuren entsteht durch Erhitzen mit Pivalinsäure nicht das Polymer sondern eine dinukleare Verbindung, wie sie in Abbildung 30 zu sehen ist.



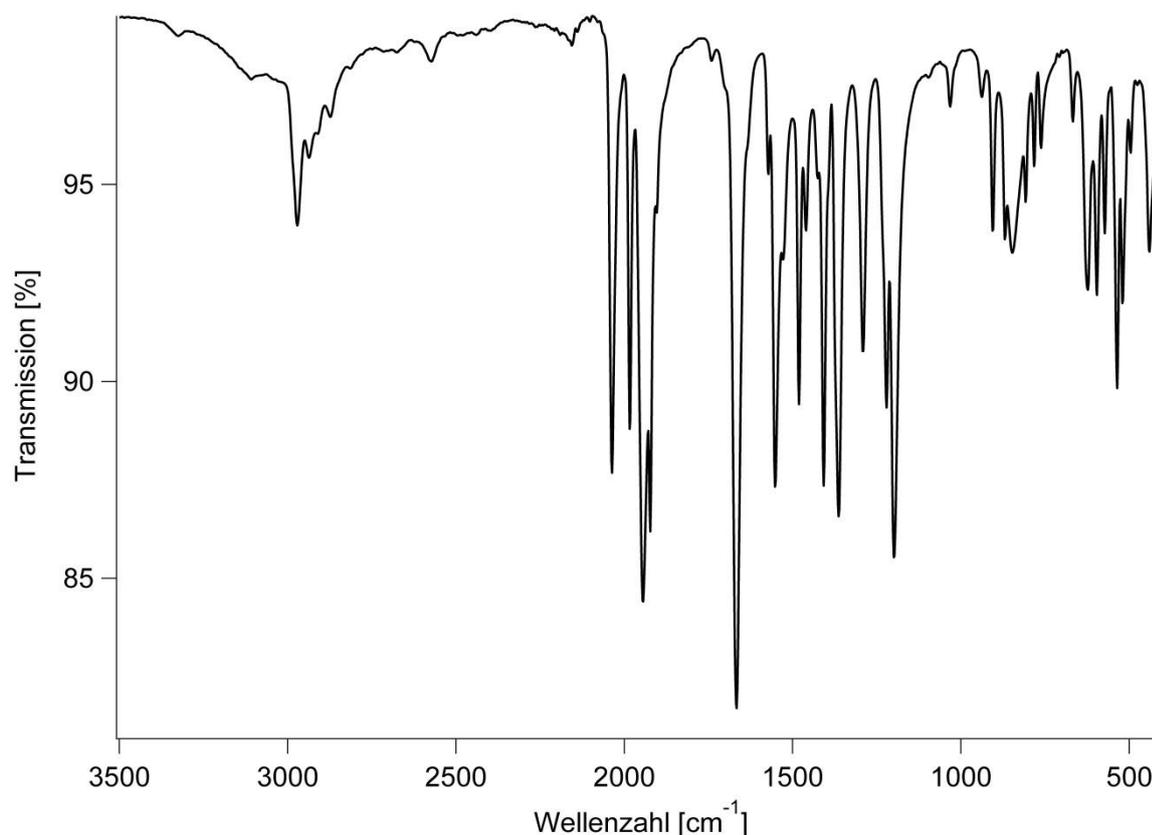
**Abbildung 30:** Dimere Struktur des Pivalinsäure-Komplexes **10**.

Die Rutheniumzentren sind durch zwei Pivalat-Liganden verbrückt und koordinieren zusätzlich jeweils ein Pivalinsäuremolekül in terminaler Position. Die Pivalinsäure-Liganden treten durch Wasserstoffbrücken mit den Brückenliganden in Wechselwirkung. Ein Grund für die Bevorzugung der dinuklearen Struktur könnte in dem hohen sterischen Anspruch der Pivalinsäure im Vergleich zu den geradkettigen Säuren liegen. Für die Umsetzung von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  mit Benzoesäure ist die Bildung der gleichen Struktureinheit in der Literatur beschrieben.<sup>[31]</sup> Die Reaktion muss unter strengem Sauerstoffausschluss durchgeführt werden, sonst erfolgt eine Weiteroxidation zu Ruthenium(II). Die dinukleare Rutheniumverbindung **10** kann in sehr guten Ausbeuten von 95 % erhalten werden, wobei keine Bildung des polymeren Analogons zu beobachten ist. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum ist das Signal der Carbonyl-Liganden bei ca. 201 ppm zu finden (Abbildung 31). Auffällig ist hierbei, dass nur ein Carboxylat-Signal der koordinierten Pivalat- und Pivalinsäure-Liganden bei 192 ppm im Spektrum zu finden ist.



**Abbildung 31:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des dinuklearen Pivalat-Komplexes **10**.

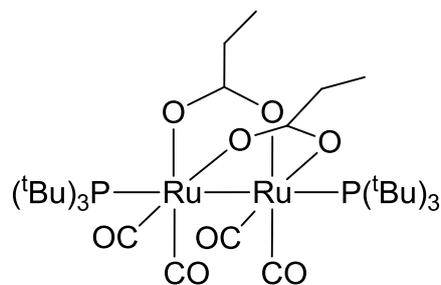
Das IR-Spektrum zeigt hingegen deutliche Schwingungsbanden beider Carboxylat-Liganden, wobei aufgrund der großen Frequenzverschiebung deutlich zwischen den verbrückenden Pivalat-Liganden und den terminalen Pivalinsäure-Molekülen unterschieden werden kann (Abbildung 32).



**Abbildung 32:** IR-Spektrum des Pivalat-Komplexes **10**.

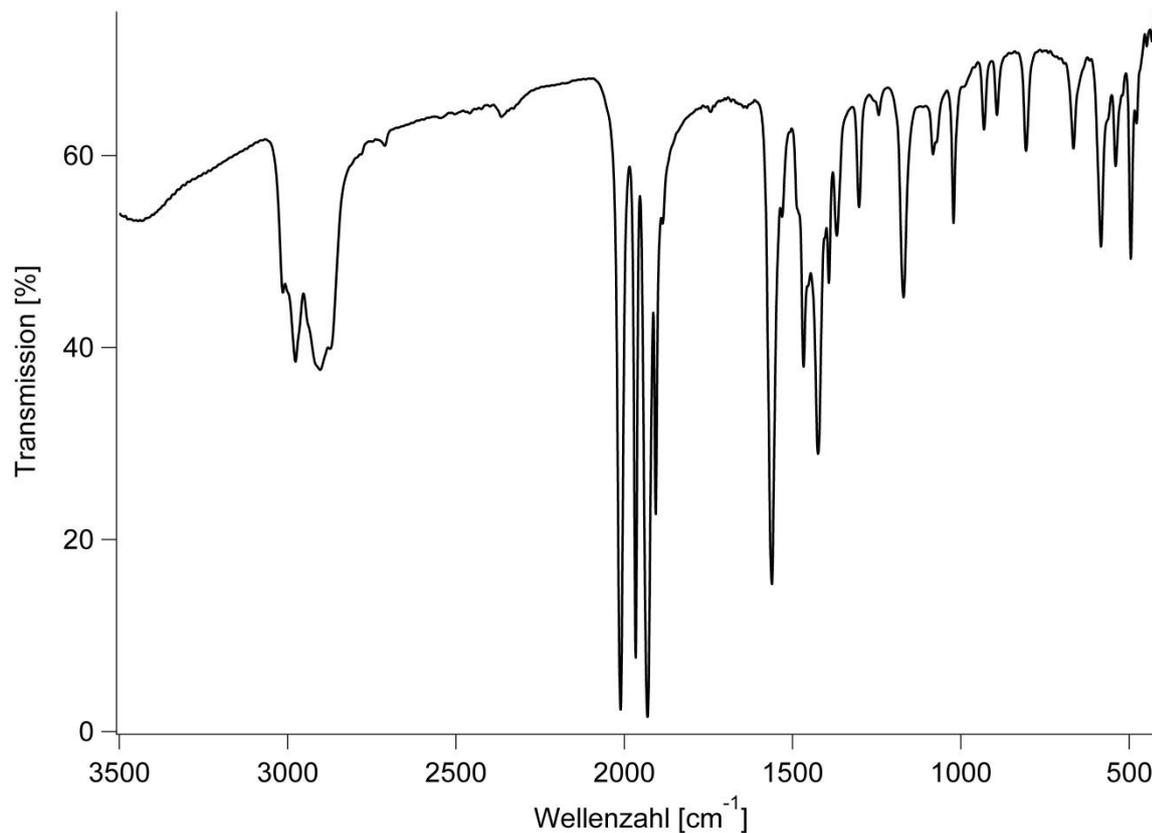
Die Carboxylat-Schwingungsbande der Säure ist bei 1675 cm<sup>-1</sup> zu finden und die der verbrückenden Pivalat-Liganden bei 1555 cm<sup>-1</sup>. Das Schwingungsmuster für die Carbonyl-Liganden besteht aus vier Banden zwischen 2042 und 1924 cm<sup>-1</sup>. Die Banden sind im Vergleich zu den dinuklearen Vertretern mit Lösungsmittel-Liganden bei etwas höheren Wellenzahlen zu finden.

Nach Vorschrift von *Schumann et al.* wurde ausgehend von Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> der dinukleare Phosphan-Komplex **11** synthetisiert (Abbildung 33).<sup>[16]</sup>



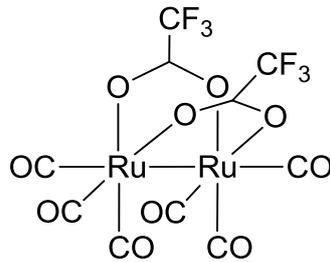
**Abbildung 33:** Struktur des Phosphan-Komplexes  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})(\text{P}(\text{tBu})_3)]_2$  (**11**).

Die hierbei erreichte Ausbeute liegt mit 73 % im angegebenen Bereich für die Synthesen ähnlicher Komplexe. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum ist das Signal der Carbonyl-Liganden bei ca. 208 ppm zu finden. Im Vergleich zu den bisher besprochenen dinuklearen Vertretern ist es stark tieffeldverschoben, was durch die Verringerung der Elektronendichte im Komplex durch die Phosphan-Liganden erklärt werden kann. Die Carbonyl-Schwingungsbanden im IR-Spektrum sind bei recht kleinen Wellenzahlen von 2010-1906  $\text{cm}^{-1}$  zu finden und zeigen das typische Muster für dinukleare Komplexe (Abbildung 34).



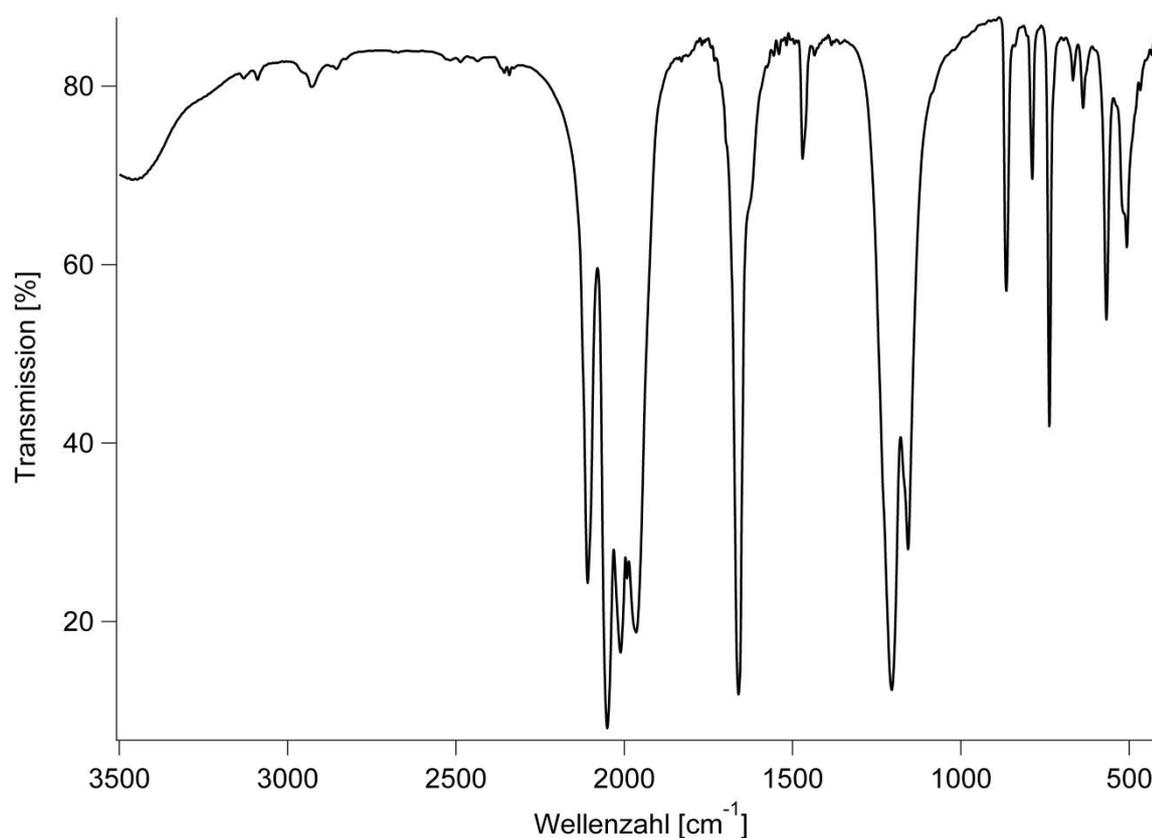
**Abbildung 34:** IR-Spektrum des Phosphan-Komplexes **11**.

Der dinukleare Hexacarbonyl-Komplex **12** konnte nach der Synthesevorschrift von *Fachinetti et al.* hergestellt werden (Abbildung 35).<sup>[23]</sup>



**Abbildung 35:** Struktur des Hexacarbonyl-Komplexes  $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{CF}_3\text{COO})]_2$  (**12**).

Hierfür muss in die Reaktionsmischung zusätzlich CO-Gas eingeleitet werden. Die Synthesemethode erwies sich als ungeeignet, da sie aus unerklärlichen Gründen oft nicht zum gewünschten Produkt und angemessenen Ausbeuten führte. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum ist in Analogie zu mononuklearen Tricarbonyl-Komplexen nur ein Signal der Carbonyl-Liganden zu finden. Dies liegt mit ca. 199 ppm zwischen den typischen Signalen für mononukleare und polymere bzw. dinukleare Ruthenium-Carbonyl-Carboxylate. Im IR-Spektrum tritt neben dem Carbonylmuster im Bereich von  $2050\text{ cm}^{-1}$  und  $1965\text{ cm}^{-1}$  eine Schwingungsbande bei  $2108\text{ cm}^{-1}$  auf (Abbildung 36). Diese kommt durch die Schwingung der terminal koordinierten Carbonyl-Liganden zustande.



**Abbildung 36:** IR-Spektrum des Hexacarbonyl-Komplexes **12**.

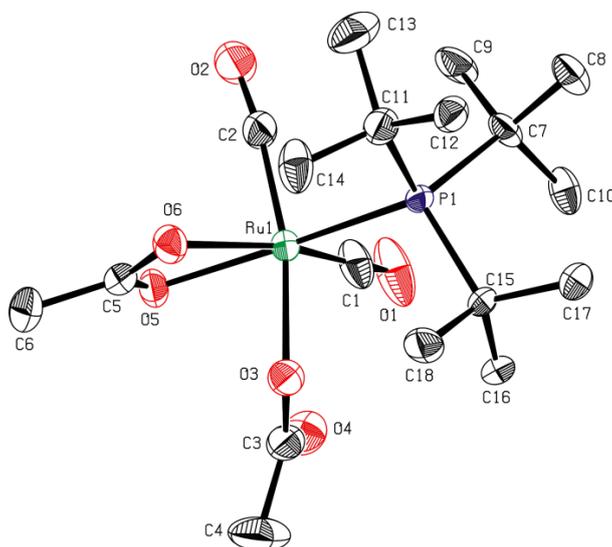
Im Vergleich zu den aliphatischen Carboxylat-Liganden sind die Valenzschwingungsbanden der Trifluoracetat-Liganden bei viel höheren Wellenzahlen ( $1660\text{ cm}^{-1}$  und  $1470\text{ cm}^{-1}$ ) zu finden.

Die Synthese nach *Kepert et al.* erwies sich ebenfalls als geeignete Methode, um dinukleare Ruthenium-Carbonyl-Carboxylate auf einfache und schnelle Weise zu erhalten.<sup>[22]</sup> Der dinukleare Pivalat-verbrückte Komplex  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{tBuCOO})(\text{py})_2]$  (**13**) konnte mit Hilfe dieser Methode synthetisiert werden.

Die hierfür eingesetzte Ruthenium-Carbonyl Quelle  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$  (**14**) zeichnet sich durch einen unproblematischen Austausch der Chlorid-Liganden gegen Carboxylat-Liganden aus. Durch Zugabe des entsprechenden Donor-Liganden (Pyridin) zur Reaktionsmischung kann die gewünschte dinukleare Verbindung erhalten werden. Wie auch in der Literatur für vergleichbare Komplexe angegeben, werden bei dieser Methode nur recht schlechte Ausbeuten von ca. 50 % erreicht. Ein Grund hierfür könnte die Anwesenheit des unreaktiven  $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{Cl}_2]_2$  sein, welches als Nebenprodukt bei der Synthese des Polymers  $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$  entsteht.

### 4.5.3 Mononukleare Ruthenium(II)-Carbonyl-Carboxylate

In essigsäurem Medium können dinukleare Ruthenium(I)-Komplexe zu mononuklearen Ruthenium(II)-Komplexen oxidiert werden. *Salvini et al.* berichteten ausführlich über die Untersuchung der Oxidation von Phosphan-Dimeren zu Monomeren (Kapitel 3.2.2).<sup>[24]</sup> In Abhängigkeit von der Art des terminalen Liganden im Dimer, konnten durch Oxidation mit Essigsäure zwei unterschiedliche mononukleare Komplexe synthetisiert werden. Die recht geringen Ausbeuten lassen darauf schließen, dass dabei noch weitere Ruthenium-Verbindungen entstehen, die jedoch weder isoliert noch charakterisiert werden konnten. Im Falle des Phosphan-Dimers **11** konnte durch Umsetzung mit Essigsäure der mononukleare Ruthenium-Komplex **15** mit einem Phosphan-Liganden, zwei äquatorialen Carbonyl-Liganden, einem einzähnig koordinierten Acetat-Liganden und einem chelatartig koordinierten Acetat-Liganden isoliert werden. Die Struktur des Komplexes wurde röntgenkristallografisch bestimmt (Abbildung 37).



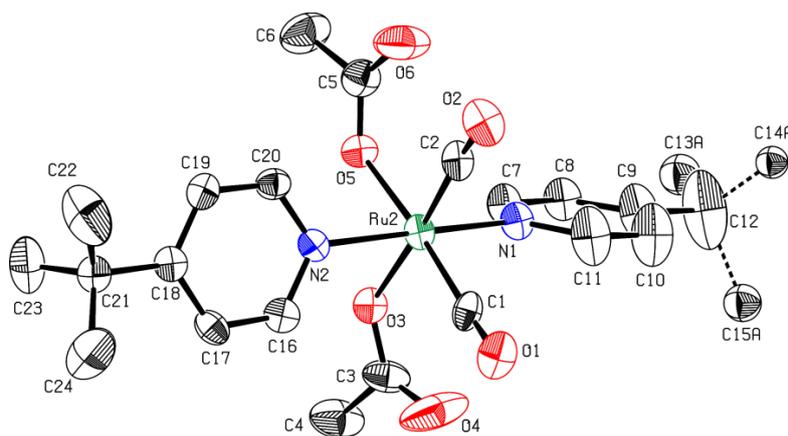
**Abbildung 37:** Röntgenstruktur des mononuklearen Phosphan-Komplexes **15**.

Die Ru1-P1 Bindungslänge ist mit 2.4358(11) Å um einiges kürzer als die Ru-P Bindungslänge des dinuklearen Komplexes **11** (2.626(3) Å).<sup>[16]</sup> Auffällig ist die leichte Neigung der axialen Liganden weg vom Phosphan-Liganden. Der O3-Ru1-C2 Bindungswinkel beträgt 168.5(2) ° und ist wahrscheinlich auf den hohen sterischen Anspruch des Phosphan-Liganden zurückzuführen. Die ideale Oktaederform wird zusätzlich durch den chelatartig gebundenen Acetat-Liganden verzerrt. Der O5-Ru1-

O6 Bindungswinkel ist mit  $60.03(11)^\circ$  nicht annähernd rechtwinklig. Die Ru1-O3 Bindung des einzähnig koordinierten Acetat-Liganden ist mit  $2.065(4) \text{ \AA}$  etwas kürzer als die durchschnittliche Ru1-O5/O6 Bindung des Chelatliganden ( $2.168(3) \text{ \AA}$ ).

Im IR-Spektrum sind große Unterschiede im Vergleich zum dinuklearen Komplex zu finden. Es treten zwei intensive Carbonyl-Schwingungsbanden bei  $2060$  und  $1986 \text{ cm}^{-1}$  auf, diese sind im Vergleich zum Phosphan-Dimer **11** bei höheren Wellenzahlen anzutreffen. Die Valenzschwingungsbande des einzähnigen Acetat-Liganden ist bei  $1579 \text{ cm}^{-1}$  und die des Chelatliganden bei  $1523 \text{ cm}^{-1}$  zu finden.

Setzt man das 4-Tertbutylpyridin-Dimer **8** einem essigsuren Medium aus so kann ebenfalls ein mononuklearer Komplex (**16**) erhalten werden. Im Gegensatz zu Komplex **15** sind hier zwei Donor-Liganden in axialer Stellung des Ruthenium-Zentrums koordiniert. Außerdem enthält der Komplex zwei Carbonyl-Liganden und zwei einzähnig koordinierte Acetat-Liganden in äquatorialer Position. Die Struktur des Komplexes **16** wurde mittels Röntgenstrukturanalyse eindeutig bestimmt (Abbildung 38).



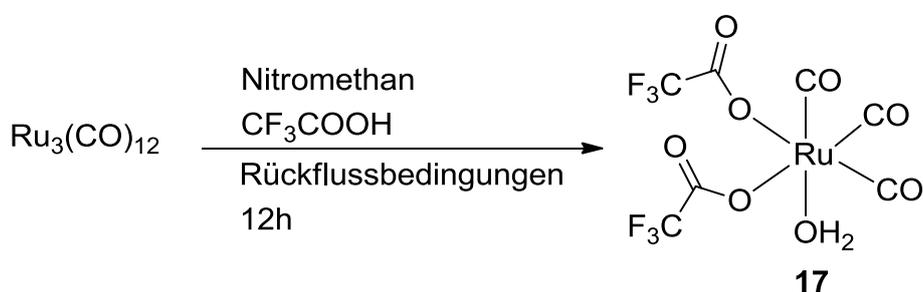
**Abbildung 38:** Röntgenstruktur des mononuklearen Komplexes **16**.

Die Ru2-N2 Bindung ist mit  $2.097(6) \text{ \AA}$  wesentlich kürzer als die Ru-N Bindung in dinuklearen Komplexen. Im dinuklearen Pyridin-Komplex **6** ist z. B. eine Ru-N Bindungslänge von  $2.2148(14) \text{ \AA}$  zu finden. Die Ru2-O3 Bindungslänge entspricht mit  $2.080(5) \text{ \AA}$  den Bindungslängen einzähnig koordinierter Acetat-Liganden in ähnlichen Komplexen. Im Vergleich zum O5-Ru1-O6 Bindungswinkel ( $60.03(11)^\circ$ ) des Chelat-Liganden im Phosphan-Komplex **15**, stehen die Acetat-Liganden im Komplex **16** mit einem O3-Ru2-O5 Winkel von  $80.2(2)^\circ$  weiter auseinander. Die 4-Tertbutylpyridin-Liganden sind um ca.  $90^\circ$  gegeneinander verdreht und neigen



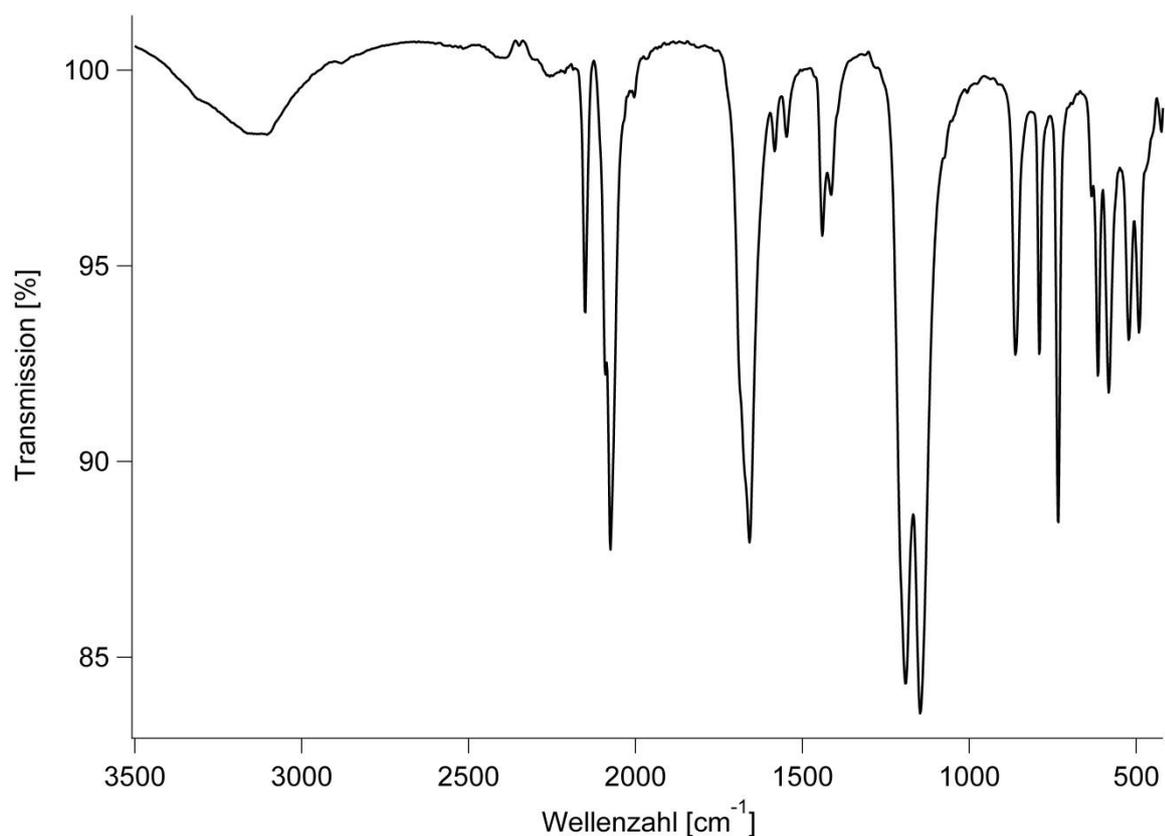
Liganden etwa gleich lang und mit durchschnittlich 1.919(3) Å viel länger als in den bereits diskutierten Komplexverbindungen. Die Bindungswinkel der in Abbildung 36 als äquatorial dargestellten Liganden sind annähernd rechtwinklig, nur der O5-Ru1-C3 Winkel ist mit 95.89(11)° etwas aufgeweitet und der O4-Ru-O5 Winkel mit 82.98(8)° etwas verkleinert. Dies ist möglicherweise eine Folge der OH-Wechselwirkung des Wasser-Liganden zum benachbarten Trifluoracetat-Liganden. Eine solche Wechselwirkung würde auch die unterschiedlichen O4-H Bindungslängen (0.93(2) u. 0.70(4) Å) im Wasser-Liganden erklären.

Der gleiche Komplex (**17**) kann ebenfalls ausgehend von  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  durch Erhitzen mit Trifluoressigsäure in Nitromethan synthetisiert werden. Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte Synthesemethode führt zu einer Ausbeute von 97 % des mononuklearen Komplexes **17** (Schema 8).



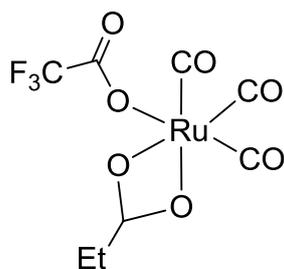
**Schema 8:** Optimierte Synthesemethode für den mononuklearen Komplex **17**.

Im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum von Komplex **17** sind neben dem Carbonylsignal bei 195.3 ppm zwei Quartett-Signale der Trifluoracetat-Liganden zu finden (164 und 114 ppm). Alle sechs Fluoratome der Trifluoracetat-Liganden befinden sich in relativ gleicher Umgebung und ergeben somit einen einzelnen Peak im  $^{19}\text{F}$ -NMR Spektrum bei 76.25 ppm. Im FAB-Massenspektrum tritt der Massenpeak des kompletten Komplexes bei 429.4 auf. Interessant ist die Betrachtung des IR-Spektrums (Abbildung 40). In diesem ist unter Anderem eine intensive Carbonyl-Schwingungsbande bei sehr hohen Wellenzahlen von  $2151\text{ cm}^{-1}$  zu beobachten. Diese ist auf die Schwingung des axial koordinierten Carbonyl-Liganden zurückzuführen. Die asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungsbanden der Trifluoracetat-Liganden sind bei  $1658\text{ cm}^{-1}$  und  $1440\text{ cm}^{-1}$  zu finden.



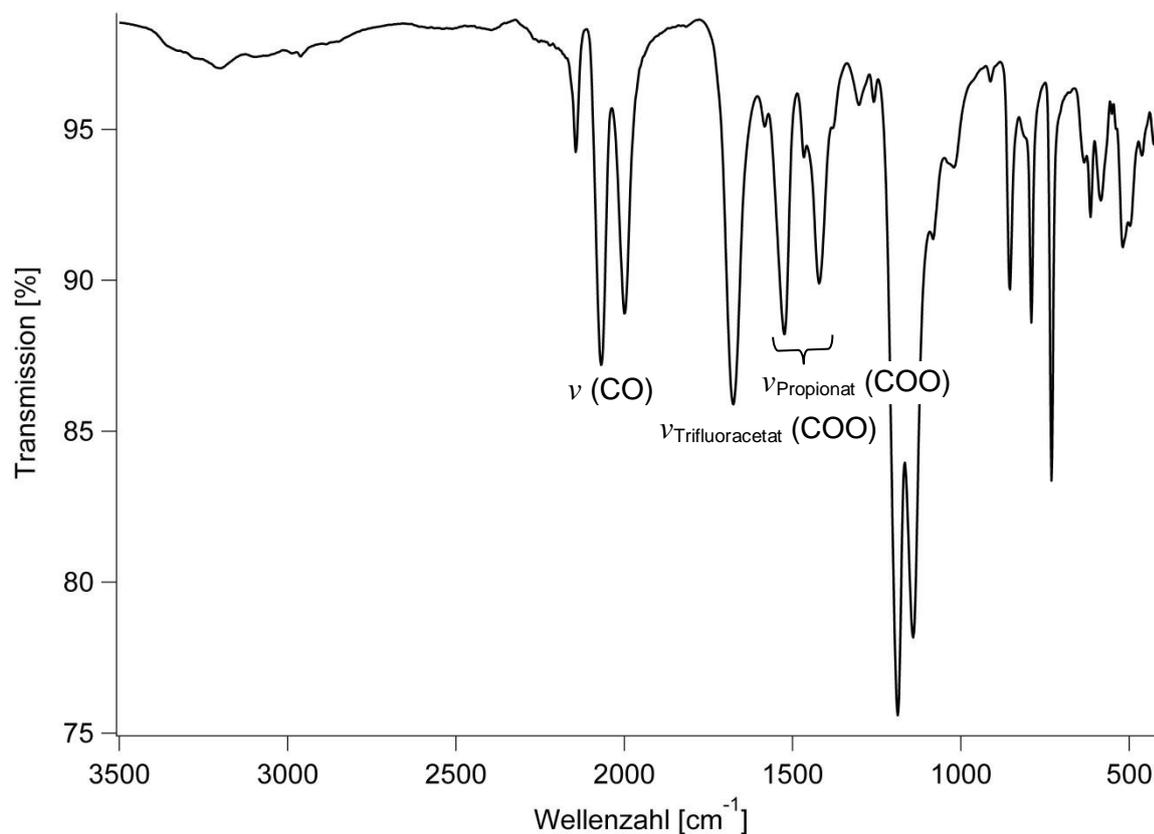
**Abbildung 40:** IR-Spektrum des mononuklearen Aqua-Komplexes **17**.

In weiteren Experimenten hat sich gezeigt, dass der mononukleare Aqua-Komplex **17** unter Erhitzen in Anwesenheit von Vinylacetat und Propionsäure (Umvinylierungsbedingungen) seine Liganden austauscht. Der Wasser- und ein Trifluoracetat-Ligand werden durch einen chelatartig koordinierten Propionat-Liganden ersetzt (Abbildung 41). Der so entstandene Komplex **18** konnte mit einer Ausbeute von 90 % isoliert werden.



**Abbildung 41:** Struktur des mononuklearen Komplexes **18**.

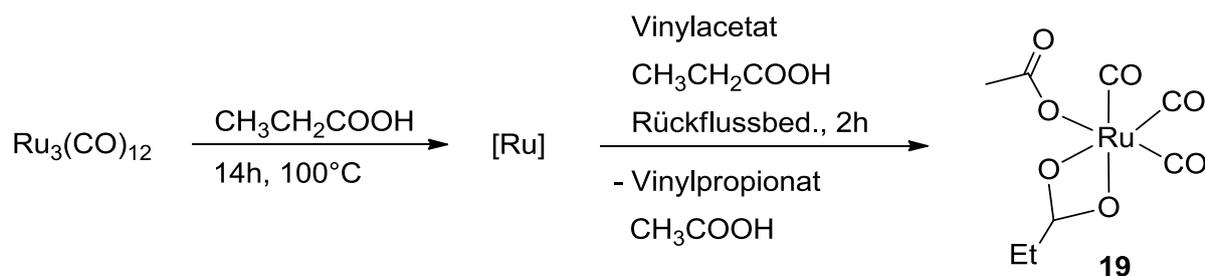
Aufgrund von Daten aus CI-MS und IR-Spektroskopie (Abbildung 42) konnte auf die angegebene Struktur geschlossen werden. Gewinnung von Einkristallen für die Röntgenstrukturanalyse war nicht möglich.



**Abbildung 42:** IR-Spektrum des mononuklearen Komplexes **18**.

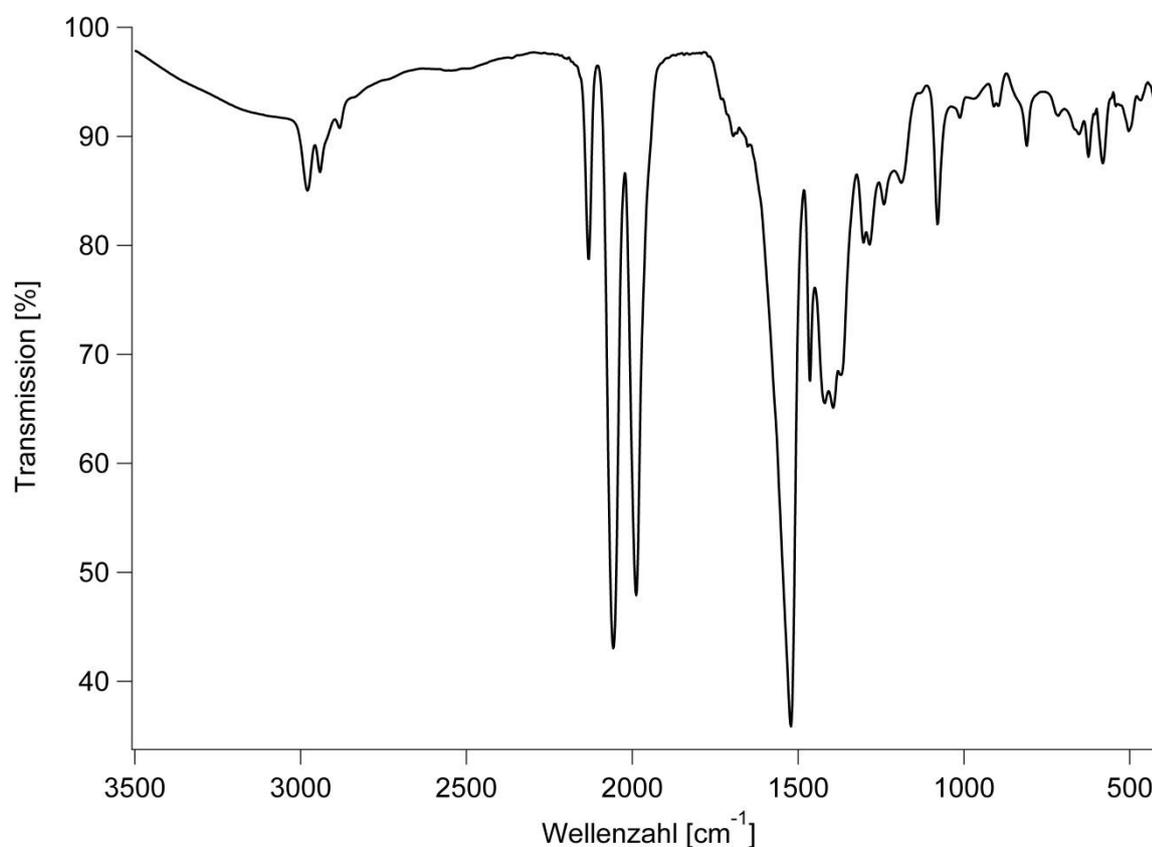
Die Carbonyl-Schwingungsbande bei sehr hohen Wellenzahlen von 2144 cm<sup>-1</sup> ist typisch für facial angeordnete Carbonyl-Liganden in mononuklearen Ruthenium(II)-Trifluoracetaten. Die Valenzschwingungsbanden der Carboxylat-Liganden weisen eindeutig auf einen einzähnig koordinierten Trifluoracetat-Liganden (1676 cm<sup>-1</sup>) und einen chelatartig koordinierten Propionat-Liganden (1524 cm<sup>-1</sup> und 1421 cm<sup>-1</sup>) hin.

Ausgehend von Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> konnte in einer zweistufigen Reaktion der mononukleare Komplex **19** mit drei Carbonyl-Liganden und zwei Carboxylat-Liganden synthetisiert werden (Schema 9).



**Schema 9:** Synthese des mononuklearen Komplexes **19**.

Im Massenspektrum sind neben dem Hauptprodukt **19** auch die äquivalenten Komplexe mit zwei Propionat-Liganden und mit zwei Acetat-Liganden zu sehen. Das IR-Spektrum zeigt drei intensive Carbonyl-Schwingungsbanden ( $2132\text{ cm}^{-1}$ ,  $2055\text{ cm}^{-1}$ ,  $1984\text{ cm}^{-1}$ ), wobei die zwei Banden bei hohen Wellenzahlen charakteristisch für mononukleare Ruthenium(II)-Komplexe mit drei facial angeordneten Carbonyl-Liganden sind (Abbildung 43).

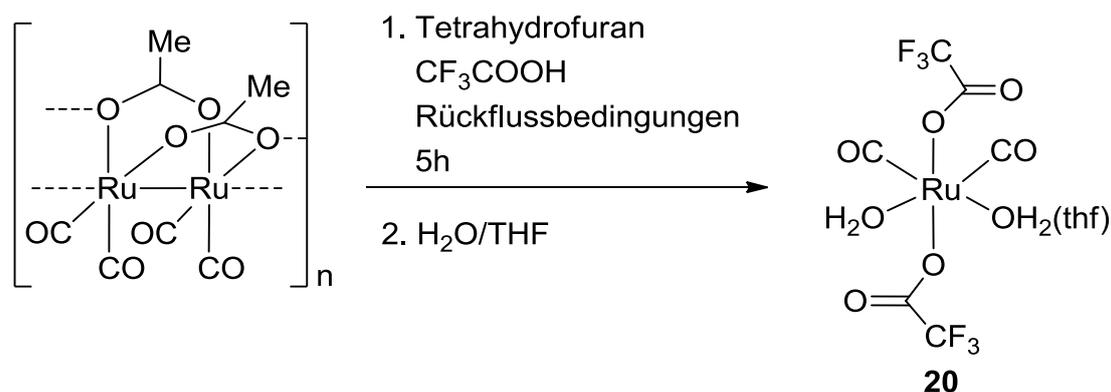


**Abbildung 43:** IR-Spektrum des mononuklearen Komplexes **19**.

Die Schwingungsbande bei  $1984\text{ cm}^{-1}$  deutet auf das zusätzliche Vorliegen einer mononuklearen Dicarbonyl-Spezies hin, welche jedoch nicht im Massenspektrum zu

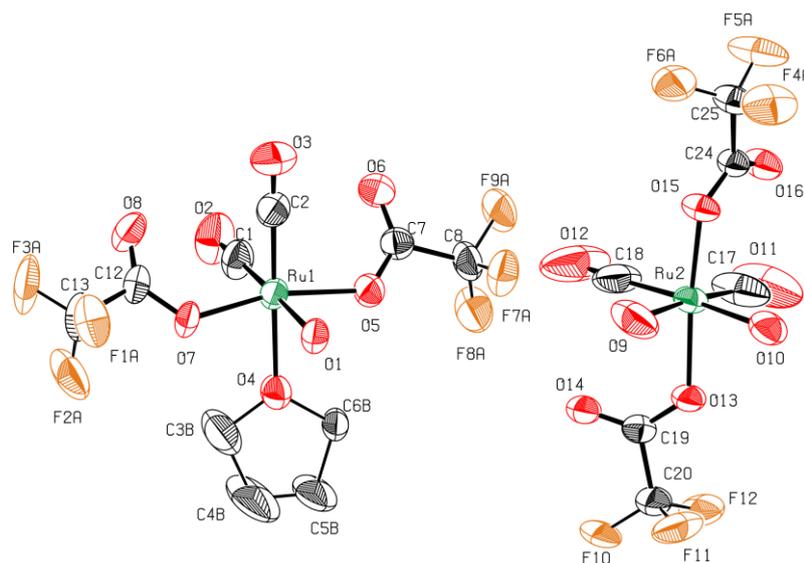
finden ist. Die asymmetrischen und symmetrischen Valenzschwingungsbanden treten bei  $1520\text{ cm}^{-1}$  und  $1423\text{ cm}^{-1}$  auf und liegen in dem typischen Bereich für chelatartig koordinierte Carboxylate ( $\Delta < 100$ ). Da die Bande bei  $1520\text{ cm}^{-1}$  sehr intensiv und breit ist, kann nur vermutet werden, dass sie die Schwingungsbande des einzähnig koordinierten Carboxylat-Liganden überlagert. Im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum ist, wie zu erwarten, ein Carbonyl-Peak bei  $197\text{ ppm}$  und zwei Carboxylat-Peaks bei  $183\text{ ppm}$  (Propionat) und  $178\text{ ppm}$  (Acetat) zu finden. Die geringe Ausbeute von  $10\%$  kann durch die Bildung von Nebenprodukten, besonders bei der ersten Stufe der Synthese erklärt werden. Die analytischen Daten von **19** sind denen des, aus dem Katalysatorsumpf **E** isolierten, Feststoffs **F** und des synthetisierten Feststoffs **G** sehr ähnlich, was vermuten lässt, dass die katalytisch aktive Spezies eine sehr ähnliche Struktur wie Komplex **19** besitzt.

Eine weitere Synthese eines mononuklearen Komplexes gelang durch die Umsetzung des Acetato-Polymers **1** mit Trifluoressigsäure in Anwesenheit von Wasser und Tetrahydrofuran (Schema 10).



**Schema 10:** Synthese des mononuklearen Komplexes **20** ausgehend vom Acetato-Polymer **1**.

Der dabei entstehende Komplex **20** konnte mittels Infrarotspektroskopie und Röntgenstrukturanalyse eindeutig identifiziert werden (Abbildung 44). Im IR-Spektrum treten zwei intensive Carbonylbanden bei  $2081$  und  $2009\text{ cm}^{-1}$  auf, welche mit der durch Röntgenstrukturanalyse bestimmten äquatorialen Anordnung der Carbonyl-Liganden in Einklang gebracht werden können. Die Carbonyl-Schwingungsbanden in Trifluoressigsäure-Komplexen sind immer bei ca.  $20$  Wellenzahlen höher zu finden, als die der anderen Carboxylat-Komplexe (**19,21**).

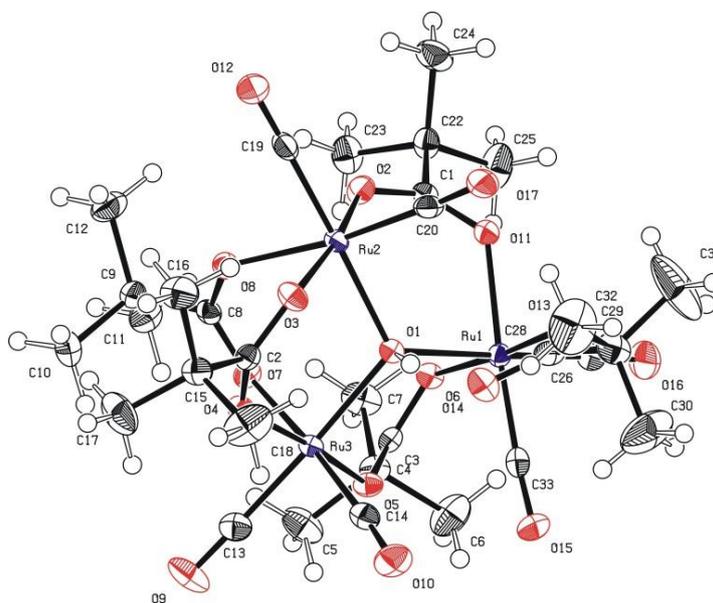


**Abbildung 44:** Röntgenstruktur des mononuklearen Komplexes **20**.

Auffällig an den Röntgenstrukturdaten des Komplexes **20** sind die abwechselnde Koordination einmal zweier Aqua-Liganden und ein anderes Mal eines Aqua- und eines Tetrahydrofuran-Liganden. Die Bindungslängen der Ruthenium-Atome zu den Aqua-Liganden sind für Ru1-O1 und Ru2-O10 mit durchschnittlich 2.106(5) Å relativ ähnlich zu den Werten des Aqua-Komplexes **17**. Die Bindung des Ruthenium zum Tetrahydrofuran-Liganden ist mit 2.166(5) Å genauso lang wie die Ru2-O9 Bindung und somit etwas länger als die Bindung zu den anderen Wasser-Liganden. Im Allgemeinen sind die Bindungen des Rutheniums zu den Wasser- und Tetrahydrofuran-Liganden länger als die Bindungen zu den Trifluoacetat-Liganden. Im Komplex **20** stehen sich die Trifluoacetat-Liganden gegenüber, dies ist möglicherweise die Ursache für die etwas kürzere durchschnittliche Bindungslänge (Ru-O 2.052(5) Å) im Vergleich zu den *cis*-ständigen Trifluoacetat-Liganden in Komplex **17**. Beim Vergleich der zwei Trifluoacetat-Komplexe **20** und **17** fällt auf, dass die durchschnittlichen Bindungslängen der Carbonyl-Liganden zum Ruthenium bei Komplex **20** mit 1.834(14) Å viel kürzer sind. Die Struktur des Komplexes **20** weicht stark von der idealen Oktaederform ab. Zum einen sind die Trifluoacetat-Liganden mit einem Bindungswinkel O4-Ru1-O2 von 165.25(18)° stark zu den Lösungsmittel-Liganden geneigt und zum anderen ist der Bindungswinkel zwischen dem Wasser-Liganden und dem Tetrahydrofuran-Liganden bzw. dem zweiten Wasser-Liganden mit 83.93(19)° bzw. 81.9(3)° stark verkleinert.

#### 4.5.4 Trinukleare Ruthenium(II)-Carbonyl-Carboxylate

Setzt man  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  mit Carbonsäuren um, ohne auf den Ausschluss von Sauerstoff zu achten, so kommt man zu Rutheniumverbindungen der Oxidationsstufe +II. Im Falle von Pivalinsäure konnte ein neuartiger trinuklearer Komplex erhalten werden, dessen eindeutige Struktur mittels Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt wurde (Abbildung 45).

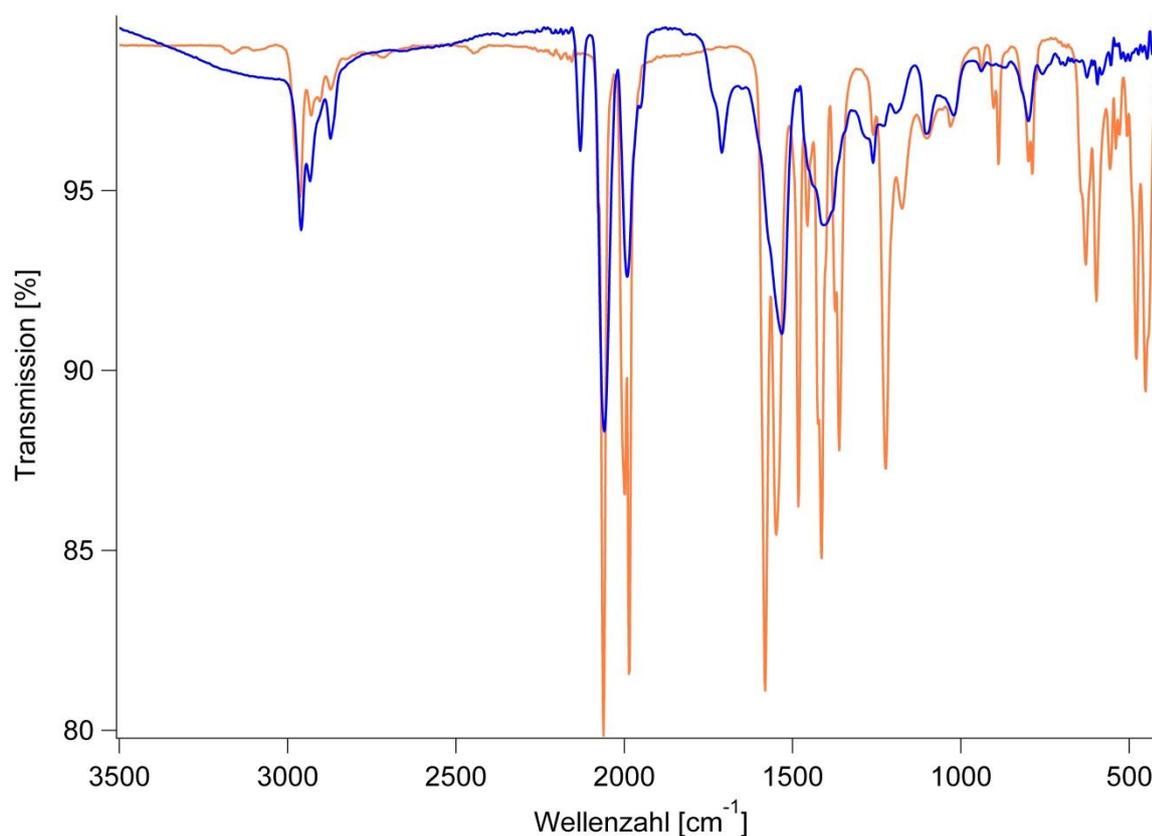


**Abbildung 45:** Röntgenstruktur des trinuklearen Pivalat-Komplexes **23**.

Es handelt sich hierbei um einen Komplex mit drei Ruthenium(II)-Zentren, welche jeweils zwei Carbonylliganden koordinieren und durch fünf Pivalat-Liganden verbrückt sind. Zentral wird über eine  $\mu^3$ -Koordination der Ruthenium-Zentren ein Hydroxid-Ion fixiert. Das Hydroxid-Ion steht über eine Wasserstoffbrückenbindung in Wechselwirkung zu einem weiteren einzähnig koordinierten Pivalat-Liganden, wobei nicht geklärt werden konnte, was der Ursprung des Hydroxid-Ions ist. Dies könnte entweder aus dem Luftsauerstoff oder aus der Pivalinsäure entstanden sein. Aus dem Röntgenstrukturbild lässt sich eine O1-H1 Bindungslänge von 0.84 Å ablesen, welche im Vergleich zu einer typischen O-H Bindung von 0.96 Å etwas verkürzt ist. Die mittlere Bindungslänge des Hydroxid-Ions zu den drei Ruthenium-Zentren beträgt 2.1227(10) Å und ist typisch für eine Ru-O Bindungslänge *trans*-ständig zu einem Carbonyl-Liganden. Die Ru-O Bindungen der Carboxylat-Liganden sind für alle drei Ruthenium-Zentren sehr ähnlich, wobei die zu Carbonyl-Liganden *trans*-ständigen mit durchschnittlich 2.1101(11) Å etwas länger sind als die zu Carboxylat-

Liganden *trans*-ständigen (2.0716(12) Å). Der einzähnig koordinierte Carboxylat-Ligand zeigt keine Abweichung von den Ru-O Bindungslängen der verbrückenden Pivalat-Liganden. Die Ru-C Bindungslängen der Carbonyl-Liganden liegen alle im gleichen Bereich und betragen durchschnittlich 1.8690(17) Å. Die Bindungswinkel zwischen den äquatorialen Liganden weichen von der idealen rechtwinkligen Koordination etwas ab. Mit 82.56(5) ° ist der O2-Ru2-O8 Winkel der kleinste, gefolgt vom O3-Ru2-O8 Bindungswinkel mit 87.58(5) °. Der Bindungswinkel O3-Ru2-C20 mit 92.24(6) ° und der Winkel O2-Ru2-C20 mit 97.53(6) ° sind weiter als ein rechter Winkel. Auffällig ist der Unterschied zwischen den Ru-O-Ru Winkeln. Diese sind für Ru1-O1-Ru3 und Ru2-O1-Ru3 ähnlich und liegen durchschnittlich bei 115.11(5) °. Der Ru1-O1-Ru2 Bindungswinkel ist mit 121.54 ° viel weiter.

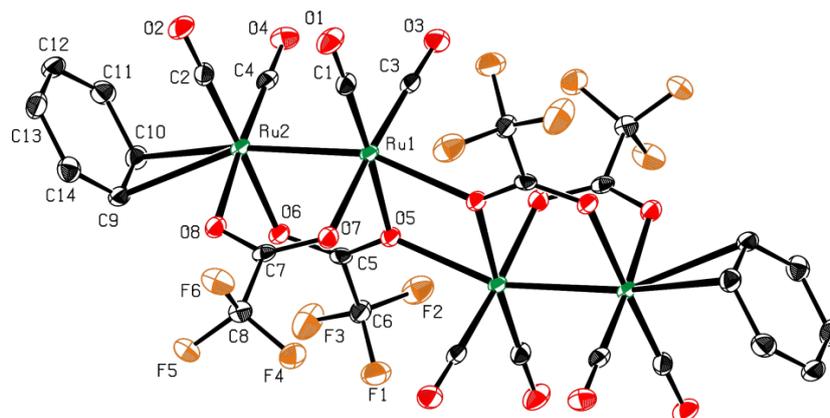
Der Komplex **23** kann nur in recht schlechten Ausbeuten von 22 % erhalten werden, da während der Synthese einige nicht charakterisierbare Nebenprodukte entstehen und die Abtrennung der überschüssigen Pivalinsäure sehr aufwendig ist. Der trinukleare Komplex **23** konnte mittels NMR-Spektroskopie, IR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse eindeutig charakterisiert werden. Das Hydroxid-Proton ist im <sup>1</sup>H-NMR Spektrum bei einer starken Tieffeldverschiebung von 14.37 ppm zu finden. Der Carbonyl-Peak im <sup>13</sup>C-NMR Spektrum liegt bei 195.2 ppm. Dies ist der Bereich in dem Peaks von Ruthenium(II)-Carbonylen normalerweise auftreten. Das IR-Spektrum zeigt ein neuartiges Carbonylmuster, welches aus drei Banden im Bereich 2061-1985 cm<sup>-1</sup> besteht (Abbildung 46, rot). Dieser Wellenzahlenbereich ist typisch für Ruthenium(II)-Carboxylat Komplexe mit zwei Carbonyl-Liganden. Die Valenzschwingung des einzähnigen Pivalat-Liganden ist bei 1581 cm<sup>-1</sup> und die der Brücken-Liganden bei 1548 cm<sup>-1</sup> zu finden. In der Umvinylierung zeigt der trinukleare Komplex eine recht gute Aktivität, mittels IR-Spektroskopie konnte jedoch unter Katalysebedingungen eine Umwandlung in die mononukleare Verbindung **G** beobachtet werden (Abbildung 46, blau).



**Abbildung 46:** IR-Spektrum des Komplexes  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_5(\text{OH})]$  (**23**) vor (rot) und nach (blau) der Katalyse.

#### 4.5.5 Tetranukleare Ruthenium(I)-Carbonyl-Carboxylate

Die terminal koordinierten Carbonyl-Liganden im dinuklearen Komplex  $[\text{Ru}(\text{CO})_3\text{CF}_3\text{COO}]_2$  (**12**) zeigen eine sehr schwache Bindung zum Ruthenium-Zentrum. Dies kann zum Einen durch das Auftreten der Carbonyl-Schwingungsbande bei ungewöhnlich hohen Wellenzahlen und zum Anderen durch den leichten Austausch mit anderen potenziellen Liganden bekräftigt werden. Löst man den Hexacarbonyl-Komplex **12** durch leichtes Erhitzen in Benzol, so kann nach Abkühlen aus der Lösung der tetranukleare Komplex **24** in kristalliner Form isoliert werden. Der Komplex **24** konnte mittels Röntgenstrukturanalyse und IR-Spektroskopie eindeutig charakterisiert werden (Abbildung 47).

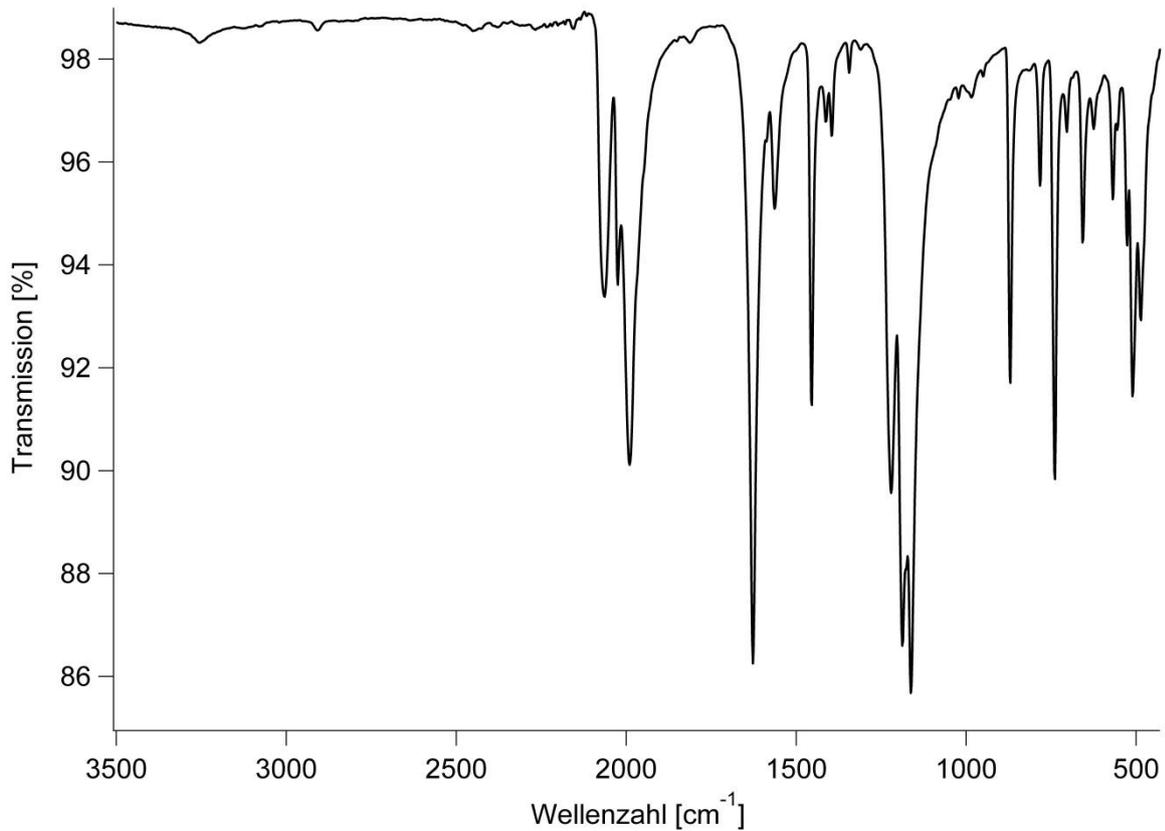


**Abbildung 47:** Röntgenstruktur des tetranuklearen Komplexes **24**.

Es handelt sich hierbei um einen tetranuklearen Komplex, welcher aus zwei dinuklearen Ruthenium-Einheiten aufgebaut ist, die durch Ruthenium-Sauerstoff Wechselwirkungen mit der jeweils anderen Einheit verknüpft sind. Die zwei Ruthenium-Zentren sind durch eine Metall-Metall Bindung und durch zwei verbrückende Trifluoracetat-Liganden verbunden. Die axiale Ru1-O5a Bindungslänge beträgt 2.3159(15) Å und liegt damit zwischen der Ru1-S1 (2.4081(7) Å) Bindung in Komplex **9** und der Ru1-N1 (2.179(3) Å) Bindung in Komplex **7**. Die relativ kurze Ru-O Bindung deutet auf eine starke Wechselwirkung zwischen den dinuklearen Einheiten hin. Sie ist jedoch wesentlich länger als die Ru-O Bindung der verbrückenden Trifluoracetat-Liganden, welche eine durchschnittliche Länge von 2.1546(19) Å besitzt. Die Ru1-Ru2 Bindungslänge ist mit 2.6593(3) Å zu den Ru-Ru Bindungslängen der anderen zwei Komplexe (**9**, **7**) fast identisch. Die Koordination der äußeren Ruthenium-Zentren wird durch Koordination jeweils eines Benzolmoleküls komplettiert. Die zwei kürzesten Ru2-C(Benzol) Bindungen sind unterschiedlich lang. Die Ru2-C10 Bindung ist mit 2.724(3) Å etwas länger als die Ru2-C9 Bindung mit 2.571(2) Å. Aus diesem Grund kann die Koordination der aromatischen Liganden an die Ruthenium-Zentren als  $\eta^2$  beschrieben werden.

Ähnliche tetranukleare Komplexe mit  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{RCOO})_2(\text{CO})_4(\text{L})]$ -Einheiten, die durch axiale Ru-O Wechselwirkungen zusammengehalten werden sind für andere terminale Liganden, wie z. B. Carbonyl-Liganden, bekannt. Außerdem berichtete *Petrukhina* 2004 von der Synthese und Charakterisierung ähnlicher Komplexverbindungen mit Paracyclophan-Liganden.<sup>[19]</sup> Der vorliegende Komplex mit Benzol-Liganden wurde in der Literatur bisher nicht beschrieben.

Im IR-Spektrum ergeben die Carbonyl-Schwingungen ein Muster aus drei mäßig intensiven Banden bei  $2064\text{ cm}^{-1}$ ,  $2025\text{ cm}^{-1}$  und  $1990\text{ cm}^{-1}$ , wobei die letzte Bande recht breit ist und Ansätze von Schultern zu sehen sind (Abbildung 48). Möglicherweise sind hier mehrere Banden überlagert. Die Valenzschwingungsbande der Trifluoracetat-Liganden tritt bei  $1627\text{ cm}^{-1}$  auf.



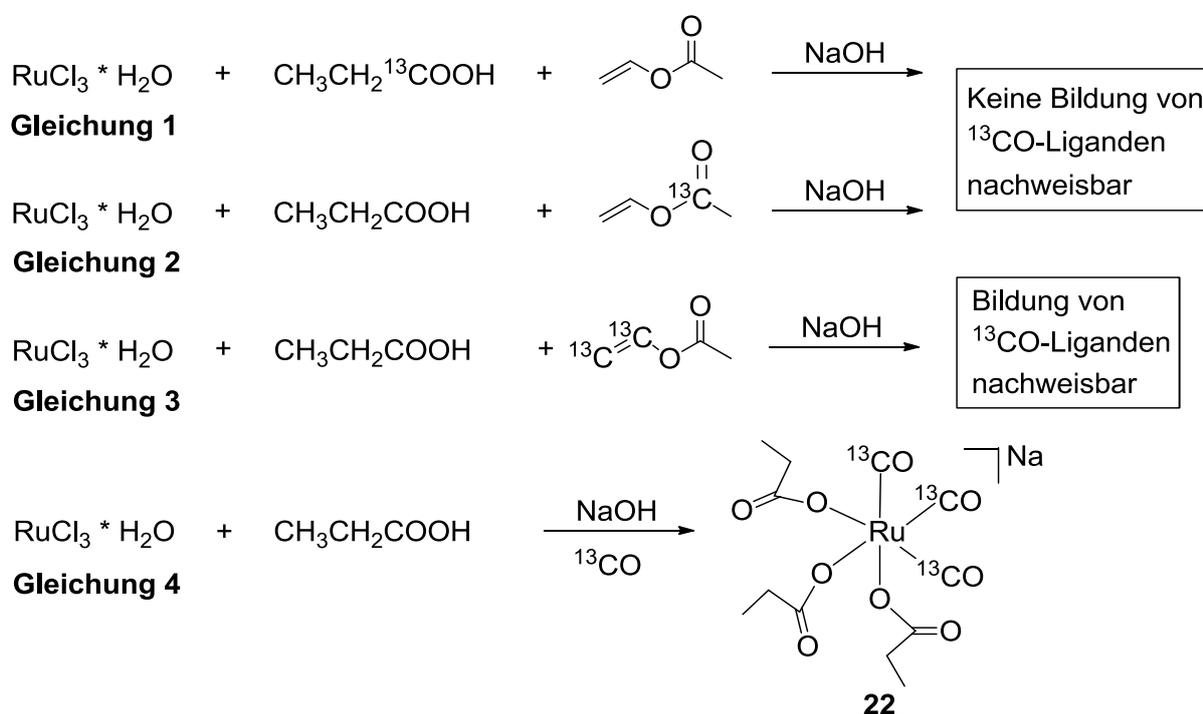
**Abbildung 48:** IR-Spektrum des tetranuklearen Komplexes **24**.

4.5.6 Übersicht: IR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR Daten der Ruthenium-Carbonyl-Carboxylate

Komplex	IR: $\nu$ (CO u. COO) [ $\text{cm}^{-1}$ ]	$^{13}\text{C}$ -NMR: $\delta$ (CO u. COO) [ppm]
Feststoff <b>F</b>	2126, 2052, 1981, 1615, 1559, 1418, 1382	196
Aktiver Katalysator <b>G</b>	2129, 2057, 1987, 1539, 1426	197
$[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})]$ <b>18</b>	2132, 2055, 1984, 1520, 1413	197, 183, 178
$\text{Na}[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})]$ <b>21</b>	2127, 2049	197, 183
$\text{Na}[\text{Ru}(^{13}\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_3]$ <b>22</b>	2083, 2015	197
$[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{tBu}_3\text{P})]$ <b>15</b>	2060, 1986, 1630, 1543, 1426, 1368	
$[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(4\text{-}^t\text{Bupy})_2]$ <b>16</b>	2052, 1980, 1618, 1426	
$[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{OH}_2)]$ <b>17</b>	2151, 2090, 2075, 1658, 1440	195, 164
$[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})(\text{CF}_3\text{COO})]$ <b>18</b>	2144, 2068, 1999, 1676, 1524, 1421	
$[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{OH}_2)_2]$ <b>20</b>	2081, 2009, 1698, 1422	
$[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{CN})_2]$ <b>5</b>	2037, 1977, 1941, 1913, 1571, 1438	203, 186
$[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{C}_6\text{H}_5\text{CN})_2]$ <b>7</b>	2031, 1972, 1948, 1913, 1574, 1448	
$[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{COO})(4\text{-}^t\text{Bupy})_2]$ <b>8</b>	2011, 1961, 1924, 1571, 1430	
$[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})(\text{dmsO})_2]$ <b>9</b>	2037, 1997, 1971, 1943, 1558, 1433	
$[\text{Ru}(\text{CO})_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})((\text{CH}_3)_3\text{CCOOH})_2]$ <b>10</b>	2042, 1985, 1949, 1924, 1675, 1555	201
$[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})(\text{tBu}_3\text{P})_2]$ <b>11</b>	2010, 1966, 1931, 1906, 1561, 1424	208, 189
$[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{CF}_3\text{COO})_2]$ <b>12</b>	2108, 2050, 2011, 1992, 1965, 1660, 1470	199, 169
$[\text{Ru}(\text{CO})_2((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})(\text{py})_2]$ <b>13</b>	2013, 1958, 1934, 1562, 1420	205, 192
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_6((\text{CH}_3)_3\text{CCOO})_5(\text{OH})]$ <b>23</b>	2061, 1998, 1985, 1581, 1548, 1414, 1361	195
$[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{C}_6\text{D}_6)]_2]$ <b>24</b>	2064, 2025, 1990, 1627, 1454	

## 4.6 Entstehung von Carbonyl Komplexen unter Umvinylierungsbedingungen

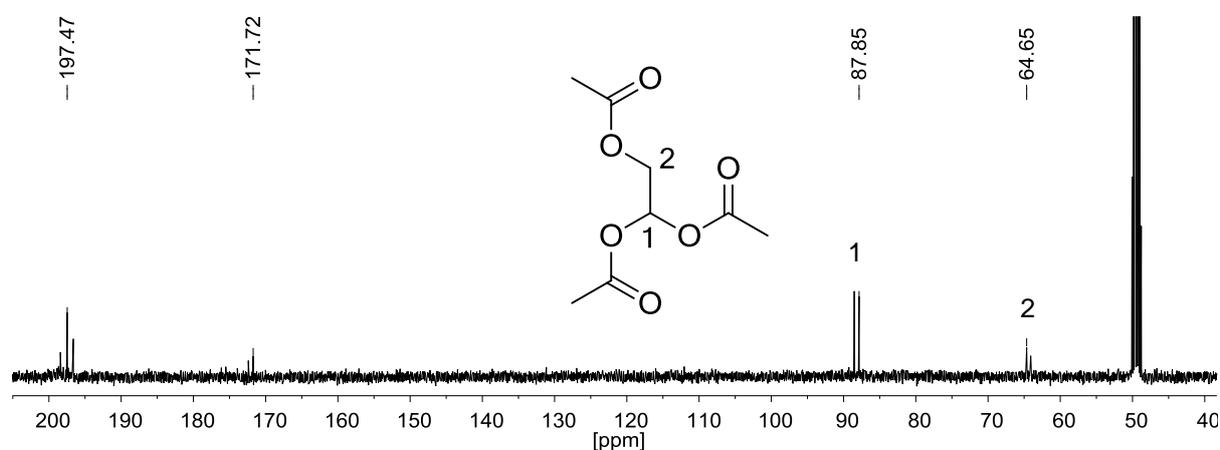
Setzt man basenaktiviertes  $\text{RuCl}_3$  als Präkatalysator bei der Umvinylierung ein, so können aus der Reaktionsmischung verschiedene Ruthenium-Carbonylverbindungen isoliert werden. Hierbei stellt sich die Frage nach dem Ursprung der Carbonyl-Liganden. Zur Aufklärung dieser Frage wurden Experimente mit  $^{13}\text{C}$ -markierten Substanzen durchgeführt. Mittels NMR- und IR-Spektroskopie konnte die Entstehung von Ruthenium-Carbonylen verfolgt werden. Um die Quelle der Carbonyl-Liganden ausfindig zu machen wurden bei der Umvinylierung nacheinander drei an unterschiedlicher Stelle  $^{13}\text{C}$ -markierte (99 atom %) Substrate eingesetzt (Schema 11).



**Schema 11:**  $^{13}\text{C}$ -Markierungsexperimente zur Identifizierung der Carbonyl-Quelle.

Bei der Reaktion mit markierter Propionsäure (Gleichung 1) und der Reaktion mit am Carboxylat-C-Atom markiertem Vinylacetat (Gleichung 2) konnte weder im IR- noch im NMR-Spektrum die Bildung von  $^{13}\text{C}$ -markierten Carbonyl-Liganden nachgewiesen werden. Setzt man jedoch an der Vinylgruppe  $^{13}\text{C}$ -markiertes Vinylacetat bei der Umvinylierung ein (Gleichung 3), so können sowohl im IR- als auch im NMR-Spektrum des isolierten Komplexes  $^{13}\text{C}$ -markierte Carbonyl-Liganden detektiert

werden. Im IR-Spektrum sind die Carbonyl-Schwingungsbanden bei kleineren Wellenzahlen ( $2080\text{ cm}^{-1}$ ,  $2011\text{ cm}^{-1}$ , und  $1941\text{ cm}^{-1}$ ) als ihre nicht markierten Vertreter zu finden. Durch die erhöhte reduzierte Masse wird die Schwingungsfrequenz der Carbonyl-Liganden verkleinert. Der Carbonyl-Peak im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum bei 197 ppm zeigt eine viel höhere Intensität im Vergleich zu unmarkierten Carbonyl-Liganden und ist aufgrund der  $^{13}\text{C}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplung zu einem Triplet aufgespalten (Abbildung 49). Die restlichen Signale bei 171 ppm, 88 ppm und 64 ppm kommen sehr wahrscheinlich von einem Produkt, welches durch Addition zweier Carboxylate an die Doppelbindung des Vinylacetats entsteht. Die zwei Signale im Hochfeld sind zu Dubletts aufgespalten, was darauf schließen lässt, dass die Kohlenstoffe  $^{13}\text{C}$ -angereichert sind und somit von der Vinylgruppe des Vinylacetats stammen.



**Abbildung 49:**  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum des  $[\text{Ru}-^{13}\text{CO}]$  Komplexes, welcher durch Umvinylierung mit  $^{13}\text{C}$ -Vinyl-markiertem Vinylacetat entsteht.

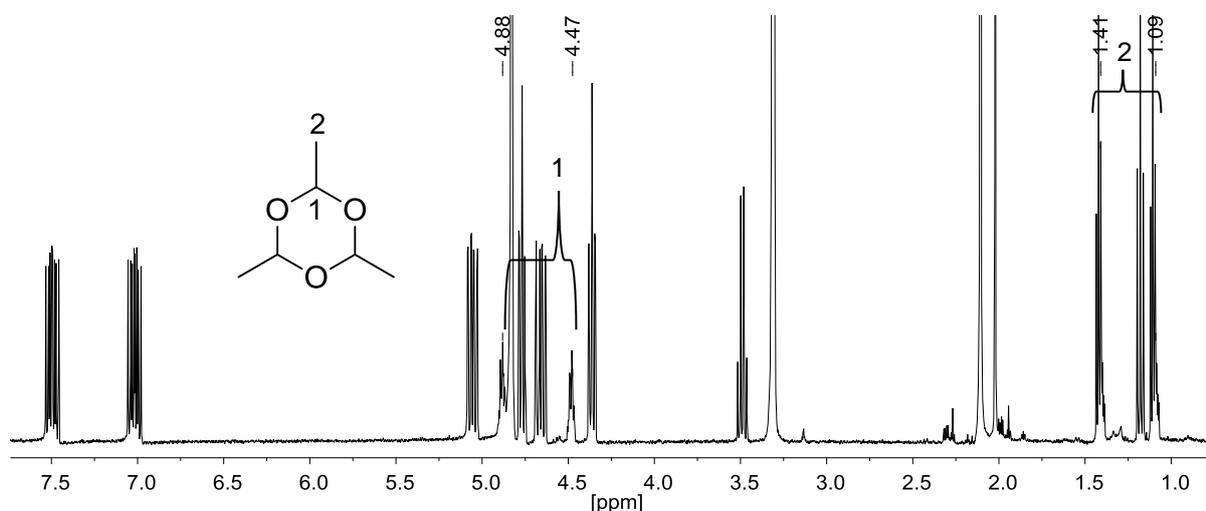
Als Vergleichssubstanz wurde das  $^{13}\text{C}$ -markierte Natrium-Salz  $[\text{Ru}(^{13}\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_3]\text{Na}$  (**22**) synthetisiert. Hierfür wurde NaOH aktiviertes  $\text{RuCl}_3$  mit Propionsäure unter  $^{13}\text{CO}$ -Druck umgesetzt (Gleichung 4). Das  $^{13}\text{C}$ -markierte Salz **22** konnte aus der Reaktionsmischung isoliert werden und dessen IR- und NMR-Spektren mit den oben genannten verglichen werden. Das IR-Spektrum zeigt zwei Carbonyl-Schwingungsbanden bei  $2083$  und  $2015\text{ cm}^{-1}$  und im  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektrum ist ein sehr intensives Signal bei 197 ppm zu finden.

Diese Ergebnisse bekräftigen die Aussage, dass es sich bei der oben genannten Verbindung um einen mononuklearen Ruthenium(II)-Carboxylat Komplex handelt, der drei  $^{13}\text{CO}$ -Liganden in facialer Anordnung koordiniert. Außerdem konnte

eindeutig bewiesen werden, dass die Vinylgruppe des Vinylacetats als Quelle für die Entstehung der Carbonyl-Liganden dient.

In weiteren Experimenten zeigte sich, dass beim Ersatz von Vinylacetat durch andere Vinylverbindungen wie Isopropylvinylether und Styrol ebenfalls Ruthenium-Carbonylverbindungen aus der Reaktionsmischung isoliert werden können. Die Anwesenheit von Carbonyl-Verbindungen konnte mittels IR-Spektroskopie der Reaktionsmischung nachgewiesen werden. Außerdem konnte beim Einsatz  $^{18}\text{O}$ -markierter Essigsäure in der Umvinylierung eine leichte Verschiebung der Carbonyl-Schwingungsbanden im IR-Spektrum beobachtet werden. Dies könnten Hinweise dafür sein, dass das Sauerstoffatom der Carbonyl-Liganden aus der eingesetzten Carbonsäure stammt. Für diese Vermutung konnten im Rahmen dieser Arbeit jedoch keine eindeutigen Beweise erbracht werden.

Während der Umvinylierungsreaktion konnten mittels NMR-Spektroskopie in der Gasphase große Mengen an Paraldehyd detektiert werden (Abbildung 50). Beim Einsatz von Vinylacetat mit  $^{13}\text{C}$ -markierter Vinylgruppe wurde  $^{13}\text{C}$ -markiertes Paraldehyd gefunden. Dies ist ein typisches Cyclisierungsprodukt dreier Acetaldehyd-Moleküle und dient möglicherweise als Intermediat bei der Bildung von Carbonyl-Liganden ausgehend von Vinylacetat.



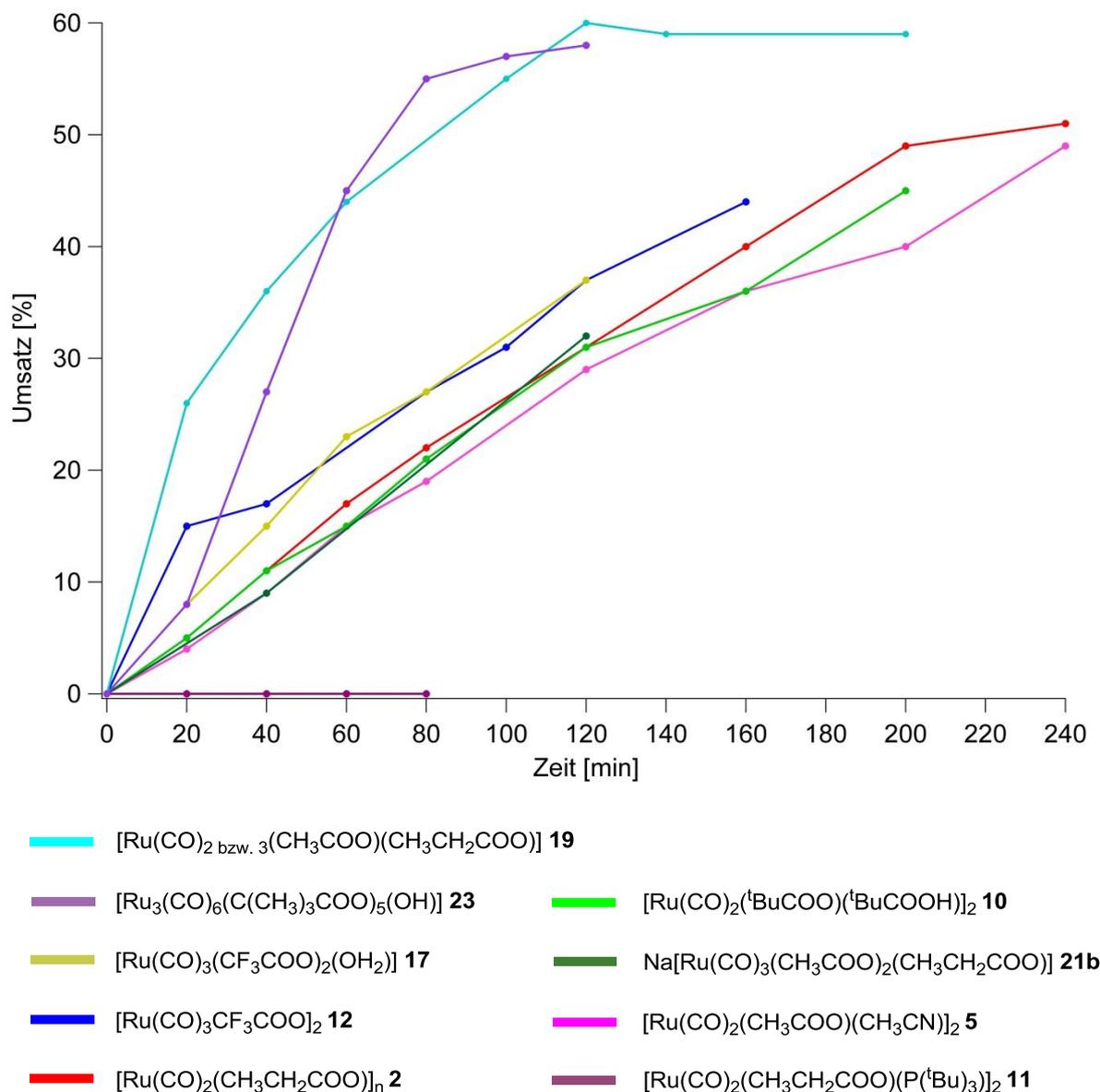
**Abbildung 50:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Gasphase während der Umvinylierung von  $^{13}\text{C}$  angereichertem Vinylacetat.

Neben den Signalen des  $^{13}\text{C}$ -markierten Vinylacetats sind die Signale von  $^{13}\text{C}$ -markiertem Paraldehyd im  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum bei ca. 4.68 ppm und 1.25 ppm zu finden. Aufgrund der  $^1\text{H}$ - $^{13}\text{C}$ -Kopplung sind die Signale zusätzlich weit aufgespaltet.

#### 4.7 Katalytisches Verhalten von Ruthenium-Carbonyl-Carboxylaten

Alle untersuchten Ruthenium-Quellen führten unter Bedingungen der Umvinylierung zu ein und derselben Ruthenium-Spezies. Diese konnte mittels IR-Spektroskopie identifiziert werden. Außerdem zeigte sich, dass die gebildete Ruthenium-Spezies im Vergleich zu den Präkatalysatoren eine stark erhöhte Aktivität in der Umvinylierung aufweist. In Abbildung 51 sind die katalytischen Aktivitäten einiger Referenzverbindungen im Vergleich zur mononuklearen Ruthenium-Spezies **19** veranschaulicht. Die Ruthenium-Spezies **19** zeigt im Vergleich zu den dinuklearen und polymeren Vertretern eine stark erhöhte Aktivität. Lediglich der trinukleare Komplex **23** erreicht nach 60 min einen entsprechenden Umsatz von ca. 45 %. Die Umsatz-Zeit-Kurven verlaufen mit allen Referenzverbindungen wesentlich weniger steil als mit dem Katalysator **19**. Dies kann als weiterer Hinweis darauf gesehen werden, dass die aktive Rutheniumspezies hier erst während der Katalyse gebildet wird. Die Ruthenium-Komplexe **17** und **12** weisen im Vergleich zu den anderen untersuchten Ruthenium-Verbindungen eine mittelmäßige Aktivität auf. Der Vorteil dieser Komplexe könnte darin bestehen, dass in Analogie zu Katalysator **19** bereits drei Carbonyl-Liganden an einem Ruthenium-Zentrum koordiniert sind. Eine Einschränkung der Aktivität könnte auf die Trifluoracetat-Liganden zurückzuführen sein, welche während der Katalyse erst durch die aliphatischen Carboxylate ausgetauscht werden müssen. Die restlichen dinuklearen und polymeren Komplexe und das monomere Natrium-Salz **21** besitzen eine ähnlich geringe Aktivität und ihre Umsatz-Zeit-Kurven verlaufen annähernd linear. Nur der Diphosphan-Komplex **11** zeigt bei der Umvinylierung gar keine Aktivität. Die Phosphan-Liganden stabilisieren durch ihre sterischen und elektronischen Eigenschaften den Komplex so stark, dass er inaktiv wird. Als Maß für die Aktivität der einzelnen Komplexe in der Umvinylierung wurden die Umsatzfrequenzen bei konstanten Reaktionsbedingungen bestimmt. Hierzu wurden die Umsatzzahlen bei einer Reaktionszeit von 120 min verwendet. Die Umsatzfrequenzen der polymeren und dinuklearen Komplexe **2**, **5**, **10** und des

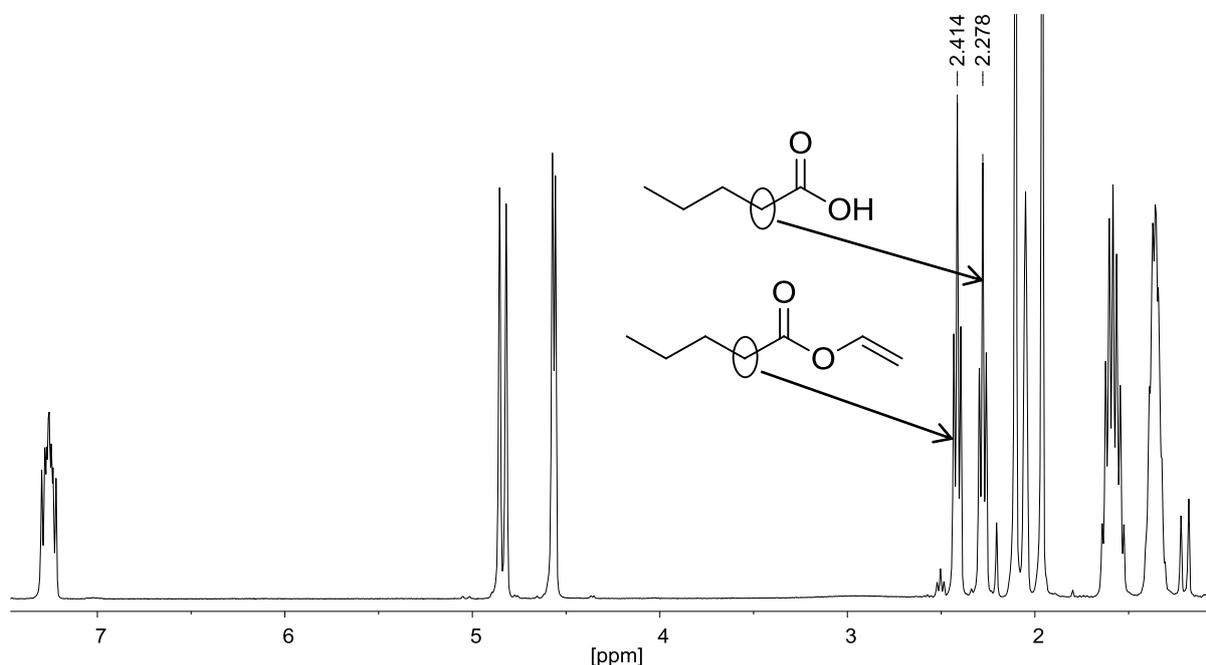
mononuklearen Komplexes **21** liegen alle im unteren Bereich von 49-54 h<sup>-1</sup>. Die Trifluoracetat-Komplexe **12** und **17** erreichen etwas höhere Umsatzfrequenzen von 62 h<sup>-1</sup>. Die mit Abstand höchste Aktivität kann mit den Komplexen **19** und **23** erzielt werden, diese erreichen Umsatzfrequenzen von 97-100 h<sup>-1</sup>.



**Abbildung 51:** Aktivitäten verschiedener Ruthenium-Carbonyl-Carboxylate in der Umvinylierung (0.3 mol% [Ru], Vinylacetat : Valeriansäure (3:1), Rückflussbedingungen).

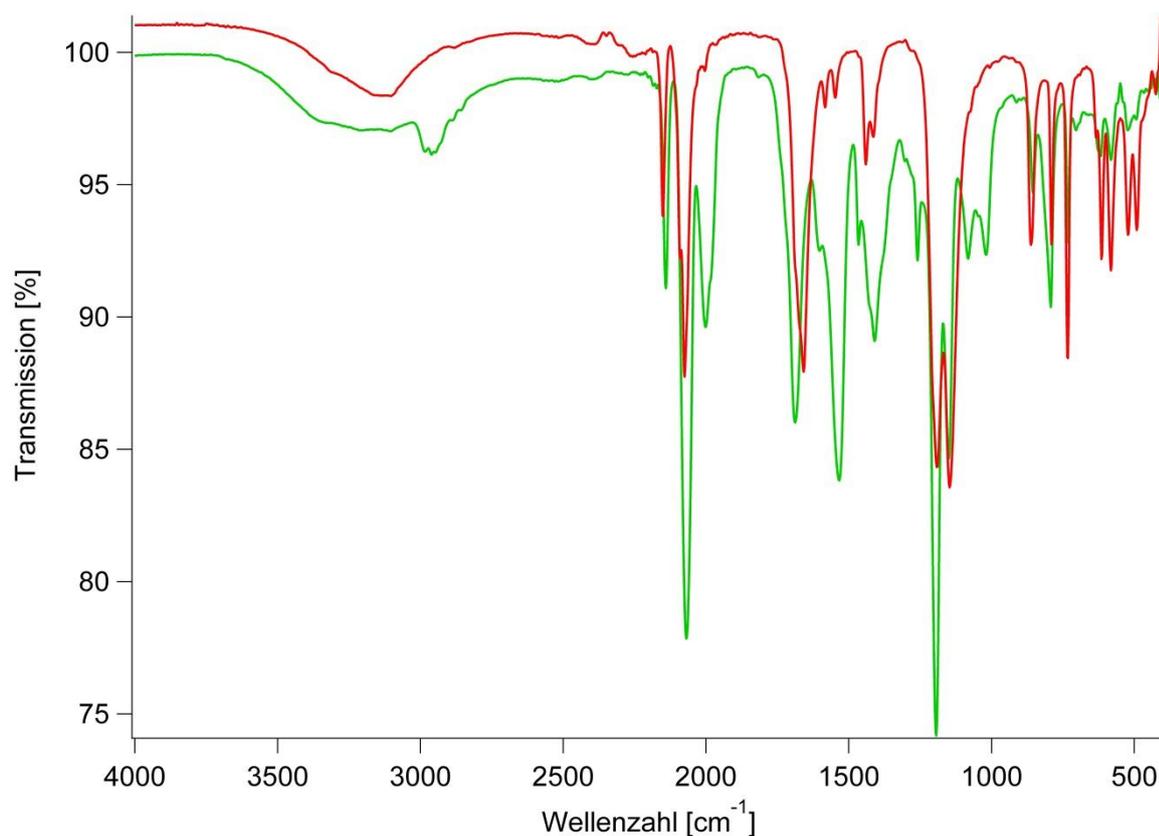
Die Aktivitäten der verschiedenen Ruthenium-Komplexe in der Umvinylierung wurden mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie bestimmt. Hierzu wurden in bestimmten Zeitabschnitten Proben aus der Reaktionsmischung entnommen und der Umsatz über das Verhältnis der Peak-Integrale berechnet (Abbildung 52). Die Protonen in α-

Position zur Carboxylat-Gruppe eignen sich hierfür, da sie im NMR-Spektrum unterschiedliche Verschiebungen aufweisen. Hierbei muss darauf geachtet werden, dass die Verschiebungen nur in Aceton als deuteriertes Lösungsmittel zu unterscheiden sind. In anderen deuterierten Lösungsmitteln überlagern sich auch diese Signale.



**Abbildung 52:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung während der Umvinylierung von Valeriansäure.

Die Veränderung der Ruthenium-Komplexe während der Katalyse zur aktiven Ruthenium-Spezies **19** soll im Folgenden am Beispiel des mononuklearen Komplexes  $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{OH}_2)$  (**17**) veranschaulicht werden. Hierzu wurde der Komplex **17** bei der Umvinylierung eingesetzt und in regelmäßigen Zeitabschnitten Proben für die IR-Spektroskopie entnommen. Während der Katalyse ließ sich eine deutliche Veränderung der Carbonyl- und Carboxylat-Schwingungsbanden feststellen. Die Katalyse wurde nach 100 min abgebrochen und ein farbloser Feststoff isoliert. Dieser wurde mittels IR-Spektroskopie und Massenspektrometrie analysiert (Abbildung 53).



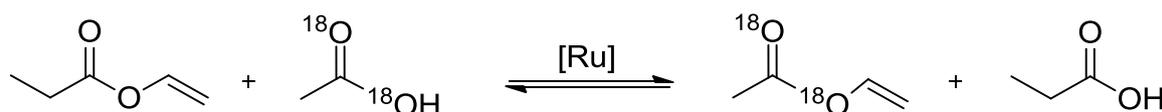
**Abbildung 53:** IR-Spektrum des Komplexes  $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{OH}_2)$  **17** vor (rot) und nach (grün) der Katalyse.

Es zeigte sich, dass unter Umvinylierungsbedingungen ein Austausch des Wasser-Liganden und der Trifluoracetat-Liganden gegen, in diesem Falle Propionat-Liganden, stattfindet. Bei dem isolierten Feststoff handelt es sich um den mononuklearen Komplex  $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{CF}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})]$  (**18**). Durch die geringe Differenz der Valenzschwingungsbanden der Propionat-Liganden im IR-Spektrum bei  $1524\text{ cm}^{-1}$  und  $1421\text{ cm}^{-1}$ , kann auf eine chelatartige Koordination der Propionat-Liganden geschlossen werden.

#### 4.8 Mechanistische Studien

Als Orientierungshilfe für die Untersuchung des Mechanismus der Umvinylierung wurden die im Jahre 1969 von *Sabel et al.* veröffentlichten Ergebnisse zur Palladium katalysierten Übertragung von Vinylgruppen herangezogen.<sup>[10]</sup> Die Ergebnisse dieser Studien sind in Abschnitt 3.1.2 ausführlich beschrieben.

Zu Beginn sollte die Frage geklärt werden, welche Gruppe bei der Umvinylierung zwischen den Carbonsäuren übertragen wird. Theoretisch wäre eine Übertragung der Vinylgruppe oder der Vinyloxygruppe möglich. Zur Aufklärung dieses Sachverhalts wurde bei der Umvinylierung  $^{18}\text{O}$ -markierte Essigsäure (95 atom%) als Substrat eingesetzt und die Umvinylierungs-Produkte mittels GC/MS auf ihren Markierungsgrad untersucht (Schema 12). Als Hauptprodukt der Umvinylierung konnte das zweifach  $^{18}\text{O}$ -markierte Vinylacetat detektiert werden, wobei nur sehr geringe Mengen an einfach  $^{18}\text{O}$ -markiertem und gar nicht markiertem Vinylacetat gebildet wurden.

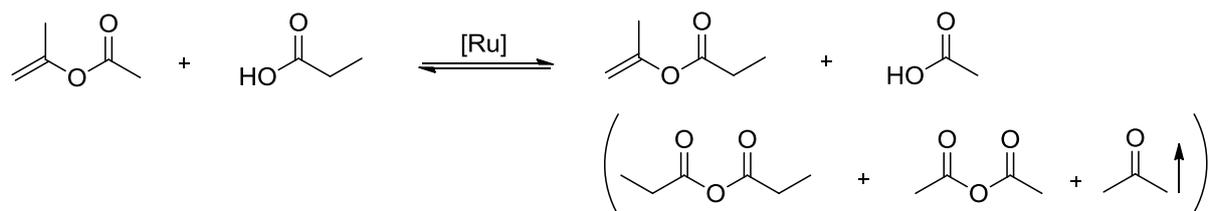


**Schema 12:**  $^{18}\text{O}$ -Markierungsexperiment zur Identifizierung der Übertragungsgruppe.

Mit diesem Experiment konnte eindeutig gezeigt werden, dass bei der Umvinylierungsreaktion die Vinylgruppe vom Vinyl donor auf den Vinylakzeptor übertragen wird.

### Untersuchungen zur Regioselektivität der Umvinylierung

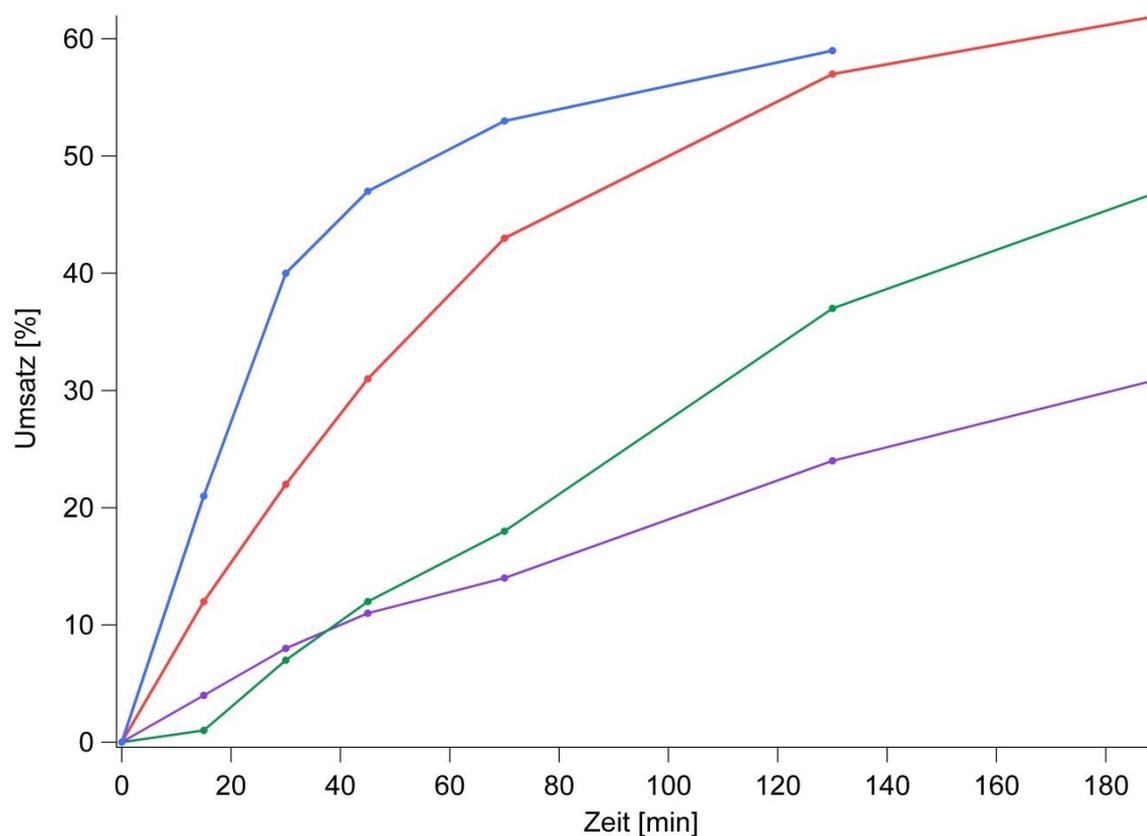
In einem weiteren Experiment sollte untersucht werden ob der Bindungsbruch und die Bindungsknüpfung bei der Umvinylierung am selben C-Atom der Vinylgruppe stattfindet. Um Informationen hierfür zu erhalten wurde bei der Katalyse ein Vinylester eingesetzt, welcher an einem C-Atom der Vinylgruppe einen Substituenten trägt. Isopropenylacetat erwies sich als geeignetes Substrat hierfür. Durch Untersuchung der Katalyseprodukte mittels  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR Spektroskopie konnte eindeutig nachgewiesen werden, dass nur Isopropenylpropionat und kein Ethenylacetat gebildet wird. Dieses Ergebnis beweist, dass die Bindungsknüpfung der Vinylgruppe nach Übertragung auf die Carbonsäure am gleichen C-Atom stattfindet wie die Bindungsspaltung. Außerdem konnten bei der Umvinylierung von Isopropenylacetat erhebliche Mengen an Anhydriden als Nebenprodukte detektiert werden (Schema 13).



**Schema 13:** Reaktionsgleichung der Umvinylierung von Isopropenylacetat.

In Abbildung 54 sind die Umsatz-Zeit-Kurven der entstehenden Produkte Isopropenylpropionat und Propionsäureanhydrid im Vergleich zur Vinylpropionat-synthese dargestellt.

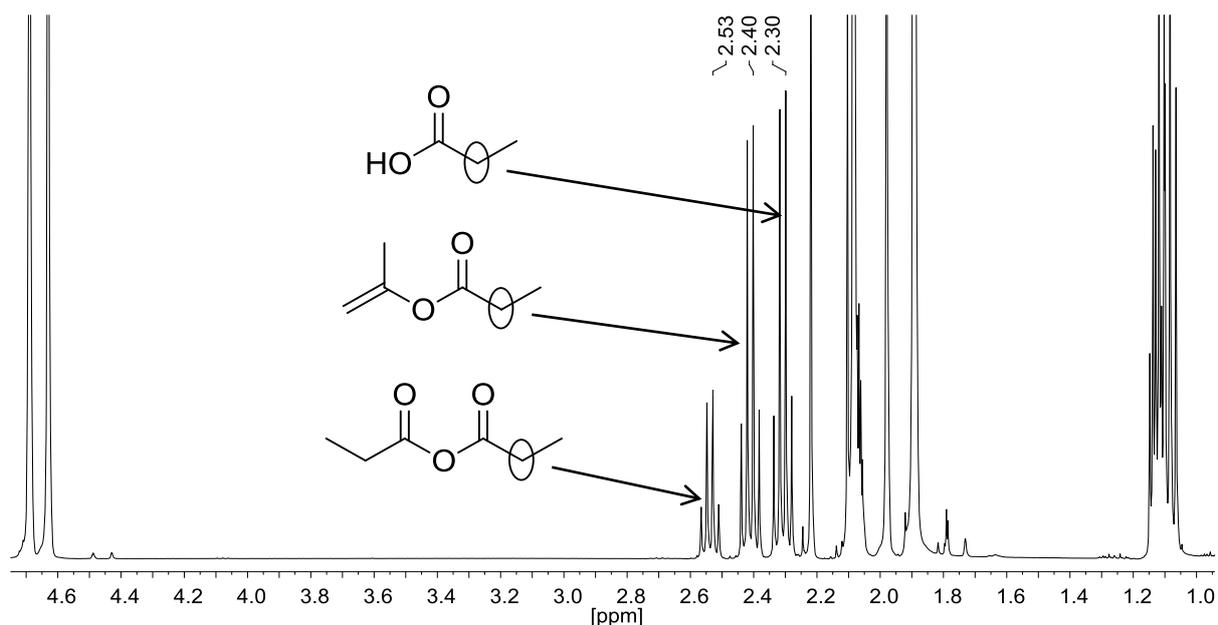
Während bei der Vinylpropionatsynthese nur vernachlässigbar kleine Mengen an Anhydriden entstehen, werden bei der Umvinylierung von Isopropenylacetat sehr große Mengen gebildet. In den ersten dreißig Minuten ist das Propionsäureanhydrid sogar das Hauptprodukt der Katalyse. Die Bildung von Anhydriden als Nebenprodukte kann möglicherweise auf die höhere sterische Hinderung der Vinylgruppe durch die Methylgruppe erklärt werden. Die Koordination an das Metallzentrum wird dadurch erschwert und die Übertragung der Vinyleinheit verzögert. Das Entstehen von Anhydriden kann weiterhin die Folge einer säurekatalysierten Nebenreaktion sein.



- Vinylpropionat (Umvinylieung von Propionsäure mit Vinylpivalat)
- Vinylpropionat (Umvinylieung von Propionsäure mit Vinylacetat)
- Isopropenylpropionat
- Propionsäureanhydrid

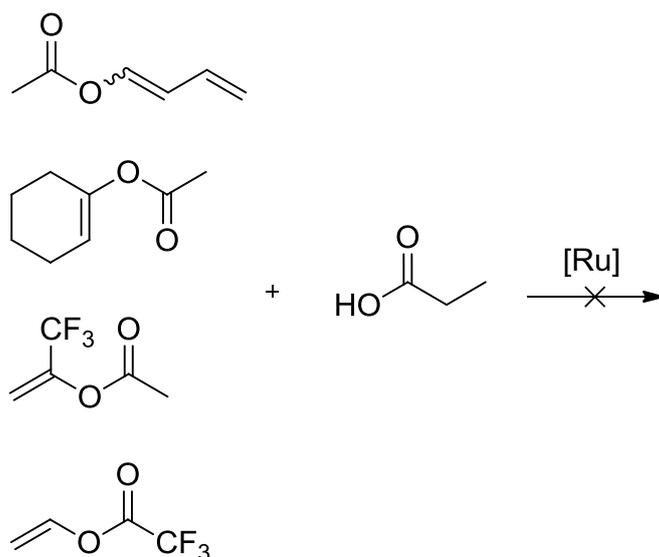
**Abbildung 54:** Umsatz-Zeit Kurven der Umvinylieungsprodukte ausgehend von Propionsäure mit Vinylpivalat, Vinylacetat und Isopropenylacetat.

Zur Beobachtung des Verlaufs der Umvinylieung von Propionsäure mit Isopropenylacetat wurden in bestimmten Zeitabschnitten Proben aus der Reaktionsmischung entnommen und der Umsatz über das Verhältnis der Peakintegrale berechnet (Abbildung 55). Die Protonen in  $\alpha$ -Position zur Carboxylatgruppe eignen sich hierfür, da sie im NMR-Spektrum unterschiedliche Verschiebungen aufweisen.



**Abbildung 55:**  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum der Reaktionsmischung während der Umvinylierung von Propionsäure mit Isopropenylacetat.

Um weitere Informationen über den Einfluss der Vinylkomponente auf den Verlauf der Umvinylierung zu erhalten wurden Vinylester mit unterschiedlichen sterischen und elektronischen Eigenschaften als Substrate eingesetzt (Schema 14).



**Schema 14:** Inaktive Vinylester mit sterisch anspruchsvollen und elektronenziehenden Resten.

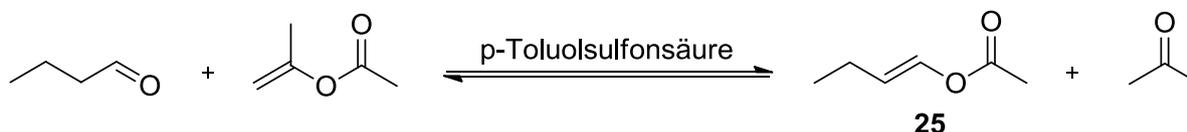
In allen vier in Schema 14 dargestellten Fällen konnte auch nach 48 h unter Umvinylierungsbedingungen kein Umsatz festgestellt werden. Setzt man jedoch Vinylpivalat mit Elektronen-schiebendem Rest als Vinyl donor in der Umvinylierung

ein, so kann im Vergleich zur Vinylpropionatsynthese ein viel höherer Umsatz an Vinylierungsprodukt nachgewiesen werden. Die Umsatz-Zeit-Kurven für die Vinylpropionatsynthese ausgehend von Vinylacetat und Vinylpivalat sind in Abbildung 54 dargestellt. Eine erhöhte Elektronendichte der Vinylgruppe wirkt sich somit positiv auf die Umvinylierung aus. Dies könnte an der erleichterten Koordination des stark elektrophilen Metallzentrums an die elektronenreiche Doppelbindung liegen.

### Untersuchungen zur Stereoselektivität der Umvinylierung

Um weitere Informationen über den Mechanismus der Umvinylierung zu erhalten wurde die Stereoselektivität der Umvinylierung näher betrachtet. Untersuchungen der Palladium(II)-Katalyse mit *cis*- und *trans*-Propenylacetat als Alkenyldonor zeigen eine Inversion der Konfiguration am übertragenen Vinylrest. Dies spricht für eine *syn*-Carboxypalladierung der Vinylgruppe des Vinyl donors gefolgt von einer 1.2-*syn*-Eliminierung der Carboxylatgruppe des Vinyl donors.<sup>[10]</sup> Um Vergleiche zur Ruthenium(II)-katalysierten Umvinylierung ziehen zu können, wurde die Katalyse ausgehend von Butenylacetat untersucht.

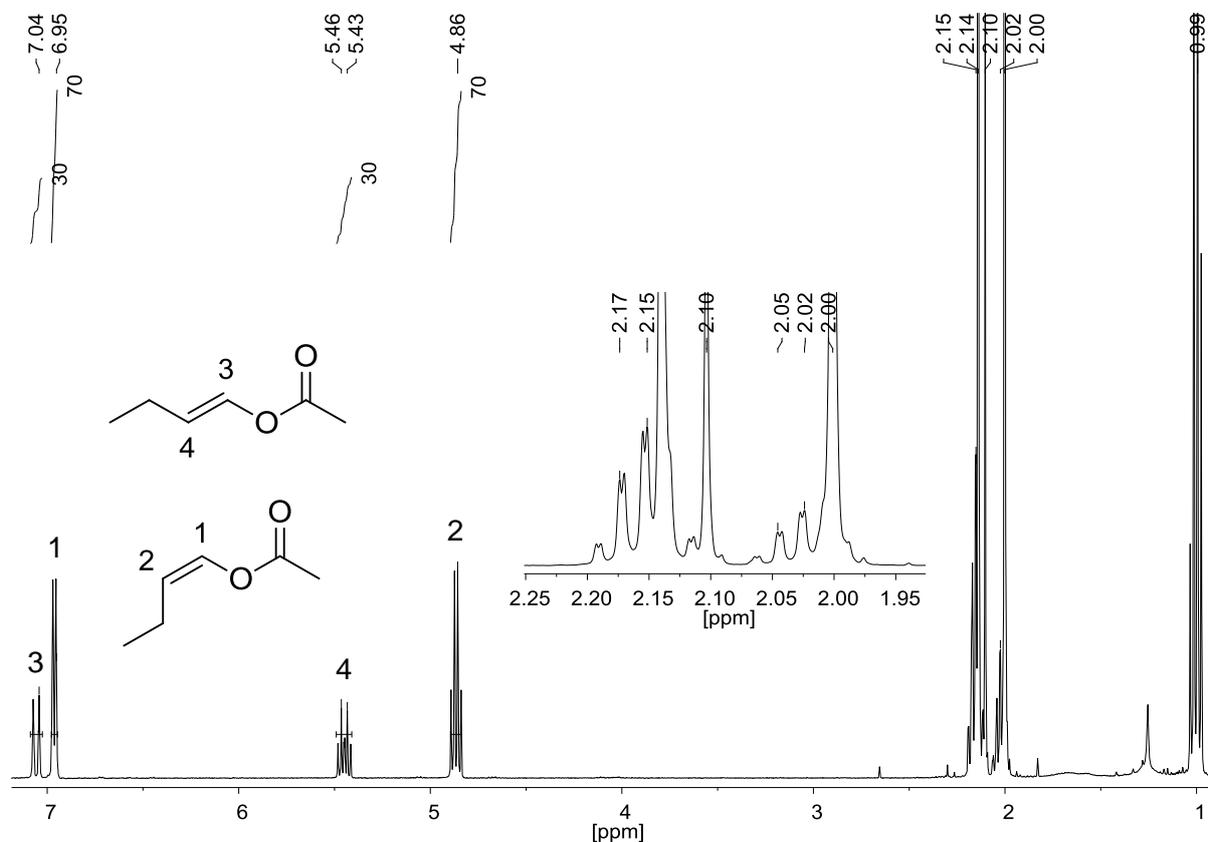
Die Synthese von Vinylestern mit Substituenten in terminaler Position der Doppelbindung stellte sich als sehr schwierig heraus. 1-Buten-1-ol Acetat **25** wurde nach einer Vorschrift von *Hagemeyer et al.* durch die Umsetzung von *n*-Butyraldehyd mit Isopropenylacetat synthetisiert (Schema 15).<sup>[39]</sup>



**Schema 15:** Synthese von 1-Buten-1-ol Acetat (**25**) nach *Hagemeyer et al.*<sup>[39]</sup>

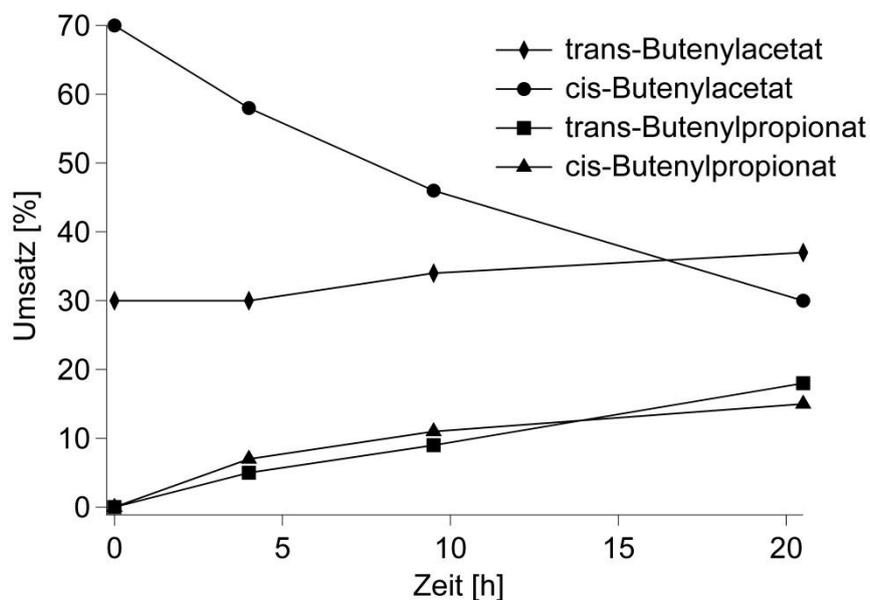
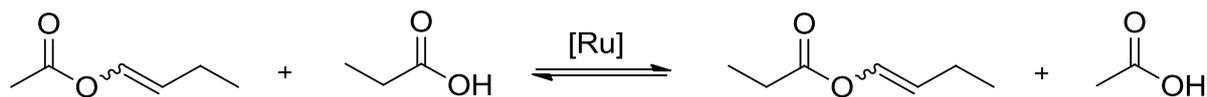
Bei der Reaktion von Isopropenylacetat mit *n*-Butyraldehyd handelt es sich um eine Enol-Acetylierung. Isopropenylacetat als Acetylierungs-Reagenz zersetzt sich beim Erhitzen in Anwesenheit von Säurekatalysatoren in die beiden Komponenten Aceton und das entsprechende Keten. Da es sich bei der Enol-Acetylierung um eine Gleichgewichtsreaktion handelt, muss zur vollständigen Reaktion das Aceton als entstehendes Nebenprodukt kontinuierlich abdestilliert werden. Das in situ entstehende Keten addiert sich an den, aus *n*-Butyraldehyd durch eine

säurekatalysierte Keto-Enol-Tautomerie, entstandenen Alkohol. Der Versuch wurde mit einer Ansatzgröße von 0.77 mol *n*-Butyraldehyd durchgeführt. Nach Reinigung des Rohprodukts mittels Destillation wurden 10.5 g (92.9 mmol, 12 %, Literatur: 64 %) einer farblosen Flüssigkeit erhalten. Im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum sind neben den Signalen für das *cis*-1-Buten-1-ol Acetat auch Signale des *trans*-1-Buten-1-ol Acetats zu finden (Abbildung 56).



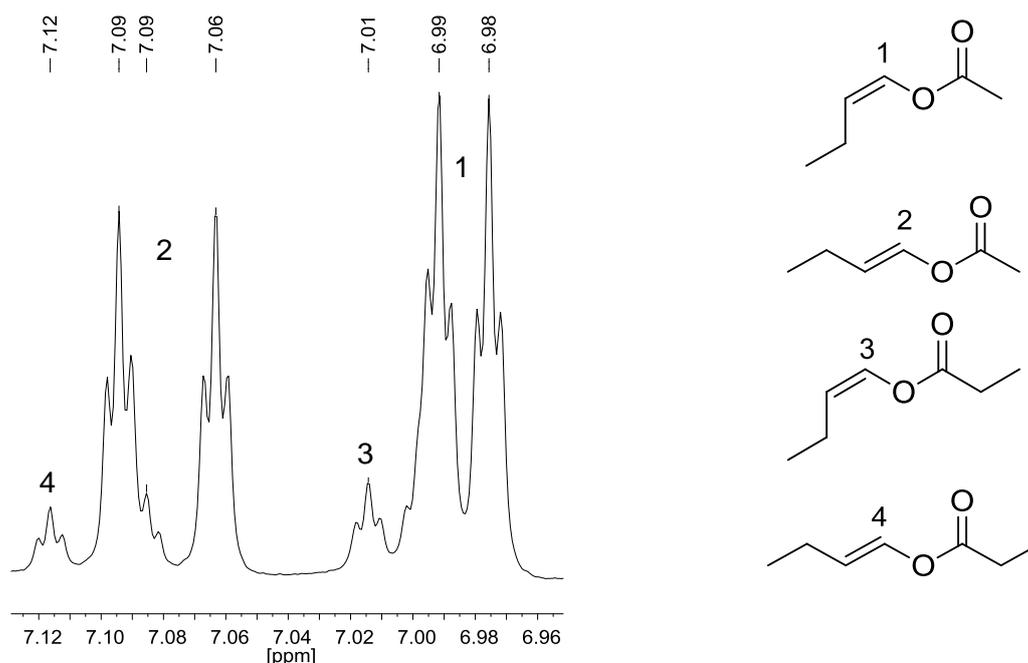
**Abbildung 56:**  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des *cis/trans*-Gemisches von 1-Buten-1-ol Acetat (**25**).

Die komplette Trennung der *cis*- und *trans*-Isomere war nicht möglich. Daher wurde die Umvinylierung ausgehend von einem (30 % *trans* : 70 % *cis*) Butenylacetat-Isomerengemisch durchgeführt (Abbildung 57).



**Abbildung 57:** Stereoselektive Untersuchung der Umvinylierung von Butenylacetat.

Bei der Auswertung der Daten musste darauf geachtet werden, dass neben der Umvinylierung von Butenylacetat zu Butenylpropionat auch die Rückreaktion stattfindet. Außerdem ist auch eine Übertragung der Vinylgruppe zwischen zwei gleichen Carboxylaten möglich. Der Umsatz wurde mittels  $^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie, aufgrund von Peakintegralen bestimmt. Als Vergleich eigneten sich die Signale der Vinylprotonen in  $\beta$ -Position zur Carboxylatgruppe. Diese zeigen für alle vier Produktmöglichkeiten eine unterschiedliche Verschiebung im NMR-Spektrum (Abbildung 58).

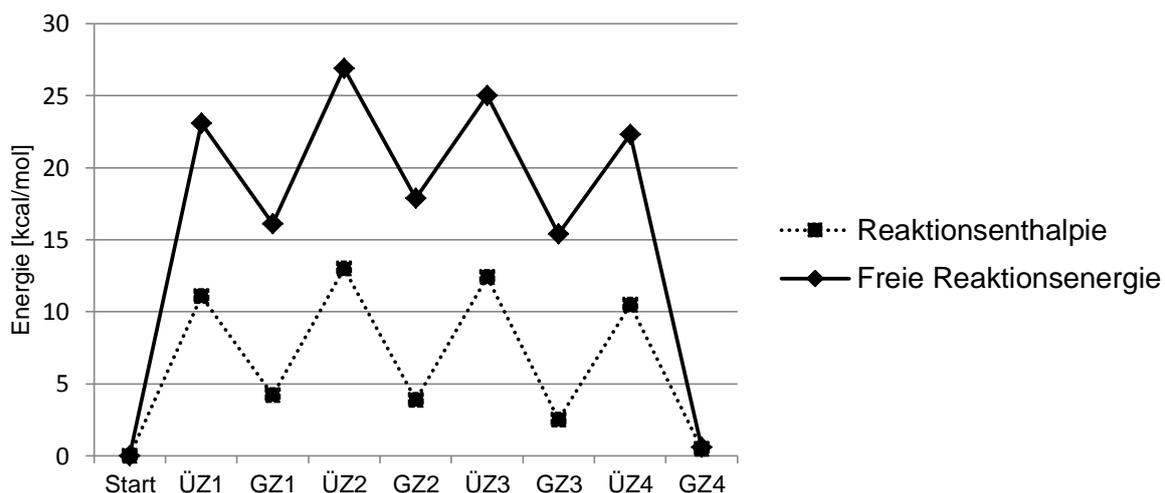


**Abbildung 58:** Protonen-Peaks im  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum zur Bestimmung der Produktverhältnisse bei der Umvinylierung von *cis/trans*-Butenylacetat mit Propionsäure.

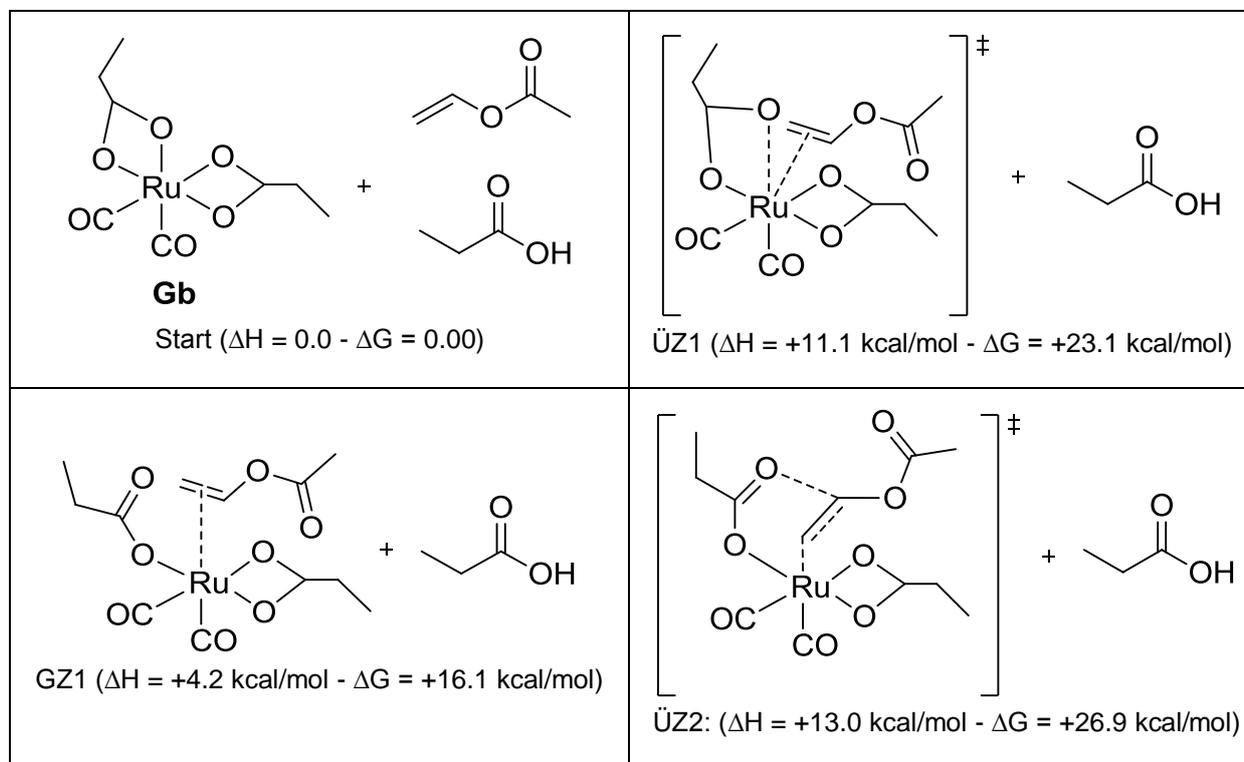
Trotz der Schwierigkeiten, definitive Aussagen über die Produktbildung zu treffen, kann eine Tendenz zur Stereoselektivität beobachtet werden. Zum einen zeichnet sich ab, dass aus *cis*-Butenylacetat sowohl *trans*- als auch *cis*-Butenylpropionat gebildet wird und, dass eine *cis/trans*-Isomerisierung des Butenylacetats stattfindet. Diese Ergebnisse können mit der Schlussfolgerung aus der Palladiumkatalyse, dass eine Konfigurationsumkehr stattfindet, in Einklang gebracht werden.<sup>[10]</sup>

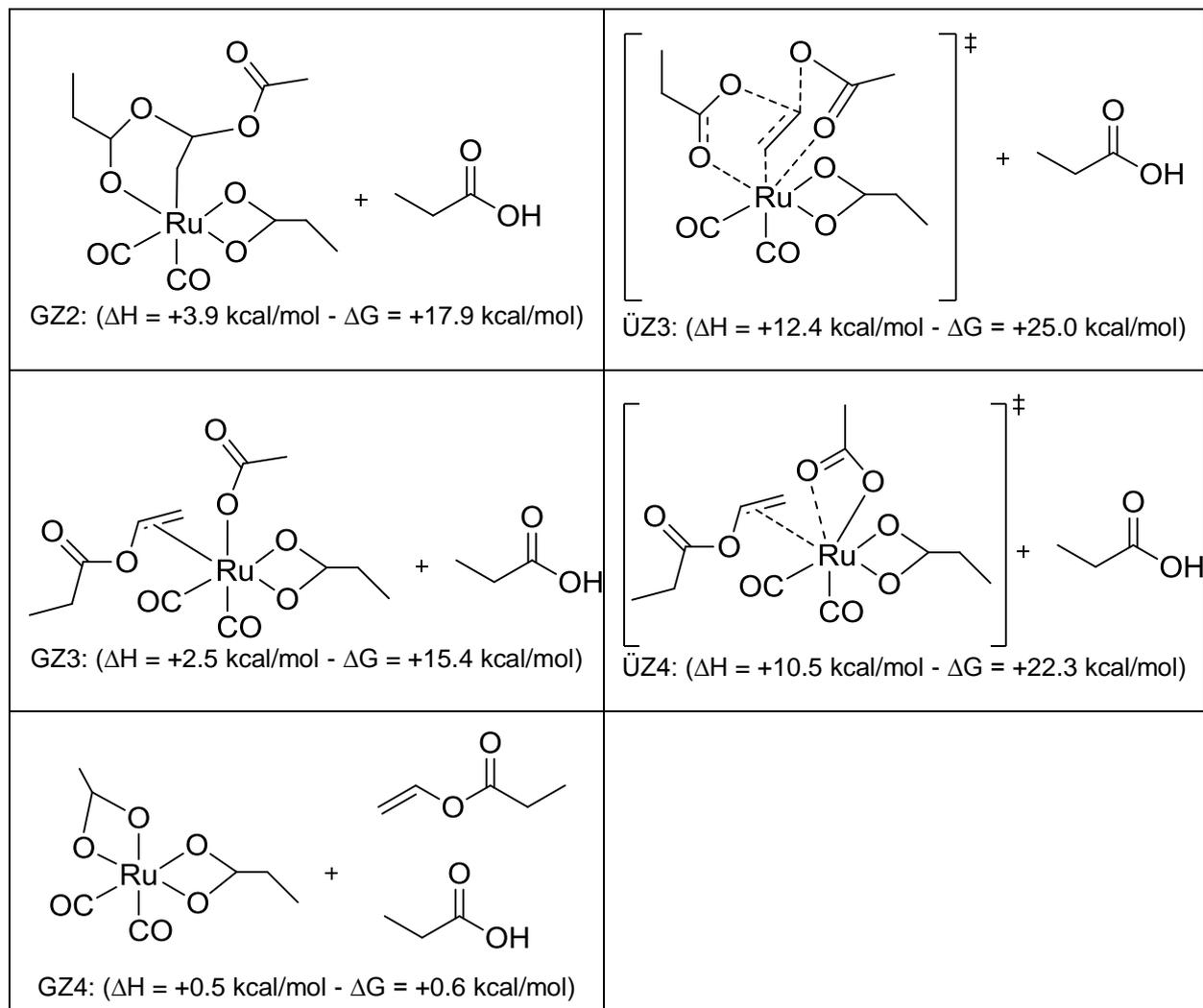
### DFT-Rechnungen

Auf Grundlage der experimentell erhaltenen Ergebnisse wurden, zur Bestimmung des energetisch günstigsten Reaktionsablaufes der Umvinylierung, DFT-Rechnungen durchgeführt. Die Rechnungen wurden für die Umvinylierung von Propionsäure mit Vinylacetat, ausgehend von den zwei unterschiedlich koordinierten mononuklearen Ruthenium(II)-Spezies **Ga** und **Gb**, durchgeführt. In Abbildung 59 sind die energetisch bevorzugten Grund- und Übergangszustände ausgehend von **Gb** dargestellt, wobei die Koordination des Vinyl donors über die Vinylgruppe erfolgt. Es ist zu beachten, dass die Rechnungen für Standardreaktionsbedingungen durchgeführt wurden, die eigentliche Umvinylierung jedoch bei ca. 70 °C durchgeführt wird.



**Abbildung 59:** DFT-Rechnungen der Reaktionsenthalpien  $\Delta H$  und der freien Reaktionsenergien  $\Delta G$  für die Übergangszustände ÜZ1-4 und die Grundzustände GZ1-4 der Umvinylierung ausgehend von **Gb**.





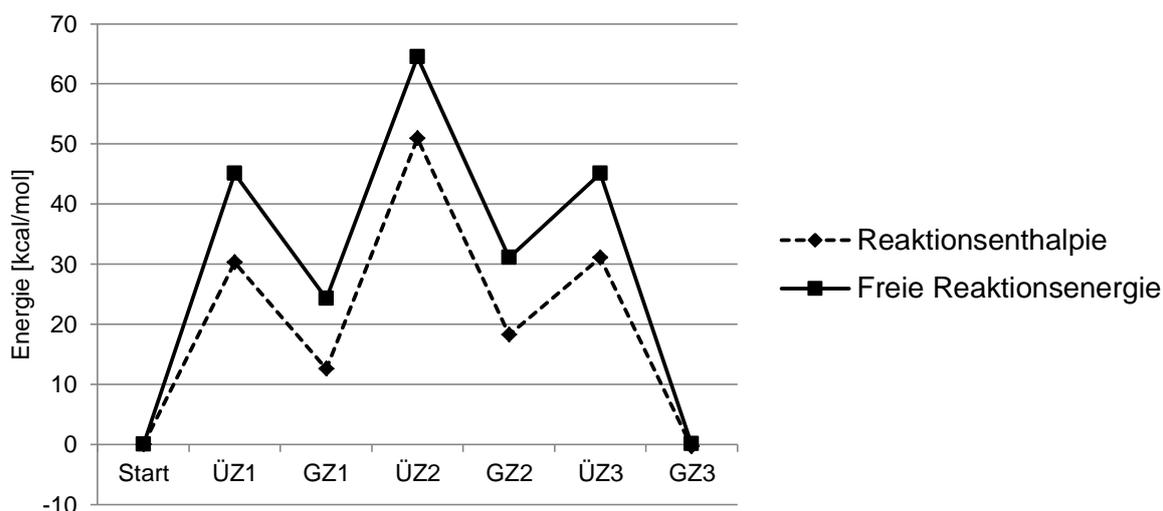
Führt man die DFT-Rechnungen ausgehend von der Ruthenium-Spezies mit einem Chelatliganden und einem einzähnig koordinierten Propionat-Liganden (**Ga**) durch so erhält man sehr ähnliche Grund- und Übergangszustände, welche jedoch im Durchschnitt energetisch etwas ungünstiger sind. In Tabelle 3 sind die berechneten Energiewerte für die einzelnen Zustände aufgeführt.

**Tabelle 3:** DFT-Rechnungen der Reaktionsenthalpien  $\Delta H$  und der freien Reaktionsenergien  $\Delta G$  für die Übergangszustände ÜZ1-4 und die Grundzustände GZ1-4 der Umvinylierung ausgehend von **Ga**.

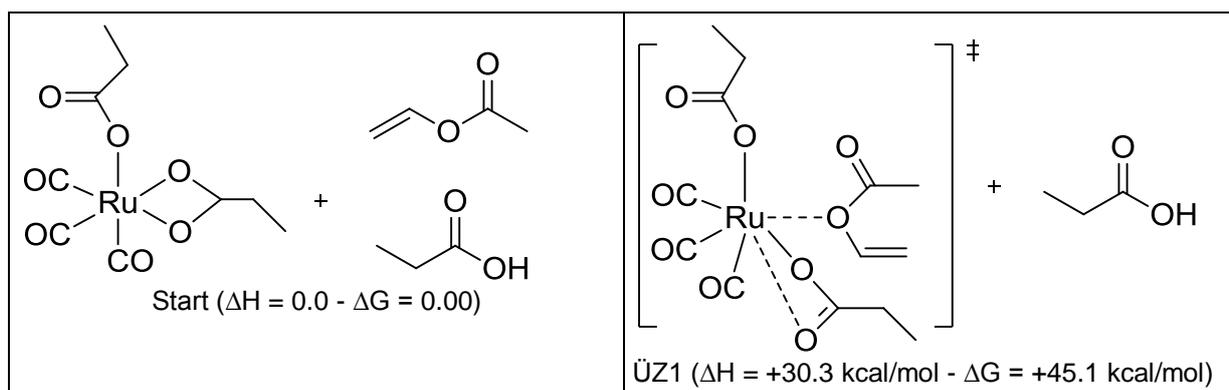
	$\Delta H$ [kcal/mol]	$\Delta G$ [kcal/mol]
Start	0,0	0,0
ÜZ1	15,7	29,4
GZ1	10,2	24,5
ÜZ2	24,2	37,4

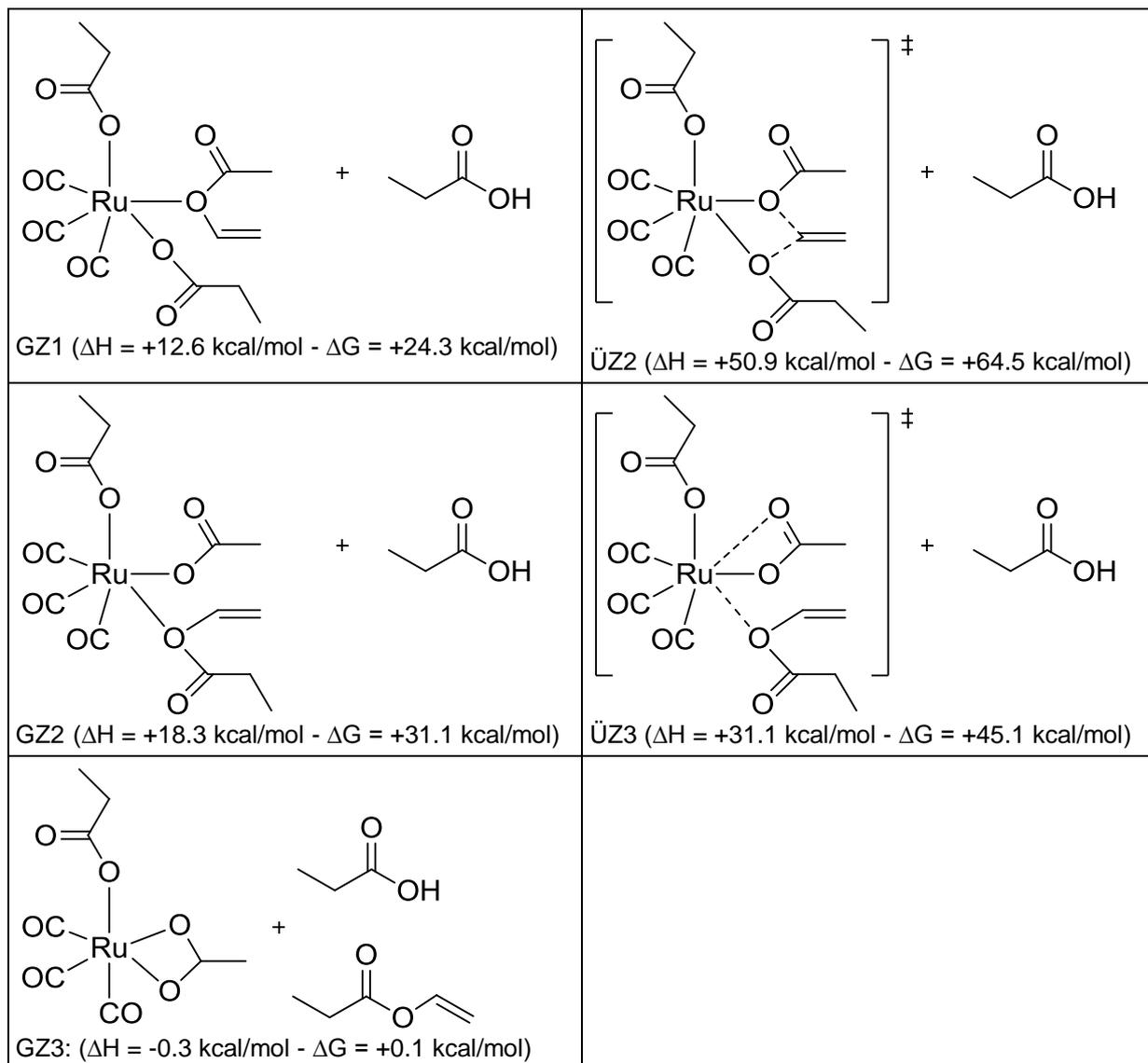
GZ2	11,5	24,8
ÜZ3	23,8	36,7
GZ3	11,5	24,8
ÜZ4	16,1	29,1
GZ4	0,3	-0,1

Da Ruthenium-Verbindungen generell eine recht hohe Oxophilie besitzen, wurde ebenfalls die Umvinylierung ausgehend von der Sauerstoff-Koordination des Vinyl donors energetisch betrachtet. Die durch DFT-Rechnungen ermittelten Energiezustände sind in Abbildung 60 aufgeführt.



**Abbildung 60:** DFT-Rechnungen der Reaktionsenthalpien  $\Delta H$  und der freien Reaktionsenergien  $\Delta G$  für die Übergangszustände ÜZ1-3 und die Grundzustände GZ1-3 der Umvinylierung mittels Sauerstoffkoordination des Vinyl donors.

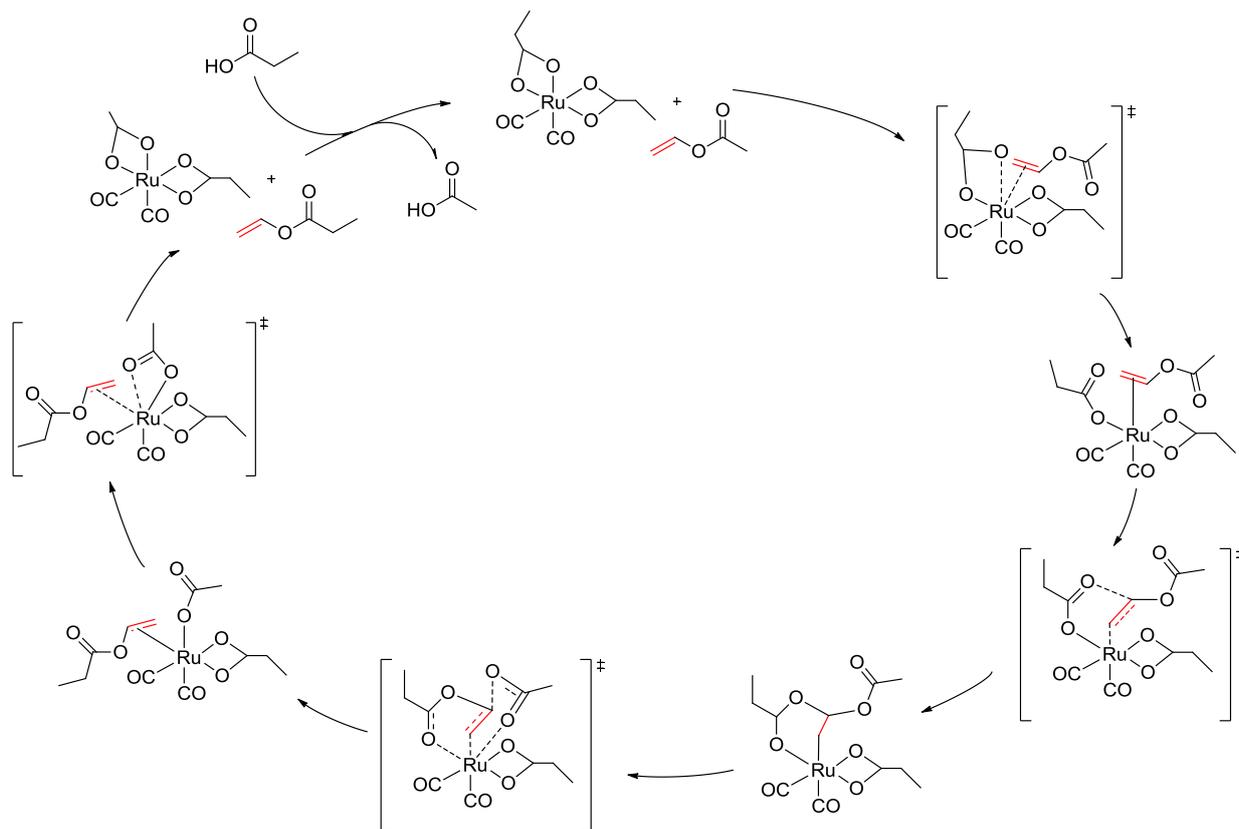




Die energetischen Zustände der Umvinylierung über Sauerstoffkoordination des Vinyl donors (Abbildung 60) liegen viel ungünstiger als die Zustände über Vinylkoordination des Vinyl donors (Abbildung 59). Besonders Übergangszustand 2, über welchen die Vinylübertragung der Carboxylateinheiten stattfindet, besitzt eine sehr hohe Energiebarriere. Auf Grundlage der durch DFT-Rechnungen ermittelten Werte kann somit eine Koordination des Vinyl donors über den Vinyloxy-Sauerstoff vernachlässigt werden.

### Postulierter Mechanismus

Anhand der experimentell bestimmten Ergebnisse und der darauf basierenden DFT-Rechnungen konnte ein Mechanismus für die Ruthenium(II)-katalysierte Umvinylierung postuliert werden (Schema 16).



**Schema 16:** Postulierter Mechanismus der Ruthenium(II)-katalysierten Umvinylierung

Die Anlagerung des Vinyl donors an den Katalysator erfolgt über eine  $\pi$ -Koordination der Vinylgruppe unter gleichzeitiger Abspaltung eines Sauerstoffs des Carboxylat-Chelatliganden. Das selbe Sauerstoffatom addiert in einem weiteren Schritt in  $\alpha$ -Position der Estergruppe an die Doppelbindung des Vinyl donors. Die Bildung der Ruthenium-Alkyl-Spezies ist sowohl für die Regioselektivität wie auch die Stereoselektivität der Umvinylierung verantwortlich. Im Weiteren erfolgt durch Eliminierung der Acetatgruppe der Austausch der Carboxylat-Einheiten an der Vinylgruppe. Der Acetat-Rest koordiniert wiederum einzähnig an das Ruthenium-Zentrum und der neu entstandene Vinylester ist durch  $\pi$ -Koordination der Doppelbindung daran gebunden. Durch Abspaltung des Vinylesters und Ausbildung des Chelatliganden wird die  $18e^-$ -Spezies zurückgebildet. Ein Austausch des Acetat-Liganden durch einen Propionat-Liganden führt schlussendlich zur Regeneration des Katalysators.

## 4.9 Perspektiven zur Immobilisierung

Durch die Immobilisierung des Katalysators könnte dieser leicht von der Reaktionsmischung abgetrennt werden und somit unerwünschte Nebenreaktionen und Rückreaktionen der Umvinylierung verhindert werden. Die Immobilisierung sollte mittels kovalenter Bindung des Katalysators an silikatische Träger erfolgen. Folgende Ansätze wurden hierfür in Betracht gezogen:

- Immobilisierung über Silika gebundene Donor-Liganden
- Immobilisierung über Silika gebundene Phosphan-Liganden
- Immobilisierung über Silika gebundene Carboxylat-Liganden

Die Untersuchung des Verhaltens verschiedener Ruthenium-Katalysatoren unter Katalysebedingungen deutet auf einen ständigen Austausch der koordinierenden Liganden während der Katalyse hin. Die Carbonyl-Liganden sind essenziell für die katalytische Aktivität des Komplexes und werden durch neu gebildete Carbonyl-Liganden aus dem Vinyl-donor ausgetauscht. Dies konnte durch die Umsetzung des Acetat-verbrückten Polymers  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{COO})]_n$  (**1**) mit Vinyl- $^{13}\text{C}$ -markiertem Vinylacetat und Propionsäure gezeigt werden. Nach der Katalyse wurde ein Feststoff isoliert, welcher laut IR-Spektroskopie nur  $^{13}\text{C}$ -markierte Carbonyl-Liganden koordiniert.

Ein Austausch der Carbonyl-Liganden durch Phosphan-Liganden erwies sich als ungeeignet, da alle Phosphan-Komplexe unter Umvinylierungsbedingungen inaktiv sind. Neben den sterischen Eigenschaften der Phosphan-Liganden ist hierfür wahrscheinlich ihre feste Koordination am Metallzentrum verantwortlich. Ruthenium-Komplexe mit labileren Donor-Liganden wie z. B. Pyridin oder Acetonitril erwiesen sich zwar als mäßig aktiv, während der Katalyse konnte jedoch ein Austausch der Donor-Liganden beobachtet werden, was sie als Linker für die Immobilisierung unbrauchbar macht.

Auch die Carboxylat-Liganden erwiesen sich als labil und zeigten je nach überschüssig vorhandener Carbonsäure einen Austausch durch diese. Nach der Umvinylierung von Vinylacetat und Valeriansäure mittels  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{tBuCOO})_5(\text{OH})]$  (**23**) wurde z. B. ein Komplex mit ausschließlich Carbonyl- und Valerat-Liganden isoliert.

Ein weiterer Hinweis für den unkontrollierten Austausch der Carboxylat-Liganden ist die Synthese des monomeren Komplexes  $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})]$  (**19**). Ausgehend von einem Ruthenium-Komplex mit Carbonyl- und Propionat-Liganden wird durch Umsetzung mit Propionsäure und Vinylacetat ein Gemisch aus Komplexen mit Acetat- und Propionat-Liganden erhalten. Als Hauptprodukt wird die Rutheniumverbindung mit einem Acetat- und einem Propionat-Liganden gebildet. Des Weiteren tritt ein Komplex mit zwei Propionat-Liganden und einer mit zwei Acetat-Liganden auf.

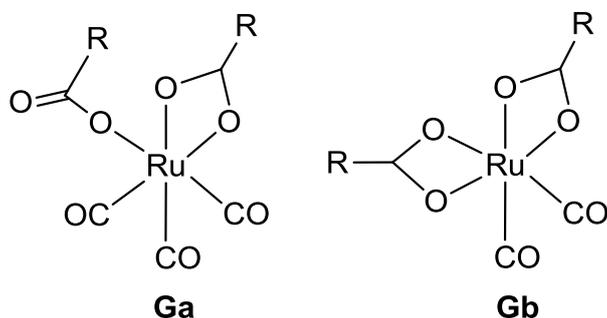
Nach dem postulierten Mechanismus der Umvinylierung ist ebenfalls ein ständiger Austausch der Carboxylat-Liganden zu erwarten.

Die einzige Aussicht auf einen aktiven Katalysator mit Potenzial für die Immobilisierung bietet der monomere Trifluoracetat-Komplex  $[\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{OH}_2)]$  (**17**). Mittels IR-Spektroskopie und GC-MS konnte gezeigt werden, dass unter Umvinylierungsbedingungen ein Trifluoracetat-Ligand fest am Ruthenium-Zentrum koordiniert. Nach der Katalyse konnte ein Komplex mit einem Propionat-Liganden und einem Trifluoracetat-Liganden isoliert werden (siehe Abschnitt 4.7).

## 5 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit ist es gelungen neue Erkenntnisse über die bisher nur wenig untersuchte Ruthenium katalysierte Umvinylierung zu erhalten.

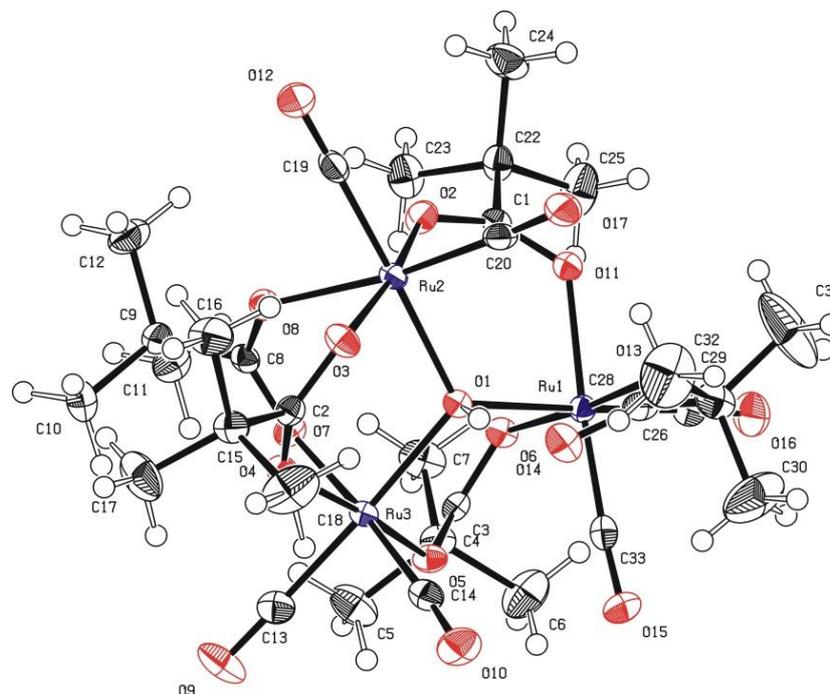
Es konnte gezeigt werden, dass unter Umvinylierungsbedingungen die gleiche aktive Katalysator-Spezies unabhängig vom eingesetzten Ruthenium-Katalysator entsteht. Der aktive Katalysator konnte sowohl aus dem Katalysatorsumpf **E** isoliert werden, wie auch durch eine geeignete Synthese hergestellt werden. Die analytischen Daten des aktiven Katalysators lassen sich gut mit dem Vorliegen eines Gemisches aus zwei mononuklearen Ruthenium(II)-Carbonyl-Carboxylaten in Einklang bringen (Abbildung 61).



**Abbildung 61:** Strukturvorschlag für die aktive Katalysator-Spezies der Ruthenium katalysierten Umvinylierung.

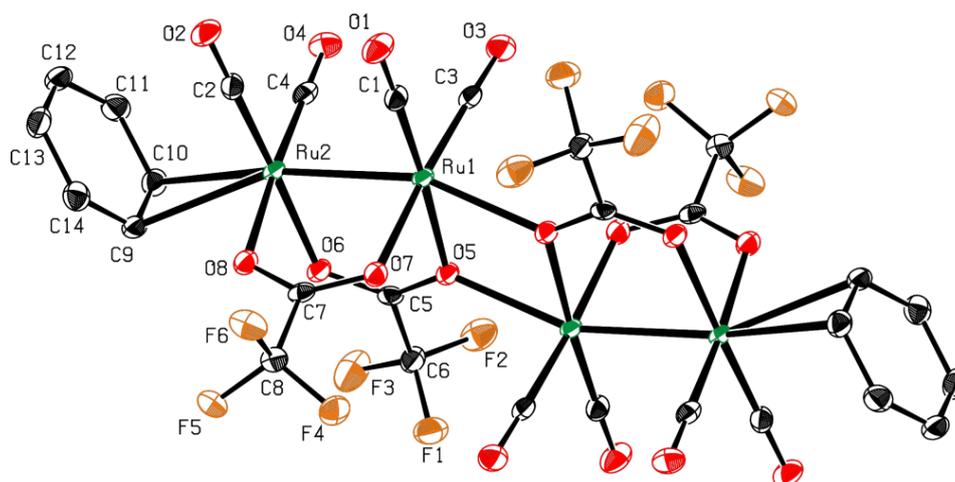
Der Katalysator besitzt die Eigenschaft in potenziellen Donorlösungsmitteln zu dinuklearen Komplexen  $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{RCOO})(\text{L})]_2$  zu dimerisieren.

Um die Struktur und Eigenschaften der Ruthenium-Carbonyl-Carboxylate besser kennen zu lernen wurden einige Vertreter synthetisiert und vollständig charakterisiert. Neben bereits gut untersuchten Ruthenium-Carbonyl-Carboxylaten konnte die bisher unbekannte trinukleare Verbindung  $[\text{Ru}_3(\text{CO})_6(\text{tBuCOO})_5(\text{OH})]$  (**23**) synthetisiert werden und mittels Röntgenstrukturanalyse eindeutig ihre molekulare Struktur bestimmt werden (Abbildung 62).



**Abbildung 62:** Röntgenstruktur des trinuklearen Pivalat-Komplexes **23**.

Eine weitere bisher nicht untersuchte Rutheniumverbindung konnte durch Erhitzen des dinuklearen Hexacarbonyl-Komplexes **12** in Benzol erhalten werden (Abbildung 63).

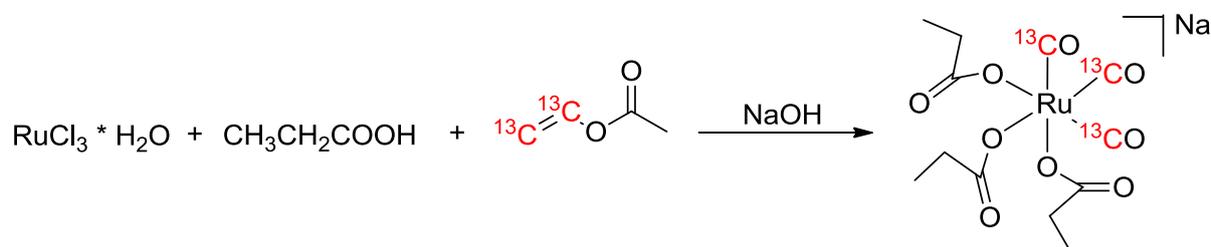


**Abbildung 63:** Röntgenstruktur des trinuklearen Komplexes **24**.

Die Referenzverbindungen zeigten in der Umvinylierung eine schlechte bis mäßige Aktivität und es konnte teilweise eine Umwandlung zur aktiven Katalysator-Spezies beobachtet werden.

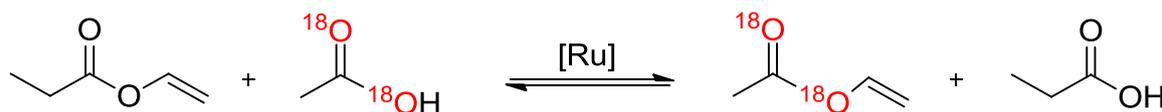
Ausgehend von  $\text{RuCl}_3$  als Präkatalysator konnte während der Katalyse die Bildung von Ruthenium-Carbonylen beobachtet werden.

Durch  $^{13}\text{C}$ -Markierungsexperimente konnte gezeigt werden, dass die Vinylgruppe des Vinyl donors unter Umvinylierungsbedingungen als Quelle für in situ entstehende Carbonyl-Liganden dient (Schema 17).



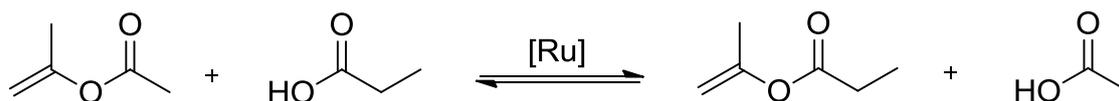
**Schema 17:**  $^{13}\text{C}$ -Markierungsexperiment zum Nachweis der Carbonyl-Quelle.

Im Rahmen von Untersuchungen zum Mechanismus der Umvinylierung konnte mittels  $^{18}\text{O}$ -Markierungsexperimenten bewiesen werden, dass bei der Katalyse die Vinylgruppe zwischen den Carbonsäuren übertragen wird und nicht die Vinyloxygruppe (Schema 18).



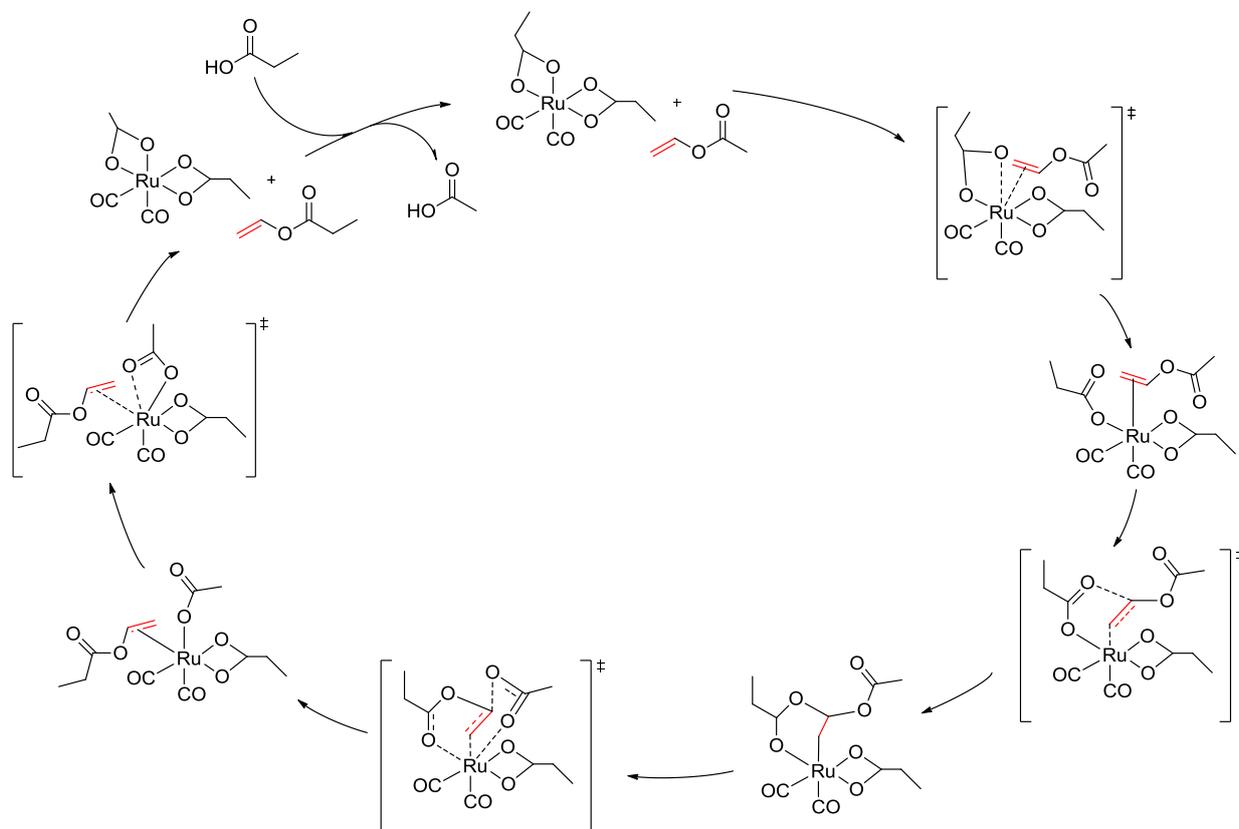
**Schema 18:**  $^{18}\text{O}$ -Markierungsexperiment zum Nachweis der Vinylübertragung bei der Umvinylierung.

Untersuchungen zur Katalyse mit vinylsubstituierten Vinyl donoren (Isopropenylacetat, Butenylacetat) zeigten, dass die Bindungsspaltung und Bindungsknüpfung am gleichen Kohlenstoffatom stattfinden (Schema 19).



**Schema 19:** Umvinylierung von Isopropenylacetat als Nachweis zur Bindungsspaltung und Bindungsknüpfung am selben Kohlenstoffatom.

Auf Grundlage der Ergebnisse zur Palladium(II)-katalysierten Umvinylierung und der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Experimente und DFT-Rechnungen, konnte ein Mechanismus für die Ruthenium(II)-katalysierte Umvinylierung postuliert werden (Schema 20).



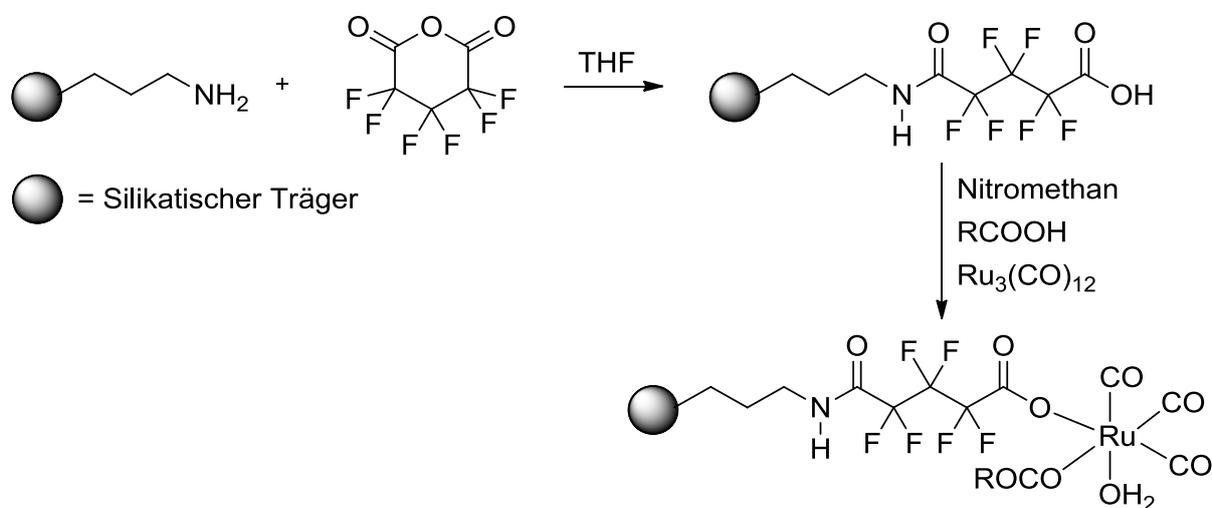
**Schema 20:** Postulierter Mechanismus für die Ruthenium(II)-katalysierte Umvinylierung.

Es zeigte sich, dass die Liganden des aktiven Katalysators labil koordinieren und während der Katalyse ständig ausgetauscht werden. Aufgrund dieses Verhaltens sind die bisherigen Ansätze zur Immobilisierung des Katalysators wenig erfolgsversprechend.

## 6 Ausblick

Die Ruthenium katalysierte Umvinylierung zeigt großes Potenzial für die industrielle Anwendung zur Herstellung von speziellen Vinylestern. Während der Reaktionsführung befindet sich die Umvinylierung im Gleichgewichtszustand, weshalb der Umsatz, besonders durch Rückreaktion beim Abtrennen der Produkte, verringert wird. Dies könnte verhindert werden indem ein immobilisierter Katalysator eingesetzt wird. Durch Immobilisierung des Katalysators ist dieser nur in der Reaktionszone anwesend, womit die Katalyse der Rückreaktion während des räumlich getrennten Abtrennens der Leichtsieder nicht mehr stattfinden kann.

Die Immobilisierung des Katalysators durch kovalente Bindung an einen silikatischen Träger erwies sich jedoch als kompliziert, da unter Umvinylierungsbedingungen ein ständiger Austausch der Liganden am Katalysator stattfindet. Es zeigte sich jedoch, dass Trifluoracetat-Liganden weniger leicht austauschen und die Aktivität des Katalysators trotzdem nicht inhibieren. In weiteren Experimenten könnte deshalb untersucht werden wie sich der Trifluoracetat-Komplex **18** in weiteren Katalysezyklen der Umvinylierung verhält. Falls er bei wiederholtem Einsatz immer noch katalytische Aktivität besitzt und der Trifluoracetat-Ligand nicht ausgetauscht wurde, so besteht die Möglichkeit zur Immobilisierung. Die Immobilisierung des Katalysators könnte möglicherweise nach folgendem Schema realisiert werden.



**Schema 21:** Vorschlag zur Immobilisierung eines Ruthenium-Katalysators auf einen silikatischen Träger.

## 7 Experimenteller Teil

### 7.1 Arbeitstechniken

**Chemikalien und Lösungsmittel:** Für die in dieser Doktorarbeit beschriebenen Synthesen wurden Lösungsmittel und Chemikalien benutzt, die über die Chemikalienausgabe der Technischen Universität München bezogen oder direkt bei den Firmen Acros Organics, Sigma Aldrich, Fluka, ABCR und Merck erworben wurden. Die verwendeten absoluten Lösungsmittel THF, Toluol und Acetonitril wurden einer Grubbs-Trocknungsanlage entnommen und über Molekularsieb gelagert. Deuterierte Lösungsmittel für NMR-Spektren wurden über die Firma Deutero GmbH bezogen.

**Kernspinresonanz (NMR):**  $^1\text{H}$ -NMR Spektren wurden bei Raumtemperatur auf Geräten der Firma Bruker aufgenommen. Es standen folgende Geräte zur Verfügung: AVANCE III DMX 400 und AMX 400. Die Kalibrierung wurde durch die Restprotonensignale der verwendeten Lösungsmittel vorgenommen.<sup>[40]</sup> Chemische Verschiebungen  $\delta$  wurden in ppm angegeben, Kopplungskonstanten  $J$  in Hz. Zur Beschreibung der Multiplizitäten der Signale wurden folgende Abkürzungen verwendet: s (Singulett), d (Dublett), t (Triplett), q (Quartett), quin (Quintett), sex (Sextett), m (Multiplett).

$^{13}\text{C}$ -NMR Spektren wurden bei Raumtemperatur ebenfalls auf beiden angegebenen Geräten Protonen-entkoppelt aufgenommen. Zur Kalibrierung der Spektren dienten die Restprotonensignale der eingesetzten deuterierten Lösungsmittel. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm MestReNova.

**Infrarotspektroskopie (IR):** Für die Aufnahme sämtlicher Infrarotspektren dienten folgende Spektrometer: Jasco FT/IR-460 Plus (KBr-Pressling) und Varian FT/IR-670 (GladiATR). Die Lage der Absorptionsbanden wurde in Wellenzahlen mit der Einheit  $\text{cm}^{-1}$  angegeben. Zur Beschreibung der Bandenintensität und Form wurden folgende Abkürzungen verwendet: w (wenig intensiv), m (mittel), s (stark), br (breit).

**Massenspektrometrie (MS):** Die massenspektrometrischen Analysen wurden als FAB-MS bzw. CI-MS mit Hilfe eines doppeltfokussierenden Massenspektrometers des Typs FinniganMAT 90 durchgeführt.

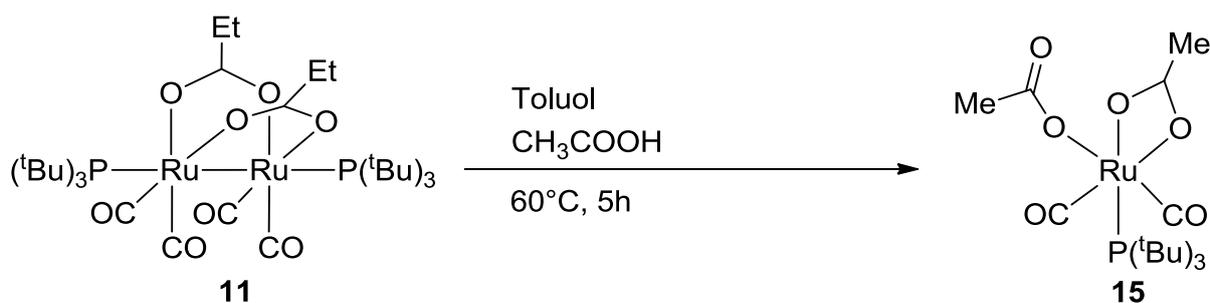
**Einkristall-Röntgenstrukturanalyse (X-Ray):** Die Einkristall-Röntgenstrukturanalysen wurden von Frau Dr. B. Bechlars, Herrn Dr. E. Herdtweck und Herrn Dr. A. Pöthig angefertigt. Die Kristallstrukturdaten und Details zur Strukturbestimmung sind in den Tabellen im Anhang zusammengefasst. Die Einkristalle wurden mit perfluoriertem Öl benetzt, auf Kaptan-Loops aufgebracht und im Stickstoffstrom gekühlt. Messungen zur Bestimmung der Richtungsmatrix sowie die nachfolgende Datensammlung erfolgten auf einem Flächenzählersystem (APEX II,  $\kappa$ -CCD) am Fenster einer rotierenden Molybdän-Anode (Bruker AXS, FR591) und einem Grafitmonochromator mit  $\text{MoK}_\alpha$  Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ) unter Verwendung der SMART Software.<sup>[41]</sup> Die Rohdaten wurden durch SAINT 4.15<sup>[42]</sup> einer Lorentz-, Polarisations-, Scan-Geschwindigkeits- und Hintergrundkorrektur unterzogen und durch das Skalierungsverfahren SADABS<sup>[43]</sup> auch bezüglich latenter Zersetzung und Absorptionseffekte korrigiert. Die Raumgruppe wurde basierend auf systematischen Auslöschungen, E-Wert-Statistik und erfolgreicher Verfeinerung bestimmt. Zur Durchführung des Strukturlösungs- und Strukturverfeinerungs-Prozesses wurde WinGX<sup>[44]</sup> genutzt. Die Strukturlösung erfolgte dabei durch Kombination von direkten Methoden und Differenzfouriersynthesen basierend auf SHELXS-97<sup>[45]</sup> oder Sir-92<sup>[46]</sup>. Bis auf wenige Ausnahmen wurden alle Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert, während die Wasserstoffatome idealen Positionen zugeordnet und mit Hilfe des Reiter-Modells isotrop verfeinert wurden. Die Atomparameter wurden nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate durch Minimierung von  $\sum \omega(F_o^2 - F_c^2)^2$  mit dem SHELXL-97<sup>[45]</sup> Gewichtungsschema verfeinert. Neutrale Atomstreu Faktoren für alle Atome sowie Korrekturen für anomale Dispersion für die Nichtwasserstoffatome wurden den „International Tables for Crystallography“ entnommen. Alle Strukturen wurden mit PLATON<sup>[47]</sup> auf eventuelle Probleme überprüft. Die Kristallstrukturbilder in dieser Arbeit wurden mit Diamond 3.1<sup>[48]</sup> erstellt. Alle Daten sind am Lehrstuhl für Anorganische Chemie I hinterlegt.

**Gaschromatografie-Massenspektrometrie (GC-MS):** Alle Messungen wurden mit einem Hewlett Packard Chromatograf der Serie HP6890 durchgeführt. Als Lösungsmittel der Proben wurde Chloroform verwendet.

**DFT-Rechnungen:** Alle Rechnungen wurden mit GAUSSIAN-03 Rev. C.02<sup>[49]</sup> ausgeführt, wobei das Funktionsdichte/Hartree-Fock Hybridmodell Becke3LYP<sup>[50]</sup> und das split valence double- $\zeta$  (DZ) basis set 6-31G\* verwendet wurden.<sup>[51]</sup> Die Ruthenium-Atome wurden mit Stuttgart-RSC-ECP mit einer DZ Beschreibung der Valenzelektronen beschrieben.<sup>[52]</sup> Geometrieoptimierungen wurden ohne Symmetrie oder interne Koordinatengrenzen durchgeführt. Die optimierten Strukturen wurden durch Auswertung der negativen Eigenwerte in Schwingungsfrequenz-Rechnungen darauf geprüft, dass sie echte Minima (NImag=0) oder Übergangszustände (NImag=1) sind. Temperaturkorrekturen wurden unter Standardbedingungen ( $T = 298.15$  K,  $P = 1$  atm.) ausgeführt.

## 7.2 Synthesen der mononuklearen Komplexe

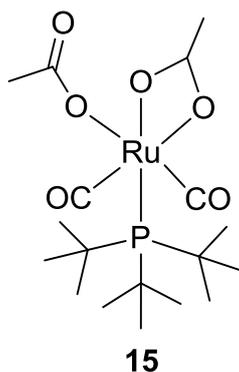
### 7.2.1 Acetato-*O*-acetato-*O,O*-dicarbonyl-(tris(1,1-dimethylethyl)phosphan)ruthenium(II) $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{COO})_2(\text{}^t\text{Bu}_3\text{P})]$ (**15**)



20 mg (23.12  $\mu\text{mol}$ ) **11** werden in ca. 1 ml Toluol gelöst und mit 0.1 ml Essigsäure versetzt. Die Reaktionsmischung wird 5 h auf 60 °C erhitzt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, wobei ein grünes zähflüssiges Öl als Rohprodukt zurückbleibt. Nach Umkristallisieren aus THF werden 12 mg (25.2  $\mu\text{mol}$ ) eines gelben Feststoffs als Produkt **15** erhalten.

**Ausbeute:** 12 mg, 25.2  $\mu\text{mol}$ , 54 % der Theorie.

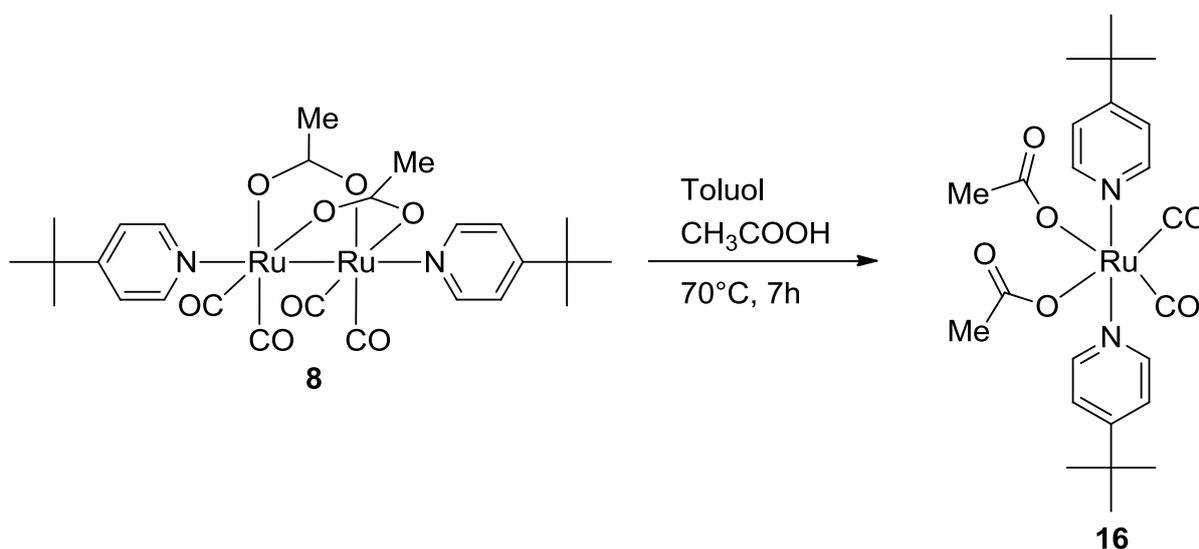
**Summenformel:**  $\text{C}_{18}\text{H}_{33}\text{O}_6\text{PRu}$  ( $M = 477.50$  g/mol).



**IR** (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2060 (s), 1986 (s), 1579 (s), 1523 (m), 1426 (m).

**Röntgenstruktur:** siehe Röntgenstrukturanhang 8.4.

### 7.2.2 Diacetato-*O*-dicarbonyldi(4-(1,1-dimethylethyl)pyridin)-*N*-ruthenium(II) [Ru(CO)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>(4-<sup>t</sup>Bupy)<sub>2</sub>] (**16**)



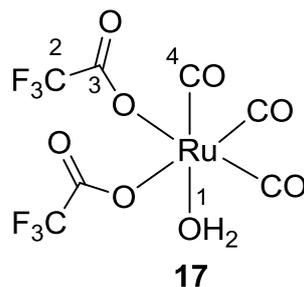
20 mg (28.46  $\mu\text{mol}$ ) **8** werden in ca. 1 ml Toluol gelöst und mit 0.1 ml Essigsäure versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 7 h auf 70 °C erhitzt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, wobei ein blaugrünes zähflüssiges Öl als Rohprodukt zurückbleibt. Es wird mit Hexan gewaschen und aus Benzol umkristallisiert. Nach Umkristallisieren werden 20 mg (36.66  $\mu\text{mol}$ ) eines farblosen Feststoffs als Produkt **16** erhalten.

**Ausbeute:** 20 mg, 36.66  $\mu\text{mol}$ , 64 % der Theorie.

**Summenformel:** C<sub>24</sub>H<sub>32</sub>N<sub>2</sub>O<sub>6</sub>Ru (M = 545.60 g/mol).



**Summenformel:**  $C_7F_6H_2O_8Ru$  ( $M = 429.15 \text{ g/mol}$ ).



$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100.63 MHz, MeOD):  $\delta = 195.3$  (C-4), 164.4 (C-3), 114.2 (C-2).

$^{19}F$ -NMR (376.46 MHz, MeOD):  $\delta = 76.25$ .

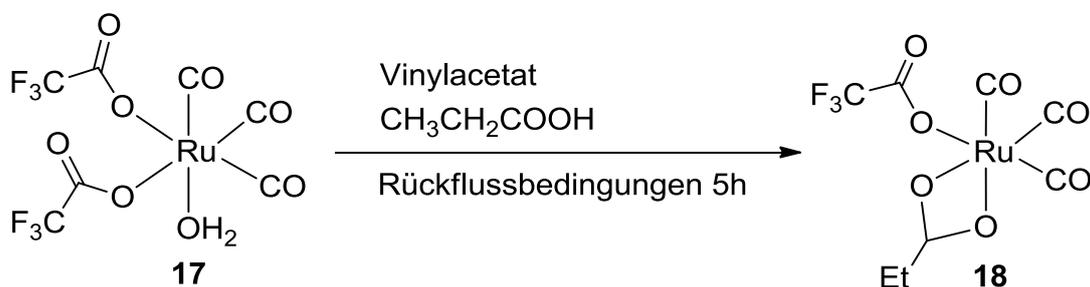
**MS** (FAB)  $m/z$  [%]: 429.4 (25) [M], 298.5 (12) [M-CO-CF<sub>3</sub>COO].

**IR:**  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ] = 2151 (m), 2090 (s), 2075 (s), 1658 (s), 1440 (w), 1190 (s), 1147 (s), 861 (m), 789 (m), 733 (s).

**Röntgenstruktur:** siehe Röntgenstrukturanhang 8.6.

#### 7.2.4 Tricarbonyl(trifluoracetato)-*O*-propionato-*O,O*-ruthenium(II)

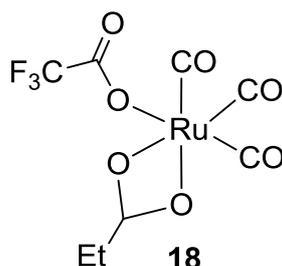
**[Ru(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COO)(CF<sub>3</sub>COO)] (18)**



40 mg (93.21  $\mu\text{mol}$ ) **17** werden in ca. 0.9 ml Vinylacetat gelöst und mit 0.3 ml Propionsäure versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 5 h unter Rückflussbedingungen erhitzt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, wobei ein gelbes zähflüssiges Öl als Rohprodukt zurückbleibt. Nach Umkristallisieren aus Nitromethan werden 31 mg (83.52  $\mu\text{mol}$ ) eines farblosen Feststoffs als Produkt **18** erhalten.

**Ausbeute:** 31 mg, 83.52  $\mu\text{mol}$ , 90 % der Theorie.

**Summenformel:**  $C_8F_3H_5O_7Ru$  ( $M = 371.19$  g/mol).

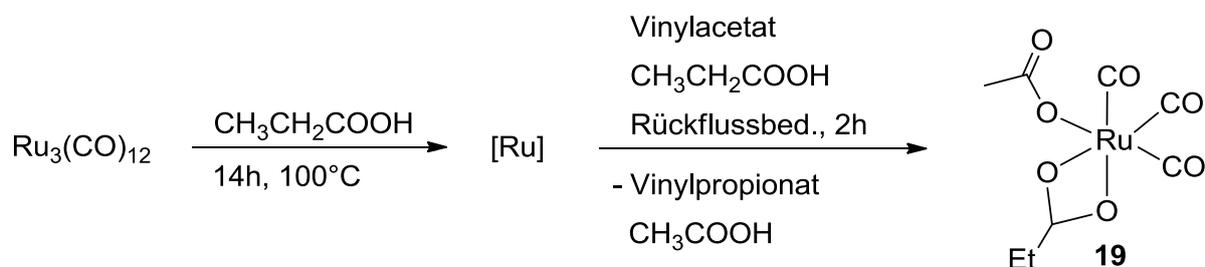


**MS** (Cl)  $m/z$  [%]: 372.4 (100) [M].

**IR:**  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ] = 2144 (w), 2068 (s), 1999 (m), 1676 (s), 1524 (m), 1421 (m), 1187 (s), 1142 (s), 855 (m), 791 (m), 730 (s).

### 7.2.5 Tricarbonylpropionato-*O*-propionato-*O,O*-ruthenium(II)

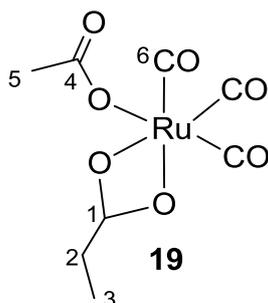
**[Ru(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>COO)(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COO)] (19)**



1.0 g (1.56 mmol)  $Ru_3(CO)_{12}$  werden in ca. 50 ml Propionsäure aufgenommen und 14 h auf 100 °C erhitzt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, wobei ein grün glänzender Feststoff zurückbleibt. Nach gründlichem Waschen mit Hexan und Diethylether werden 1.54 g eines grünlichen Feststoffs erhalten. 200 mg von [Ru] werden mit ca. 6 ml Vinylacetat und 2 ml Propionsäure versetzt und 2 h unter Rückflussbedingungen erhitzt. Die gelbe Reaktionsmischung wird unter vermindertem Druck vollständig eingeeengt, wobei ein gelblicher Feststoff als Rohprodukt zurückbleibt. Nach Waschen mit warmem Nitromethan werden 132 mg eines farblosen Feststoffs als Produkt **19** erhalten.

**Ausbeute:** 132 mg, 416.13  $\mu$ mol, 10 % der Theorie.

**Summenformel:**  $C_8H_8O_7Ru$  ( $M = 317.21$  g/mol).



$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (300.13 MHz, Feststoff):  $\delta = 196.9$  (C-6), 183.0 (C-1), 177.9 (C-4), 30.2 (C-2), 15.4 (C-5), 10.5 (C3).

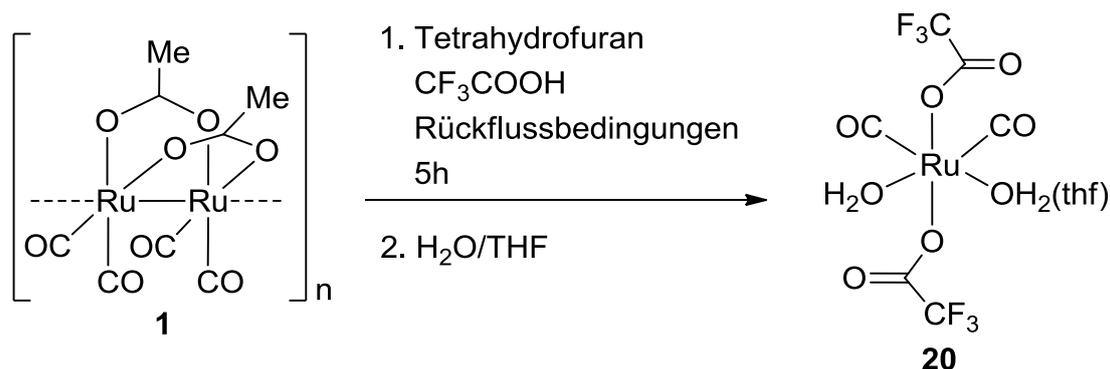
MS (CI)  $m/z$  [%]: 318.6 [M], 332.6 [ $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2$ ], 304.6 [ $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ].

IR:  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2132 (w), 2055 (s), 1984 (s), 1520 (s), 1413 (s).

### 7.2.6 Diaquadicarbonyldi(trifluoracetato)-O-ruthenium(II)/

#### Aquadicarbonyl(tetrahydrofuran)di(trifluoracetato)-O-ruthenium(II)

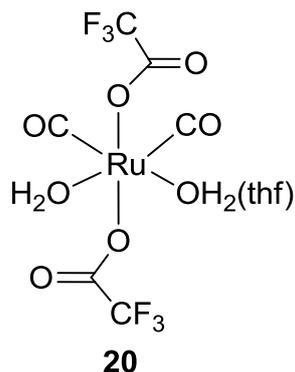
#### $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{OH}_2)_2]/[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{OH}_2)(\text{thf})]$ (**20**)



20 mg (46.27  $\mu\text{mol}$ )  $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2]_n$  (**1**) werden in ca. 1.5 ml Tetrahydrofuran aufgenommen und mit 0.2 ml Trifluoressigsäure versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 5 h unter Rückflussbedingungen erhitzt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, wobei ein bräunlicher Feststoff als Rohprodukt zurückbleibt. Nach Umkristallisieren aus Wasser/THF werden 33 mg ( $\sim 79.04$   $\mu\text{mol}$ ) eines farblosen Feststoffs als Produkt **20** erhalten.

**Ausbeute:** 33 mg,  $\sim 79.04$   $\mu\text{mol}$ ,  $\sim 85$  % der Theorie.

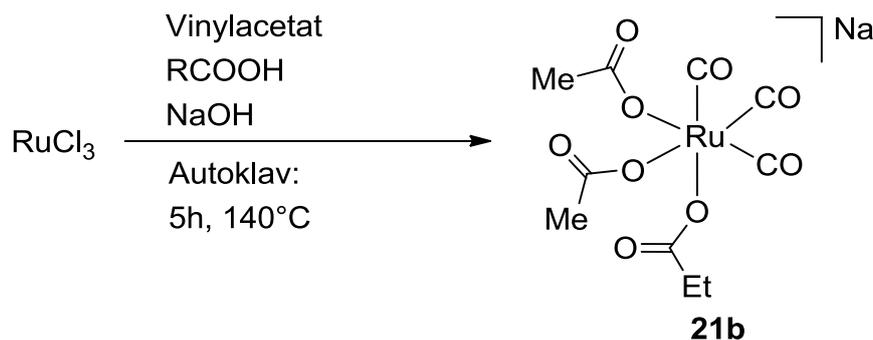
**Summenformel:**  $C_6F_6H_4O_8Ru$  ( $M = 419.15$  g/mol).



**IR:**  $\nu$  [ $cm^{-1}$ ] = 3427 (br), 2081 (s), 2009 (s), 1698 (s), 1422 (m), 1193 (s), 1165 (s), 857 (m), 789 (m), 789 (m), 732 (s).

**Röntgenstruktur:** siehe Röntgenstrukturanghang 8.7.

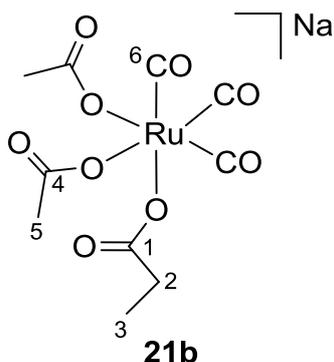
### 7.2.7 Natrium-diacetato-O-tricarbonylpropionato-O-ruthenat(II)



100 mg (482.1  $\mu$ mol)  $RuCl_3$  werden in 5 ml Vinylacetat aufgenommen und mit 1.5 ml Propionsäure und 20 mg NaOH-Kügelchen versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 5 h im Autoklavenbehälter auf 140 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung unter vermindertem Druck eingeeengt, wobei ein farbloser Feststoff als Rohprodukt ausfällt. Nach Waschen mit Diethylether und Umkristallisieren aus THF werden 102 mg (225.48  $\mu$ mol) eines farblosen Feststoffs als Produkt **21** erhalten.

**Ausbeute:** 102 mg, 255.48  $\mu$ mol, 53 % der Theorie.

**Summenformel:**  $C_{10}H_{11}NaO_9Ru$  ( $M = 399.25$  g/mol).



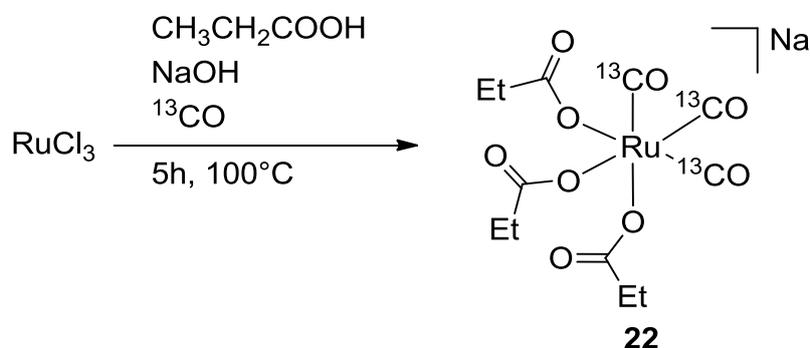
**$^1\text{H-NMR}$**  (400.13 MHz, MeOD):  $\delta = 2.24$  (q,  $J = 8.0$  Hz, 2H, H-2), 1.93 (s, 6H, H-5), 1.10 (t,  $J = 8.0$  Hz, 3H, H-3).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.63 MHz, MeOD):  $\delta = 197.2$  (C-6), 184.8 (C-1), 182.8 (C-4), 29.2 (C-2), 22.2 (C-5), 9.3 (C-3).

**IR (KBr):**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2127 (s), 2049 (s), 1614 (m), 1375 (m), 1329 (m), 686 (w), 624 (w), 580 (w).

**Röntgenstruktur von 21a:** siehe Röntgenstrukturangabe 8.8.

### 7.2.8 Natrium-( $^{13}\text{C}$ -tricarbonyl)tripropionato-*O*-ruthenat(II) [ $\text{Ru}(^{13}\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_3$ ]Na (**22**)



50 mg (241.1  $\mu\text{mol}$ )  $\text{RuCl}_3$  werden in 1.5 ml Propionsäure gelöst und 30 mg NaOH-Kügelchen zugegeben. Die Reaktionsmischung wird 5 h unter  $^{13}\text{CO}$ -Gasatmosphäre auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung unter vermindertem Druck eingeeengt, wobei ein farbloser Feststoff als Rohprodukt ausfällt.

Nach Waschen mit Diethylether werden 24 mg eines farblosen Feststoffs als Produkt **22** erhalten.

**Ausbeute:** 24 mg, 55.78  $\mu\text{mol}$ , 23 % der Theorie.

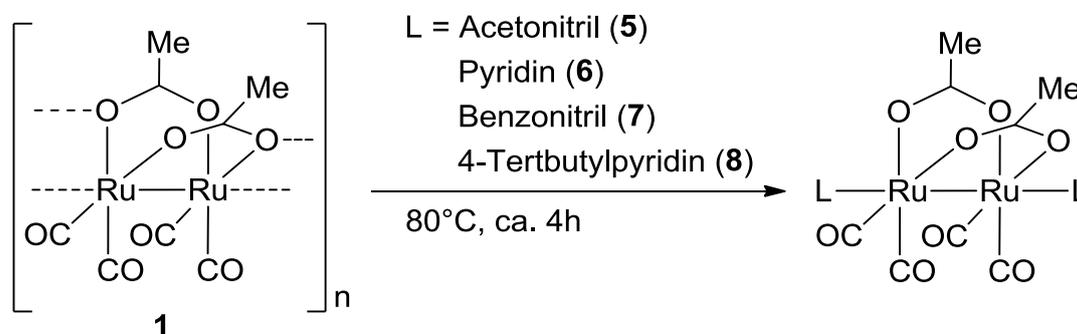
**Summenformel:**  $\text{C}_9^{13}\text{C}_3\text{H}_{15}\text{NaO}_9\text{Ru}$  ( $M = 430.27 \text{ g/mol}$ ).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.63 MHz, MeOD):  $\delta = 197.0$  ( $^{13}\text{CO}$ ).

IR (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2083 (s), 2015 (s).

### 7.3 Synthesen der dinuklearen Komplexe

#### 7.3.1 Allgemeine Synthesevorschrift für $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{L})]_2$



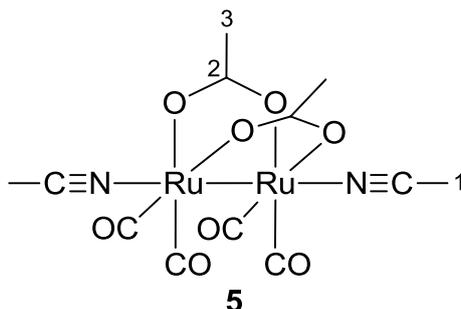
50 mg (115.7  $\mu\text{mol}$ ) des Polymers **1** werden in ca. 2 ml des entsprechenden Donorlösungsmittels aufgenommen und durch Erhitzen auf ca. 80 °C darin gelöst. Anschließend werden weitere 10 h bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird unter vermindertem Druck eingeeengt. Durch Zugabe von wenig Diethylether fällt ein gelb-orange Feststoff als Rohprodukt aus. Nach Waschen mit Diethylether und Umkristallisieren aus Toluol wird ein gelber Feststoff als Produkt (**5,6,7,8**) erhalten.

#### Diacetato-O,O'-diacetonitriltetracarboxyldiruthenium(I)

#### $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{CN})]_2$ (**5**)

**Ausbeute:** 46 mg, 89.43  $\mu\text{mol}$ , 77 % der Theorie.

**Summenformel:**  $C_{12}H_{12}N_2O_8Ru_2$  ( $M = 514.37$  g/mol).



$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $CD_3CN$ ):  $\delta = 1.96$  (s, 6H, H-3), 1.94 (m, 6H, H-1).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.63 MHz,  $CD_3CN$ ):  $\delta = 203.2$  (CO), 185.5 (C-2), 118.3 (CN), 23.4 (C-3), 1.3 (C-1).

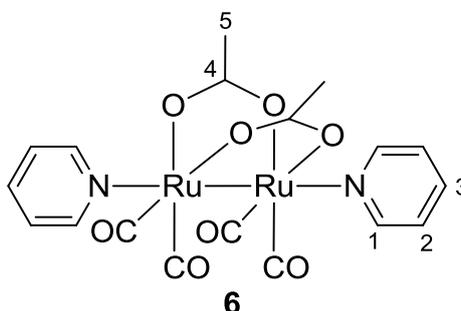
**IR (KBr):**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2037 (s), 1977 (s), 1941 (s), 1913 (m), 1571 (s), 1438 (m).

**Diacetato-*O,O'*-tetracarbonyldi(pyridin)-*N*-diruthenium(I)**

**[Ru(CO)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)(py)]<sub>2</sub>(6)**

**Ausbeute:** 45 mg, 76.21  $\mu\text{mol}$ , 66 % der Theorie.

**Summenformel:**  $C_{18}H_{16}N_2O_8Ru_2$  ( $M = 590.47$  g/mol).



$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 8.75$  (d, 4H, H-1), 7.81 (m, 2H, H-3) 7.45 (t, 4H, H-2), 2.05 (s, 6H, H-5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.63 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta = 204.1$  (CO), 184.7 (C-4), 152.0 (C-1), 137.5 (C-3), 125.3 (C-2), 23.9 (C-5).

**IR (KBr):**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2022 (s), 1961 (s), 1932 (s), 1568 (s), 1438 (m).

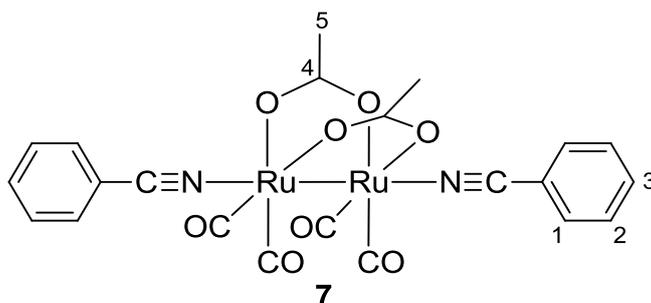
**Röntgenstruktur:** siehe Röntgenstrukturanhang 8.9.

**Diacetato-*O,O'*-dibenzonitril-*N*-tetracarbonyldiruthenium(I)**

**[Ru(CO)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)]<sub>2</sub>(7)**

**Ausbeute:** 55 mg, 89.51 μmol, 77 % der Theorie.

**Summenformel:** C<sub>20</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Ru<sub>2</sub> (M = 614.49 g/mol).



**<sup>1</sup>H-NMR** (400.13 MHz, d<sub>6</sub>-Aceton): δ = 7.83 (d, 4H, H-1), 7.75 (t, 2H, H-3), 7.62 (t, 4H, H-2), 2.02 (s, 6H, H-5).

**IR (KBr):** ν [cm<sup>-1</sup>] = 2031 (s), 1972 (s), 1948 (s), 1913 (w), 1574 (s), 1448 (m).

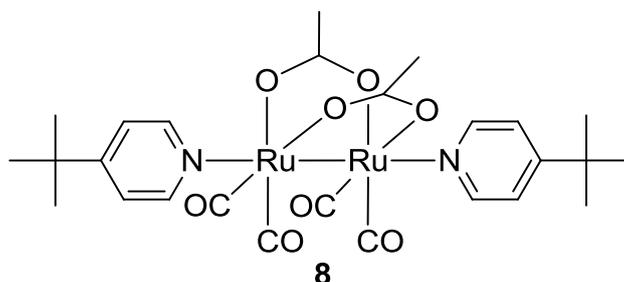
**Röntgenstruktur:** siehe Röntgenstrukturanhang 8.10.

**Diacetato-*O,O'*-tetracarbonyldi(4-tertbutylpyridin)-*N*-diruthenium(I)**

**[Ru(CO)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)(4-<sup>t</sup>Bupy)]<sub>2</sub>(8)**

**Ausbeute:** 60 mg, 78.05 μmol, 67 % der Theorie.

**Summenformel:** C<sub>32</sub>H<sub>26</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Ru<sub>2</sub> (M = 768.71 g/mol).

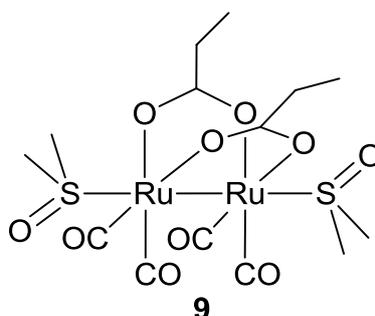


**IR (KBr):** ν [cm<sup>-1</sup>] = 2011 (s), 1961 (s), 1924 (s), 1571 (s), 1430 (s).

**Röntgenstruktur:** siehe Röntgenstrukturanhang 8.11.

### 7.3.2 Diacetato-*O,O'*-tetracarbonyldi(dimethylsulfoxid)-*S*-diruthenium(I) [Ru(CO)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COO)(dmsO)]<sub>2</sub> (9)

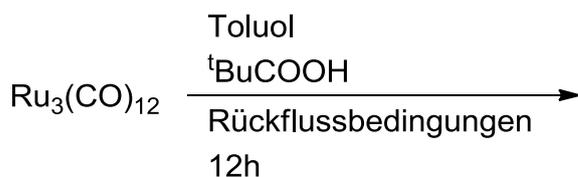
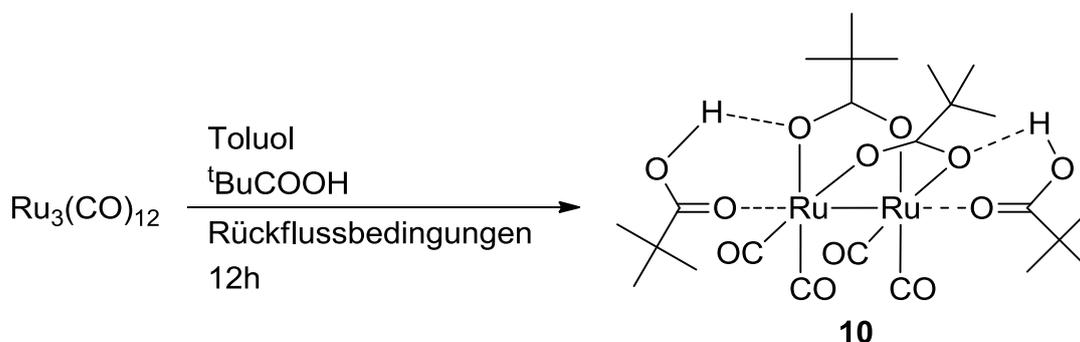
Der unter Katalysebedingungen isolierte Feststoff **G** wird in Dimethylsulfoxid aufgenommen und unter leichtem Erhitzen darin gelöst. Durch langsame Diffusion von Hexandampf in die Lösung wird ein gelber Feststoff als Produkt erhalten.



**IR (KBr):**  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 2037 (s), 1997 (m), 1971 (s), 1943 (m), 1558 (s), 1433 (m), 1243 (s), 1102 (s), 1022 (s).

**Röntgenstruktur:** siehe Röntgenstrukturanhang 8.12.

### 7.3.3 Tetracarbonyldi(trimethylacetato)-*O,O'*-di(trimethylelessigsäure)-*O*-diruthenium(I) [Ru(CO)<sub>2</sub>((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOO)((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOOH)]<sub>2</sub> (10)

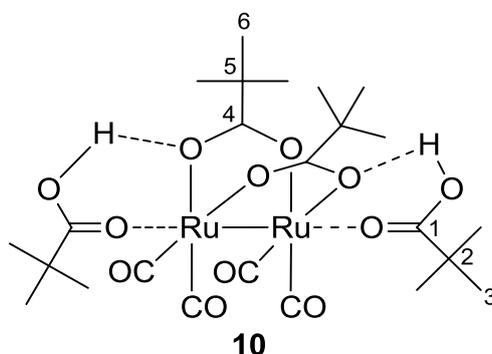


100 mg (156.4  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  werden in 4 ml Toluol aufgenommen und unter Erhitzen darin gelöst. Es wird 1 ml Pivalinsäure zugegeben und für 16 h unter Rückflussbedingungen erhitzt. Nach dem Abkühlen werden alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, wobei ein orangefarbener Feststoff

als Rohprodukt ausfällt. Nach Umkristallisieren aus Hexan werden 162 mg (224.9  $\mu\text{mol}$ ) eines orangefarbenen Feststoffs als Produkt **10** erhalten.

**Ausbeute:** 162 mg, 224.9  $\mu\text{mol}$ , 95 % der Theorie.

**Summenformel:**  $\text{C}_{24}\text{H}_{38}\text{O}_{12}\text{Ru}_2$  ( $M = 720.69 \text{ g/mol}$ ).

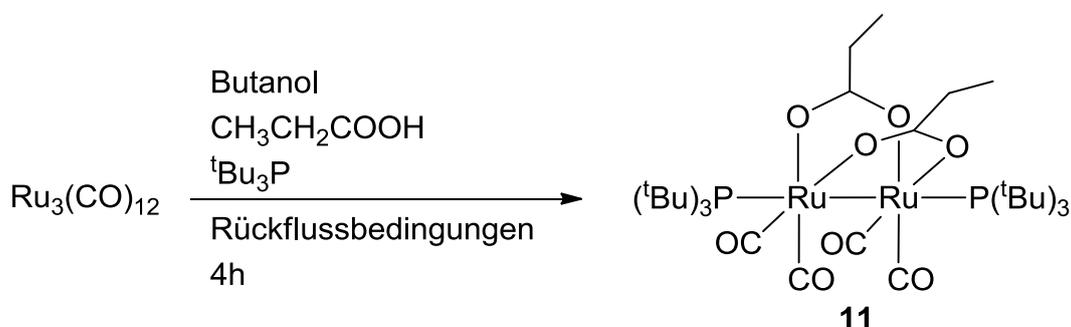


$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 1.25$  (s, 18H, H-3), 1.13 (s, 18H, H-6).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$  (100.63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 200.7$  (CO), 40.3 (C-5), 39.2 (C-2), 27.9 (C-3), 27.2 (C-6).

**IR (KBr):**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2042 (s), 1985 (s), 1949 (s), 1924 (m), 1675 (s), 1555 (s), 1410 (m).

### 7.3.4 Tetracarbonyldipropionato-*O,O'*-di(tri-tertbutylphosphin)diruthenium(I) $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})(^t\text{Bu}_3\text{P})]_2$ (**11**)

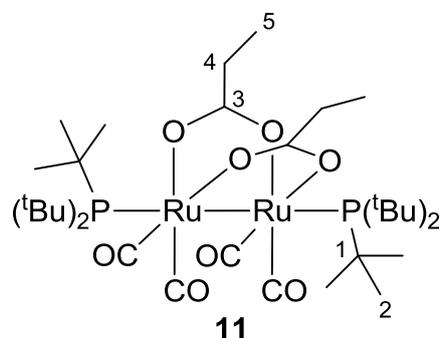


100 mg (156.4  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  werden in 14 ml Butanol aufgenommen und mit 0.3 ml Tri-tertbutylphosphin versetzt. Es werden 0.1 ml Propionsäure zugegeben und für 4 h unter Rückflussbedingungen erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung unter vermindertem Druck eingeeengt, wobei ein gelber Feststoff als

Rohprodukt ausfällt. Nach Waschen mit Hexan werden 149 mg (171.8  $\mu\text{mol}$ ) eines gelben Feststoffs als Produkt **11** erhalten.

**Ausbeute:** 149 mg, 171.8  $\mu\text{mol}$ , 73 % der Theorie.

**Summenformel:**  $\text{C}_{34}\text{H}_{63}\text{O}_8\text{P}_2\text{Ru}_2$  ( $M = 864.95$  g/mol).



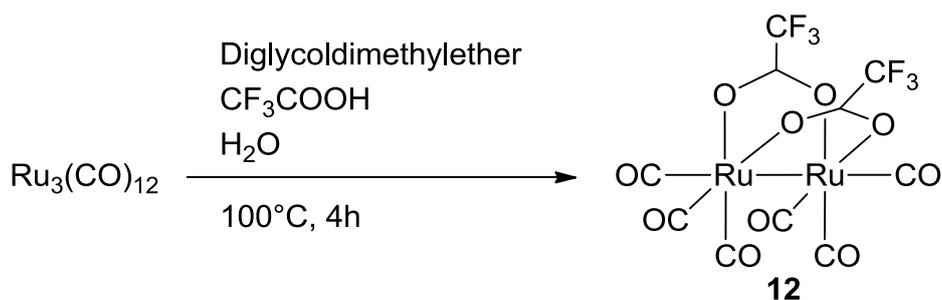
**$^1\text{H-NMR}$**  (400.13 MHz,  $d_6$ -Benzol):  $\delta = 2.18$  (q,  $J = 7.6$  Hz, 4H, H-4), 1.50 (m, 54H, H-2), 1.04 (t,  $J = 7.6$  Hz, 6H, H-5).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR** (100.63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 207.9$  (CO), 188.5 (C-3), 40.7 (C-1), 33.2 (C-2), 31.4 (C-4), 10.9 (C-5).

**$^{31}\text{P-NMR}$**  (100.61 MHz,  $d_6$ -Benzol):  $\delta = 66.18$ .

**IR (KBr):**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2010 (s), 1966 (s), 1931 (s), 1906 (m), 1561 (s), 1424 (m).

### 7.3.5 Hexacarbonyldi(trifluoracetato)-*O,O'*-diruthenium(I) [ $\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{CF}_3\text{COO})_2$ ] (12)

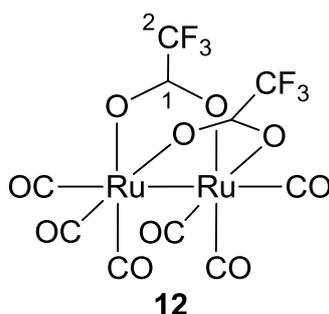


250 mg (391.0  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  werden in 3.6 ml Diglycoldimethylether aufgenommen und mit 0.69 ml Trifluoressigsäure und 0.72 ml  $\text{H}_2\text{O}$  versetzt. Es wird für 12 h auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen werden alle flüchtigen Bestandteile

unter vermindertem Druck entfernt, wobei ein dunkelrotes Öl zurückbleibt. Das Öl wird in 10 ml Toluol gelöst und bei 60 °C für 2 h CO-Gas durch die Lösung geleitet. Die Reaktionsmischung wird unter vermindertem Druck eingeeengt und auf 4 °C abgekühlt, wobei ein gelber Feststoff ausfällt. Nach Waschen mit Hexan werden 190 mg (319.5 µmol) eines gelben Feststoffs als Produkt **12** erhalten.

**Ausbeute:** 190 mg, 319.5 µmol, 54 % der Theorie.

**Summenformel:** C<sub>10</sub>F<sub>6</sub>O<sub>10</sub>Ru<sub>2</sub> (M = 596.23 g/mol).

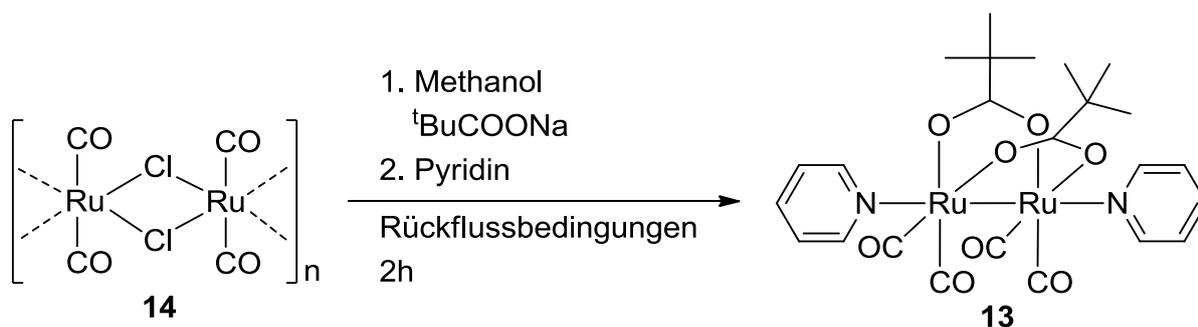


<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR (100.63 MHz, d<sub>6</sub>-Benzol): δ = 198.9 (CO), 169.4 (q, C-1), 115.7 (q, C-2).

<sup>19</sup>F-NMR (376.46 MHz, d<sub>6</sub>-Benzol): δ = -79.39.

IR (KBr): ν [cm<sup>-1</sup>] = 2108 (s), 2050 (s), 2011 (s), 1992 (s), 1965 (s), 1660 (s), 1470 (w), 1205 (s), 1157 (s), 865 (m), 787 (w), 737 (m), 567 (m).

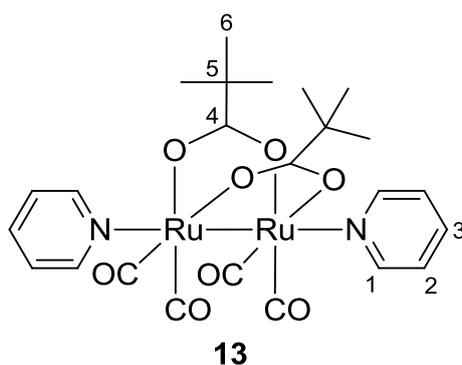
### 7.3.6 Tetracarbonyldi(pyridin)di(trimethylacetato)-O-O'-diruthenium(I)



100 mg (219.3  $\mu\text{mol}$ ) des Polymers **14** werden in 11.5 ml Methanol gelöst und mit 673 mg Natriumpivalat versetzt. Die Reaktionsmischung wird 2 h unter Rückflussbedingungen erhitzt. Anschließend werden 0.1 ml Pyridin zugegeben, wobei ein gelber Feststoff als Rohprodukt ausfällt. Nach Waschen mit kaltem Methanol und Umkristallisieren aus Toluol werden 74 mg (109.7  $\mu\text{mol}$ ) eines gelben Feststoffs als Produkt **13** erhalten.

**Ausbeute:** 74 mg, 109.7  $\mu\text{mol}$ , 50 % der Theorie.

**Summenformel:**  $\text{C}_{24}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{O}_8\text{Ru}_2$  ( $M = 674.63 \text{ g/mol}$ ).



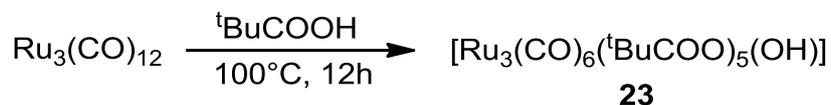
**$^1\text{H-NMR}$**  (400.13 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 8.73$  (m, 4H, H-1), 7.82 (m, 2H, H-3) 7.40 (m, 4H, H-2), 1.05 (s, 18H, H-6).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.63 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 204.6$  (CO), 191.6 (C-4), 152.0 (C-1), 137.3 (C-3), 124.6 (C-2), 39.8 (C-5), 28.3 (C-6).

**IR (KBr):**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2013 (s), 1958 (s), 1934 (s), 1562 (s), 1420 (m).

## 7.4 Synthese des trinuklearen Komplexes

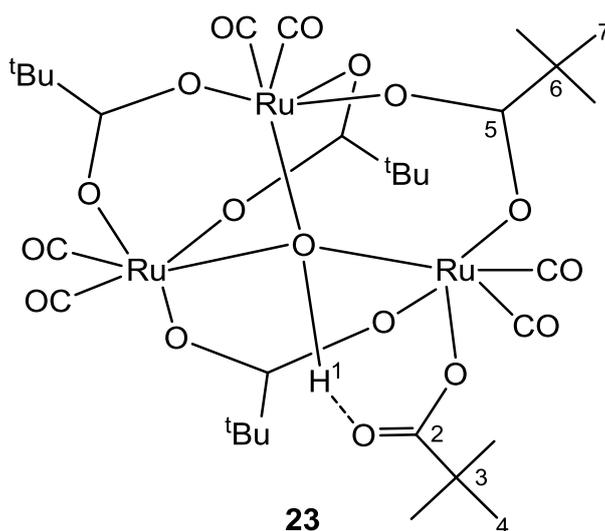
### Hexacarbonyl- $\mu^3$ -Hydroxotetra(trimethylacetato)-O,O'-trimethylacetato-O-triruthenium(II) [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub>((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOO)<sub>5</sub>(OH)] (23)



100 mg (156.4  $\mu\text{mol}$ ) Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> werden mit 3.4 g Pivalinsäure vermischt und bei 100 °C für 12 h gerührt. Es ist eine Färbung der Reaktionsmischung von orange nach dunkelgrün zu beobachten. Anschließend werden die flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt, wobei ein dunkelgrüner Feststoff zurückbleibt. Nach Waschen mit Ethanol und Umkristallisieren aus Toluol werden 34 mg (34.21  $\mu\text{mol}$ ) eines farblosen Feststoffs als Produkt **23** erhalten.

**Ausbeute:** 34 mg, 34.21  $\mu\text{mol}$ , 22 % der Theorie.

**Summenformel:** C<sub>31</sub>H<sub>46</sub>O<sub>17</sub>Ru<sub>3</sub> (M = 993.90 g/mol).



**<sup>1</sup>H-NMR** (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 14.37 (s, 1H, H-1), 1.22 (s, 9H, H-4) 1.17 (s, 18H, H-7), 1.04 (s, 9H, H-7), 0.99 (s, 9H, H-7).

**<sup>13</sup>C{<sup>1</sup>H}-NMR** (100.63 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  = 195.2 (CO), 43.6-40.8 (C-3/C-6), 28.2-27.8 (C-4/C-7).

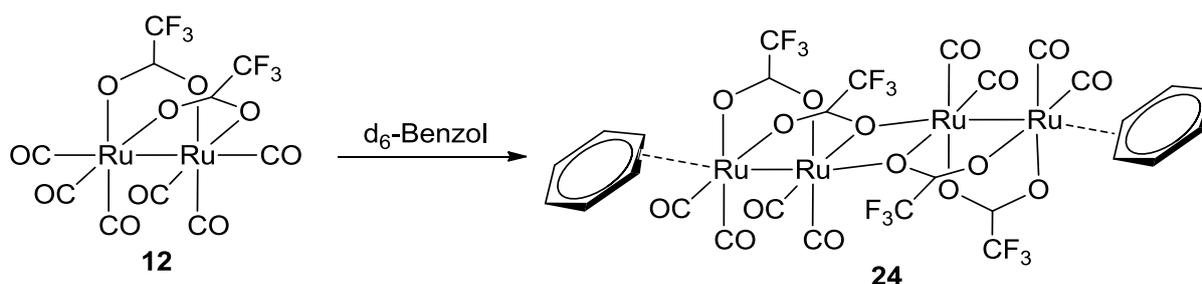
**IR (KBr):**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2061 (s), 1998 (s), 1985 (s), 1581 (s), 1548 (s), 1482 (s), 1414 (s), 1361 (m), 1228 (m).

**Röntgenstruktur:** siehe Röntgenstrukturanhang 8.13.

## 7.5 Synthese des tetranuklearen Komplexes

### $\eta^2$ -Dibenzoloktacobonyltetra(trifluoracetato)-O-O'-tetraruthenium(I)

#### $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{C}_6\text{D}_6)]_2$ (**24**)



20 mg (33.54  $\mu\text{mol}$ ) **12** werden in 0.7 ml deuteriertem Benzol aufgenommen und unter leichtem Erhitzen darin gelöst. Beim Abkühlen fällt ein roter kristalliner Feststoff aus der Lösung aus. Es werden 21 mg (16.82  $\mu\text{mol}$ ) eines roten Feststoffs als Produkt **24** erhalten.

**Ausbeute:** 21 mg, 16.82  $\mu\text{mol}$ , 25 % der Theorie.

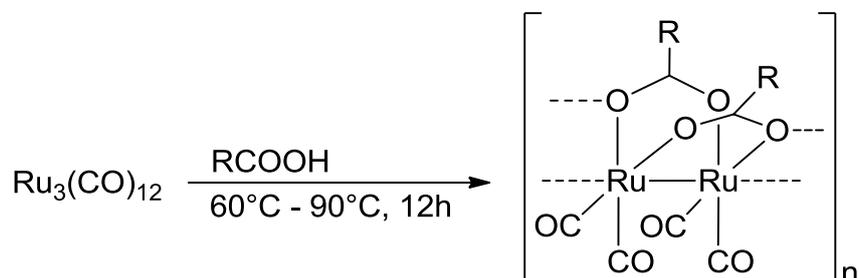
**Summenformel:**  $\text{C}_{28}\text{F}_{12}\text{D}_{12}\text{O}_{16}\text{Ru}_4$  ( $M = 1248.56$  g/mol).

**IR (KBr):**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2064 (m), 2025 (m), 1990 (s), 1627 (s), 1454 (s), 1220 (s), 1187 (s), 1162 (s), 870 (s), 730 (s).

**Röntgenstruktur:** siehe Röntgenstrukturanhang 8.14.

## 7.6 Synthesen der polymeren Komplexe

### 7.6.1 Allgemeine Synthesevorschrift für $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{RCOO})_2]_n$



100 mg (156.4  $\mu\text{mol}$ )  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  werden mit einem großen Überschuss der entsprechenden Carbonsäure vermischt und für 12 h auf 60 °C - 90 °C erhitzt. Wahlweise kann  $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$  zuvor in Toluol gelöst werden und unter Rückflussbedingungen zusammen mit der Carbonsäure erhitzt werden. Das Produkt fällt als orangefarbener Feststoff aus der Reaktionsmischung aus und kann durch Waschen mit Diethylether in hoher Reinheit gewonnen werden.

#### Diacetato-*O,O'*-tetracarbonyl-diruthenium(I)polymer $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{COO})_2]_n$ (1)

**Ausbeute:** 99 mg, 229.1  $\mu\text{mol}$ , 98 % der Theorie.

**Summenformel:**  $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}_8\text{Ru}_2$  (M = 432.27 g/mol).

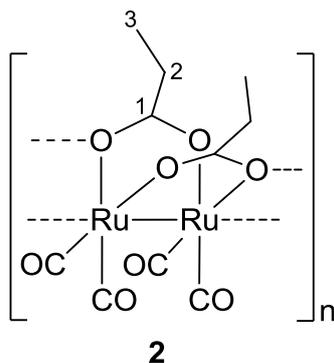
**IR (KBr):**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2049 (s), 1993 (s), 1966 (s), 1949 (s), 1557 (s), 1402 (m), 1342 (w).

#### Dipropionato-*O,O'*-tetracarbonyl-diruthenium(I)polymer

#### $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})_2]_n$ (2)

**Ausbeute:** 101 mg, 218.4  $\mu\text{mol}$ , 93 % der Theorie.

**Summenformel:**  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{O}_8\text{Ru}_2$  (M = 460.32 g/mol).



**$^1\text{H-NMR}$**  (400.13 MHz,  $\text{d}_8\text{-THF}$ ):  $\delta = 2.27$  (q,  $J = 7.6$  Hz, 2H, H-2), 1.05 (t,  $J = 7.6$  Hz 3H, H-3).

**$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}\text{-NMR}$**  (100.63 MHz,  $\text{d}_8\text{-THF}$ ):  $\delta = 202.9$  (CO), 187.2 (C-1), 30.7 (C-2), 10.9 (C-3).

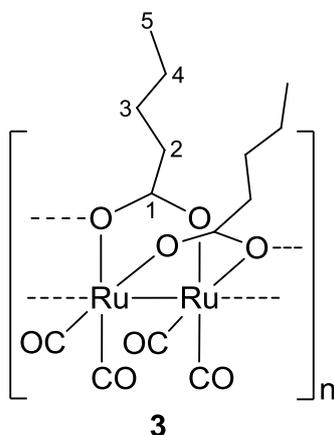
**IR (KBr):**  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2038 (s), 1994 (s), 1969 (s), 1943 (s), 1552 (s), 1414 (m), 1285 (w).

**Divalerato- $O,O'$ -tetracarbonyl-diruthenium(I)polymer**



**Ausbeute:** 113 mg, 218.4  $\mu\text{mol}$ , 93 % der Theorie.

**Summenformel:**  $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_8\text{Ru}_2$  ( $M = 516.43$  g/mol).



**$^1\text{H-NMR}$**  (400.13 MHz,  $\text{CD}_3\text{COOD}$ ):  $\delta = 2.49$  (t,  $J = 7.2$  Hz, 4H, H-2), 1.73 (quint,  $J = 7.6$  Hz 4H, H-3) 1.48 (sext,  $J = 7.2$  Hz, 4H, H-4), 1.05 (t,  $J = 7.6$  Hz, 6H, H-5).

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (100.63 MHz,  $d_8$ -THF):  $\delta = 202.8$  (CO), 186.6 (C-1), 37.1 (C-2), 29.2 (C-3), 23.2 (C-4), 14.3 (C-5).

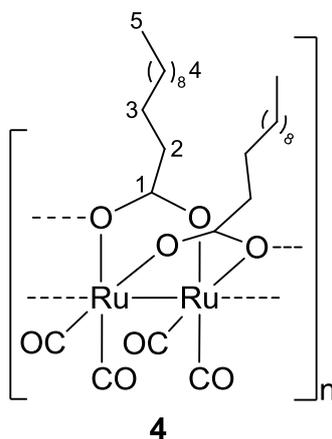
IR (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2039 (s), 1993 (s), 1969 (s), 1941 (m), 1546 (s), 1412 (m).

### Dilaurato- $O,O'$ -tetracarbonyl-diruthenium(I)polymer

#### $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COO})_2]_n$ (4)

Ausbeute: 63 mg, 88.38  $\mu\text{mol}$ , 38 % der Theorie.

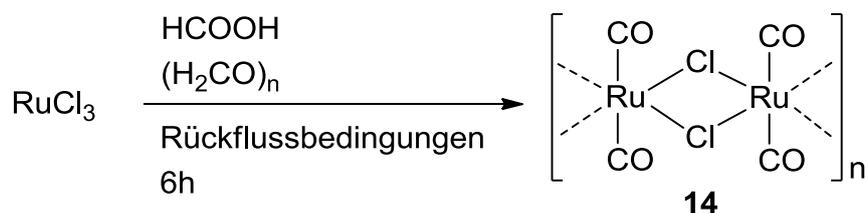
Summenformel:  $\text{C}_{28}\text{H}_{46}\text{O}_8\text{Ru}_2$  (M = 712.80 g/mol).



$^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz,  $d_8$ -THF):  $\delta = 2.28$  (t, 2H, H-2), 1.56 (m, 2H, H-3) 1.29 (m, 16H, H-4), 0.89 (t, 3H, H-5).

IR (KBr):  $\nu$  [ $\text{cm}^{-1}$ ] = 2920 (s), 2851 (s), 2036 (s), 1992 (s), 1975 (s), 1941 (m), 1547 (s), 1413 (s).

### 7.6.2 Dicarbonyldichlororuthenium(II)polymer $[\text{Ru}(\text{CO})_2\text{Cl}_2]_n$ (14)



1.0 g (4.87 mmol)  $\text{RuCl}_3$  werden zusammen mit 500 mg Paraformaldehyd in 25 ml 90 % iger Ameisensäure aufgenommen und 6 h unter Rückflussbedingungen erhitzt.

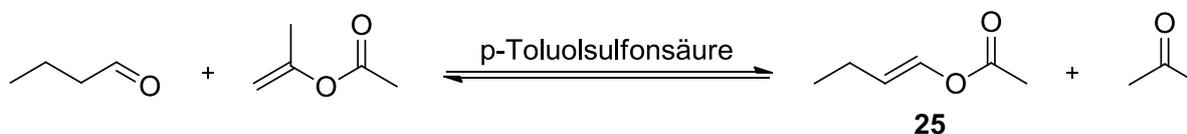
Die Farbe der Reaktionslösung ändert sich währenddessen von rotgelb über dunkelgrün nach gelb. Beim Abkühlen fällt ein gelber Feststoff aus der Lösung aus. Zur vollständigen Ausfällung wird der Reaktionskolben über Nacht bei 4 °C aufbewahrt. Nach Waschen mit Hexan werden 970 mg (2.11 mmol) eines gelben Feststoffs als Produkt **14** erhalten.

**Ausbeute:** 962 mg, 2.11 mmol, 87 % der Theorie.

**Summenformel:** C<sub>4</sub>Cl<sub>4</sub>O<sub>4</sub>Ru<sub>2</sub> (M = 455.99 g/mol).

**IR (KBr):**  $\nu$  [cm<sup>-1</sup>] = 2077 (s), 2022 (s), 1996 (s), 620 (w), 560 (w), 484 (w).

### 7.7 Synthese von 1-Buten-1-ol Acetat (**25**)

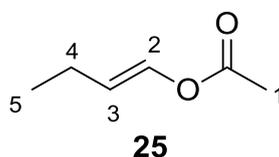


70 ml (0.77 mol) *n*-Butyraldehyd werden zusammen mit 114 ml (1.05 mol) Isopropenylacetat und 1.4 g *p*-Toluolsulfonsäure in einem Kolben suspendiert und die erhaltene rötlich braune Lösung auf Rückfluss erhitzt. Bei der Reaktion entstehendes Aceton wird kontinuierlich über eine Vigreux-Kolonnen abdestilliert. Anschließend wird die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt und mit gesättigter Natriumhydrogencarbonat-Lösung neutralisiert. Nach Trocknung über Magnesiumsulfat wird das Rohprodukt in einem letzten Schritt zur Isolierung und Reinigung einer weiteren Destillation unterzogen. Es werden 10.5 g (92.9 mmol) einer farblosen Flüssigkeit als Produkt **25** erhalten.

**Ausbeute:** 10.5 g, 92.9 mmol, 12 % (Literatur: 64 %), 70 % *cis*: 30 % *trans*.

**Summenformel:** C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>2</sub> (M = 114.07 g/mol).

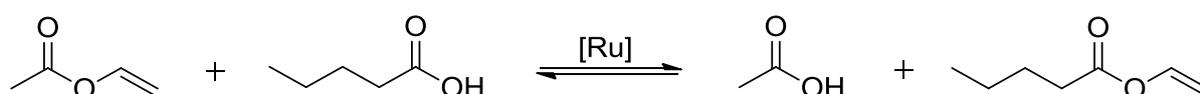
**Siedepunkt:** 120-125 °C bei Atmosphärendruck, Literatur: 128 °C bei 732 mm.



**<sup>1</sup>H-NMR** (400.13 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = 7.06 (dt,  $^3J_{trans} = 12.4$  Hz,  $^4J = 1.2$  Hz, 1H, H-2<sub>trans</sub>), 6.96 (dt,  $^3J_{cis} = 6.4$  Hz,  $^4J = 1.2$  Hz, 1H, H-2<sub>cis</sub>), 5.46 – 5.43 (m,  $J = 6.8$  Hz, 1H, H-3<sub>trans</sub>), 4.87 (q,  $J = 6.8$ , 1H, H-3<sub>cis</sub>), 2.15 (qd,  $^3J = 7.6$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz, 2H, H-4<sub>cis</sub>), 2.14 (s, 3H, H-1<sub>cis</sub>), 2.10 (s, 3H, H-1<sub>trans</sub>), 2.02 (qd,  $^3J = 7.6$  Hz,  $^4J = 1.6$  Hz, 2H, H-4<sub>trans</sub>), 1.06-1.00 (m, 6H, H-5).

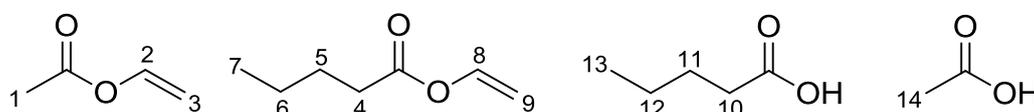
## 7.8 Durchführung der Katalysereaktionen

### 7.8.1 Umvinylierung von Valeriansäure mit Vinylacetat



32.43 mmol (3.00 ml) Vinylacetat werden mit 10.81 mmol (1.17 ml) Valeriansäure versetzt und 0.3 mol % des Katalysators zugegeben. Die Katalyselösung wird unter Rückflussbedingungen erhitzt und in bestimmten Zeitabständen Proben entnommen. Der Fortschritt der Katalyse wird mittels <sup>1</sup>H-NMR Spektroskopie untersucht. Durch Vergleich der Integrale der Wasserstoffsignale (H-10 u. H-4) wird das Verhältnis von Edukt zu Produkt ermittelt.

**<sup>1</sup>H-NMR** (400.13 MHz, d<sub>6</sub>-Aceton):

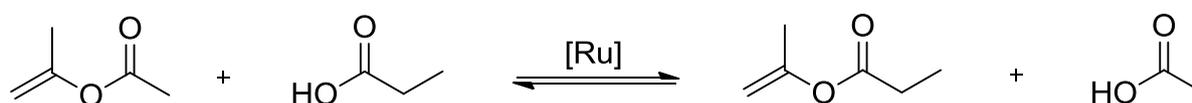


$\delta$  (ppm) = 10.43 (s, 2H, COOH), 7.30-7.22 (m, 2H, H-2 u. H-8), 4.84 (d,  $J = 14.0$  Hz, 2H, H-3<sub>trans</sub> u. H-9<sub>trans</sub>), 4.56 (d,  $J = 6.0$  Hz, 2H, H-3<sub>cis</sub> u. H-9<sub>cis</sub>), 2.41 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2H, H-4), 2.28 (t,  $J = 7.2$  Hz, 2H, H-10), 2.10 (s, 3H, H-14), 1.96 (s, 3H, H-1), 1.58 (m,  $J = 8.0$  Hz, 4H, H-5 u. H-11), 1.39-1.31 (m, 4H, H-6 u. H-12), 0.91 (m, 6H, H-7 u. H-13).

**Tabelle 4:** Aktivitäten verschiedener Katalysatoren (**2-23**) in der Umvinylierung von Valeriansäure mit Vinylacetat.

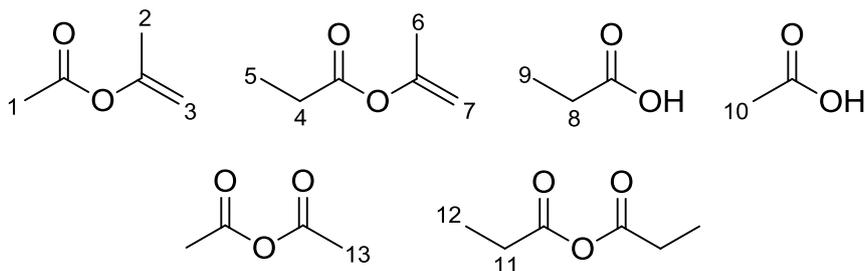
Katalysator	2	5	10	11	12	17	19	21	23
<b>Zeit [min]</b>	<b>Umsatz [%]</b>								
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	5	4	5	0	15	8	26		8
40	11	9	11	0	17	15	36	9	27
60	17	15	15	0		23	44		45
80	22	19	21	0	27	27			55
100					31		55		57
120	31	29	31		37	37	60	32	58
140							59		
160	40	36	36		44				
180									
200	49	40	45				59		
240									
280	51	49							
320		54							
<b>Umsatzfrequenz [h<sup>-1</sup>] bei 120 min</b>	<b>52</b>	<b>49</b>	<b>52</b>	<b>0</b>	<b>62</b>	<b>62</b>	<b>100</b>	<b>54</b>	<b>97</b>

### 7.8.2 Umvinylierung von Propionsäure mit Isopropenylacetat



27.60 mmol (3.00 ml) Isopropenylacetat werden mit 9.20 mmol (0.69 ml) Propionsäure versetzt und 0.3 mol % (27.6  $\mu\text{mol}$ , 8.75 mg) des Katalysators **19** zugegeben. Die Katalyselösung wird unter Rückflussbedingungen erhitzt und in bestimmten Zeitabständen Proben entnommen. Der Fortschritt der Katalyse wird mittels  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie untersucht. Durch Vergleich der Integrale der Wasserstoffsignale (H-8 u. H-4) wird das Verhältnis von Edukt zu Produkt ermittelt.

$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $d_6$ -Aceton):

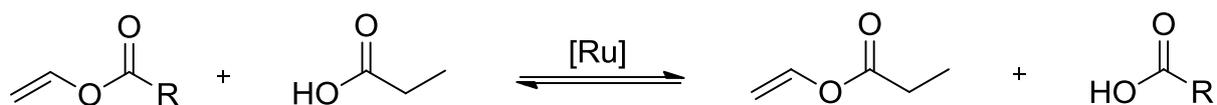


$\delta$  (ppm) = 10.38 (s, 2H, COOH), 4.67 (m,  $^4J = 1.2$  Hz, 2H, H-3<sub>trans</sub> u. H-7<sub>trans</sub>), 4.61 (s, 2H, H-3<sub>cis</sub> u. H-7<sub>cis</sub>), 2.52 (q,  $J = 7.6$  Hz, 4H, H-11), 2.39 (q,  $J = 7.2$  Hz, 2H, H-4), 2.29 (q,  $J = 7.6$  Hz, 2H, H-8), 2.20 (s, 6H, H-13), 2.07 (s, 3H, H-1), 1.96 (s, 3H, H-10), 1.87 (s, 6H, H-6 u. H-2), 1.22-1.13 (m, 9H, H-5 u. H-9 u. H-12).

**Tabelle 5:** Umsatz von Isopropenylpropionat und Propionsäureanhydrid bei der Umvinylierung von Propionsäure mit Isoprenylacetat.

Zeit [min]	Umsatz [%]	
	Isopropenylpropionat	Propionsäureanhydrid
0	0	0
15	1	4
30	7	8
45	12	11
70	18	14
130	37	24
190	47	31

### 7.8.3 Umvinylierung von Propionsäure mit Vinylacetat und Vinylpivalat



$[\text{Ru}] = [\text{Ru}(\text{CO})_3(\text{CH}_3\text{COO})(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COO})]$  (19)

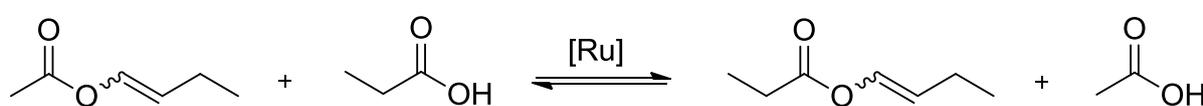
$\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}(\text{CH}_3)_3$

27.60 mmol des Vinyl donors werden mit 9.20 mmol (0.69 ml) Propionsäure versetzt und 0.3 mol % (27.6  $\mu\text{mol}$ , 8.75 mg) des Katalysators **19** zugegeben. Die Katalyselösung wird unter Rückflussbedingungen erhitzt und in bestimmten Zeitabständen Proben entnommen. Der Fortschritt der Katalyse wird mittels  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie untersucht. Durch Vergleich der Integrale der Wasserstoffsignale wird das Verhältnis von Edukt zu Produkt ermittelt.

**Tabelle 6:** Umsatz an Vinylpropionat bei der Umvinylierung von Propionsäure mit Vinylpivalat (**H**) und Vinylacetat (**I**).

Zeit [min]	Umsatz Vinylpropionat [%]	
	H	I
0	0	0
15	1	4
30	7	8
45	12	11
70	18	14
130	37	24
190	47	31

#### 7.8.4 Umvinylierung von Propionsäure mit *cis/trans*-Butenylacetat



27.60 mmol (3.15 ml) *cis/trans*-Butenylacetat (70 % *cis* : 30 % *trans*) werden mit 9.20 mmol (0.69 ml) Propionsäure versetzt und 0.3 mol % (27.6  $\mu\text{mol}$ , 8.75 mg) des Katalysators **19** zugegeben. Die Katalyselösung wird unter Rückflussbedingungen erhitzt und in bestimmten Zeitabständen Proben entnommen. Der Fortschritt der Katalyse wird mittels  $^1\text{H-NMR}$  Spektroskopie untersucht. Durch Vergleich der Integrale der Wasserstoffsignale wird das Verhältnis von Edukt zu Produkt ermittelt.

**Tabelle 7:** Umsatz der *cis*- und *trans*-Isomere bei der Umvinylierung von Propionsäure mit Butenylacetat.

<b>Umsatz [%]</b>	<i>trans</i> - Butenylacetat	<i>cis</i> - Butenylacetat	<i>trans</i> - Butenylpropionat	<i>cis</i> - Butenylpropionat
<b>Zeit [h]</b>				
0	30	70	0	0
4	30	58	5	7
9.5	34	46	9	11
20.5	37	30	18	15

## 8 Röntgenstrukturanhang

### 8.1 Diacetato-*O,O'*-tetracarbonyldi(pyridin)-*N*-diruthenium(I) [Ru(CO)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)(py)]<sub>2</sub> (6)

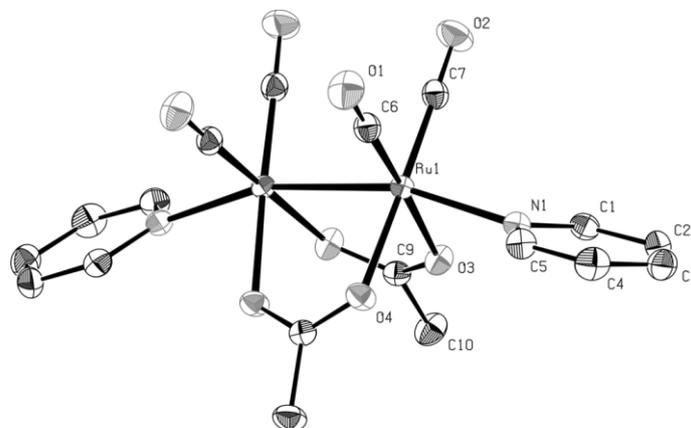


Abbildung 64: Ortep Abbildung mit 50 % Ellipsoiden für 6 (ZiJe2).

Tabelle 8: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 6 (ZiJe2).

Crystal Data			
Formula	C <sub>18</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Ru <sub>2</sub>		
Formula Weight	590.47		
Crystal System	Monoclinic		
Space group	C2/c		(No. 15)
a, b, c [Angstrom]	15.7807(6)	8.6397(3)	15.8441(6)
alpha, beta, gamma [deg]	90	106.249(1)	90
V [Ang <sup>3</sup> ]			2073.90(13)
Z			4
D(calc) [g/cm <sup>3</sup> ]			1.891
Mu(MoKa) [ /mm ]			1.504
F(000)			1160
Crystal Size [mm]		0.5 x 0.5 x	1.3
Data Collection			
Temperature (K)			173.2
Radiation [Angstrom]		MoKa	0.71073
Theta Min-Max [Deg]			2.7, 25.4
Dataset		-18: 18 ; -10: 10 ; -17: 18	
Tot., Uniq. Data, R(int)		23176, 1835, 0.019	
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]			1805
Refinement			
Nref, Npar			1835, 157
R, wR2, S		0.0131, 0.0348, 1.00	
w = 1/[s <sup>2</sup> (Fo <sup>2</sup> ) + (0.0172P) <sup>2</sup> + 3.9773P]		where P = (Fo <sup>2</sup> + 2Fc <sup>2</sup> )/3	
Max. and Av. Shift/Error			0.01, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang <sup>3</sup> ]			-0.35, 0.36

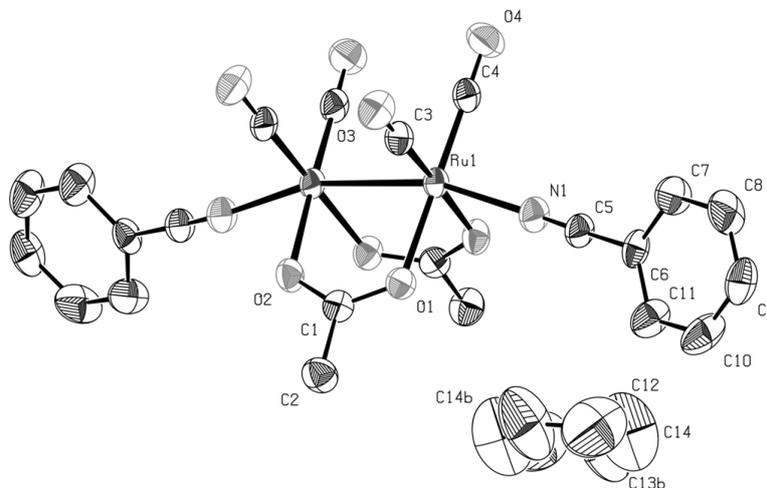
**Tabelle 9:** Bindungslängen (Å) für **6** (ZiJe2).

Ru1	-O3	2.1253 (12)	C2	-C3	1.373 (3)
Ru1	-O4	2.1302 (13)	C3	-C4	1.385 (3)
Ru1	-N1	2.2148 (14)	C4	-C5	1.382 (3)
Ru1	-C6	1.8410 (17)	C9	-C10	1.506 (2)
Ru1	-C7	1.8374 (18)	C1	-H1	0.91 (2)
Ru1	-Ru1_a	2.6805 (2)	C2	-H2	0.88 (2)
O1	-C6	1.150 (2)	C3	-H3	0.93 (2)
O2	-C7	1.153 (2)	C4	-H4	0.88 (3)
O3	-C9	1.263 (2)	C5	-H5	0.90 (2)
O4	-C9_a	1.258 (2)	C10	-H10A	0.9600
N1	-C1	1.343 (2)	C10	-H10B	0.9600
N1	-C5	1.340 (2)	C10	-H10C	0.9600
C1	-C2	1.384 (3)			

**Tabelle 10:** Bindungswinkel (°) für **6** (ZiJe2).

O3	-Ru1	-O4	83.22 (5)	C3	-C4	-C5	119.09 (18)
O3	-Ru1	-N1	84.08 (5)	N1	-C5	-C4	122.79 (18)
O3	-Ru1	-C6	177.42 (7)	Ru1	-C6	-O1	179.37 (16)
O3	-Ru1	-C7	94.50 (6)	Ru1	-C7	-O2	179.04 (16)
Ru1_a	-Ru1	-O3	82.83 (3)	O3	-C9	-C10	117.04 (15)
O4	-Ru1	-N1	83.15 (5)	O3	-C9	-O4_a	125.30 (15)
O4	-Ru1	-C6	94.34 (6)	O4_a	-C9	-C10	117.66 (15)
O4	-Ru1	-C7	176.68 (6)	N1_a	-C1	-H1	115.5 (14)
Ru1_a	-Ru1	-O4	84.65 (3)	C2	-C1	-H1	121.8 (14)
N1	-Ru1	-C6	96.50 (6)	C1	-C2	-H2	119.6 (14)
N1	-Ru1	-C7	99.05 (7)	C3	-C2	-H2	121.0 (14)
Ru1_a	-Ru1	-N1	163.04 (4)	C2	-C3	-H3	122.1 (15)
C6	-Ru1	-C7	87.90 (8)	C4	-C3	-H3	119.3 (15)
Ru1_a	-Ru1	-C6	96.12 (5)	C3	-C4	-H4	120.0 (17)
Ru1_a	-Ru1	-C7	92.69 (5)	C5	-C4	-H4	120.9 (17)
Ru1	-O3	-C9	124.07 (11)	N1	-C5	-H5	115.9 (13)
Ru1	-O4	-C9_a	121.09 (11)	C4	-C5	-H5	121.3 (13)
Ru1	-N1	-C1	121.41 (12)	C9	-C10	-H10A	109.00
Ru1	-N1	-C5	120.93 (12)	C9	-C10	-H10B	109.00
C1	-N1	-C5	117.63 (16)	C9	-C10	-H10C	109.00
N1	-C1	-C2	122.66 (18)	H10A	-C10	-H10B	109.00
C1	-C2	-C3	119.29 (19)	H10A	-C10	-H10C	110.00
C2	-C3	-C4	118.52 (18)	H10B	-C10	-H10C	109.00

## 8.2 Diacetato-*O,O'*-dibenzonitril-*N*-tetracarbonyldiruthenium(I) [Ru(CO)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CN)]<sub>2</sub> (7)



**Abbildung 65:** Ortep Abbildung mit 50 % Ellipsoiden für 7 (ZiJe3).

**Tabelle 11:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 7 (ZiJe3).

Crystal Data			
Formula	C <sub>22</sub> H <sub>16</sub> N <sub>2</sub> O <sub>8</sub> Ru <sub>2</sub> , C <sub>6</sub>		
Formula Weight			710.57
Crystal System			Monoclinic
Space group		C2/c	(No. 15)
a, b, c [Angstrom]	16.960 (4)	15.052 (3)	12.757 (3)
alpha, beta, gamma [deg]	90	121.065 (7)	90
V [Ang <sup>3</sup> ]			2789.6 (11)
Z			4
D(calc) [g/cm <sup>3</sup> ]			1.692
Mu(MoKa) [ /mm ]			1.134
F(000)			1400
Data Collection			
Temperature (K)			173.2
Radiation [Angstrom]		MoKa	0.71073
Theta Min-Max [Deg]			2.0, 25.3
Dataset			-20: 20 ; -18: 18 ; -15: 15
Tot., Uniq. Data, R(int)		23806,	2522, 0.032
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]			2257
Refinement			
Nref, Npar			2522, 182
R, wR2, S		0.0257, 0.0674,	1.12
w = 1/[s <sup>2</sup> (Fo <sup>2</sup> ) + (0.0263P) <sup>2</sup> + 7.9325P]		where P = (Fo <sup>2</sup> + 2Fc <sup>2</sup> )/3	
Max. and Av. Shift/Error			0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang <sup>3</sup> ]			-0.48, 0.52

The crystal contained disordered solvent molecules.

**Tabelle 12:** Bindungslängen (Å) für **7** (ZiJe3).

Ru1	-O1	2.120 (2)	C7	-C8	1.381 (8)
Ru1	-N1	2.179 (3)	C8	-C9	1.361 (7)
Ru1	-C3	1.839 (3)	C9	-C10	1.372 (6)
Ru1	-C4	1.848 (3)	C10	-C11	1.383 (8)
Ru1	-Ru1_a	2.6782 (7)	C2	-H2A	0.9600
Ru1	-O2_a	2.129 (2)	C2	-H2B	0.9600
O1	-C1	1.268 (4)	C2	-H2C	0.9600
O2	-C1	1.262 (4)	C7	-H7	0.9300
O3	-C3	1.153 (4)	C8	-H8	0.9300
O4	-C4	1.152 (4)	C9	-H9	0.9300
N1	-C5	1.149 (5)	C10	-H10	0.9300
C1	-C2	1.505 (5)	C11	-H11	0.9300
C5	-C6	1.441 (5)	C12	-C13	1.302 (13)
C6	-C7	1.380 (6)	C12	-C14	1.306 (14)
C6	-C11	1.379 (5)	C13	-C14_b	1.360 (14)

**Tabelle 13:** Bindungswinkel (°) für **7** (ZiJe3).

O1	-Ru1	-N1	83.07 (9)	C7	-C6	-C11	120.3 (4)
O1	-Ru1	-C3	92.96 (12)	C6	-C7	-C8	119.7 (4)
O1	-Ru1	-C4	179.09 (14)	C7	-C8	-C9	120.3 (4)
Ru1_a	-Ru1	-O1	82.57 (7)	C8	-C9	-C10	120.1 (5)
O1	-Ru1	-O2_a	85.24 (9)	C9	-C10	-C11	120.6 (4)
N1	-Ru1	-C3	95.13 (14)	C6	-C11	-C10	119.1 (4)
N1	-Ru1	-C4	97.23 (13)	C1	-C2	-H2A	110.00
Ru1_a	-Ru1	-N1	163.37 (7)	C1	-C2	-H2B	109.00
O2_a	-Ru1	-N1	85.58 (10)	C1	-C2	-H2C	109.00
C3	-Ru1	-C4	87.87 (15)	H2A	-C2	-H2B	109.00
Ru1_a	-Ru1	-C3	93.94 (11)	H2A	-C2	-H2C	109.00
O2_a	-Ru1	-C3	177.98 (11)	H2B	-C2	-H2C	109.00
Ru1_a	-Ru1	-C4	97.01 (11)	C6	-C7	-H7	120.00
O2_a	-Ru1	-C4	93.92 (12)	C8	-C7	-H7	120.00
Ru1_a	-Ru1	-O2_a	84.92 (6)	C7	-C8	-H8	120.00
Ru1	-O1	-C1	124.2 (2)	C9	-C8	-H8	120.00
Ru1_a	-O2	-C1	121.03 (19)	C8	-C9	-H9	120.00
Ru1	-N1	-C5	168.7 (3)	C10	-C9	-H9	120.00
O1	-C1	-O2	125.2 (3)	C9	-C10	-H10	120.00
O1	-C1	-C2	117.2 (3)	C11	-C10	-H10	120.00
O2	-C1	-C2	117.6 (3)	C6	-C11	-H11	120.00
Ru1	-C3	-O3	179.4 (3)	C10	-C11	-H11	120.00
Ru1	-C4	-O4	178.1 (3)	C13	-C12	-C14	107.4 (10)
N1	-C5	-C6	178.1 (3)	C12	-C13	-C14_b	120.0 (9)
C5	-C6	-C7	119.3 (3)	C12	-C14	-C13_b	131.5 (9)
C5	-C6	-C11	120.4 (3)				

### 8.3 Diacetato-*O,O'*-tetracarbonyldi(dimethylsulfoxid)-*S*-diruthenium(I) [Ru(CO)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COO)(dmsO)]<sub>2</sub> (9)

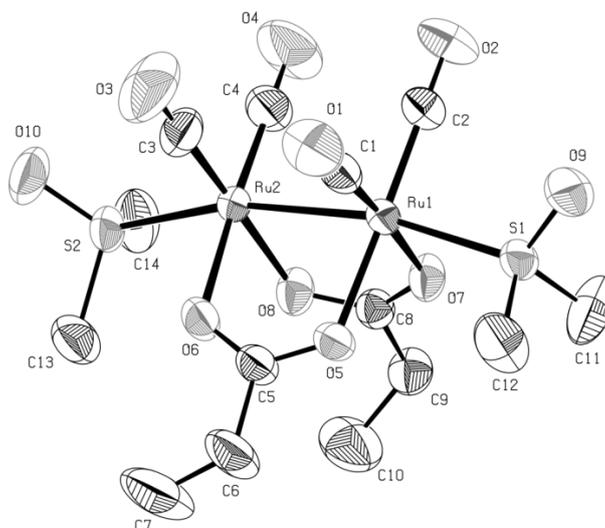


Abbildung 66: Ortep Abbildung mit 50 % Ellipsoiden für 9 (ZiJe8).

Tabelle 14: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 9 (ZiJe8).

Crystal Data			
Formula		C14 H22 O10 Ru2 S2	
Formula Weight			616.60
Crystal System			Monoclinic
Space group		P21/c	(No. 14)
a, b, c [Angstrom]	15.941 (2)	8.5929 (11)	16.887 (2)
alpha, beta, gamma [deg]	90	100.662 (3)	90
V [Ang**3]			2273.2 (5)
Z			4
D(calc) [g/cm**3]			1.802
Mu(MoKa) [ /mm ]			1.556
F(000)			1224
Crystal Size [mm]		0.60 x 1.10 x	1.40
Data Collection			
Temperature (K)			296
Radiation [Angstrom]		MoKa	0.71073
Theta Min-Max [Deg]			2.5, 25.4
Dataset	-19: 13 ;	-9: 10 ;	-20: 19
Tot., Uniq. Data, R(int)	12960,	4009,	0.022
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]			3650
Refinement			
Nref, Npar			4009, 259
R, wR2, S		0.0210, 0.0548,	1.04
w = 1/[\s^2*(Fo^2)+(0.0272P)^2+0.9821P]	where P=(Fo^2+2Fc^2)/3		
Max. and Av. Shift/Error			0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]			-0.34, 0.37

**Tabelle 15:** Bindungslängen (Å) für **9** (ZiJe8).

Ru1	-Ru2	2.6678 (4)	C6	-C7	1.411 (6)
Ru1	-S1	2.4081 (7)	C8	-C9	1.493 (4)
Ru1	-O5	2.1191 (18)	C9	-C10	1.488 (4)
Ru1	-O7	2.1203 (17)	C6	-H6A	0.9700
Ru1	-C1	1.846 (3)	C6	-H6B	0.9700
Ru1	-C2	1.848 (3)	C7	-H7A	0.9600
Ru2	-S2	2.4214 (8)	C7	-H7B	0.9600
Ru2	-O6	2.1166 (18)	C7	-H7C	0.9600
Ru2	-O8	2.1088 (18)	C9	-H9A	0.9700
Ru2	-C3	1.838 (3)	C9	-H9B	0.9700
Ru2	-C4	1.840 (3)	C10	-H10A	0.9600
S1	-O9	1.469 (2)	C10	-H10B	0.9600
S1	-C11	1.759 (3)	C10	-H10C	0.9600
S1	-C12	1.754 (4)	C11	-H11A	0.9600
S2	-O10	1.474 (2)	C11	-H11B	0.9600
S2	-C13	1.773 (3)	C11	-H11C	0.9600
S2	-C14	1.776 (3)	C12	-H12A	0.9600
O1	-C1	1.145 (4)	C12	-H12B	0.9600
O2	-C2	1.141 (4)	C12	-H12C	0.9600
O3	-C3	1.146 (5)	C13	-H13A	0.9600
O4	-C4	1.146 (4)	C13	-H13B	0.9600
O5	-C5	1.256 (3)	C13	-H13C	0.9600
O6	-C5	1.255 (3)	C14	-H14A	0.9600
O7	-C8	1.255 (3)	C14	-H14B	0.9600
O8	-C8	1.258 (3)	C14	-H14C	0.9600
C5	-C6	1.503 (4)			

**Tabelle 16:** Bindungswinkel (°) für **9** (ZiJe8).

Ru2	-Ru1	-S1	167.40 (2)	O6	-C5	-C6	118.5 (2)
Ru2	-Ru1	-O5	82.69 (5)	C5	-C6	-C7	119.5 (3)
Ru2	-Ru1	-O7	83.15 (5)	O7	-C8	-O8	124.1 (2)
Ru2	-Ru1	-C1	95.54 (8)	O7	-C8	-C9	118.2 (2)
Ru2	-Ru1	-C2	95.28 (8)	O8	-C8	-C9	117.7 (2)
S1	-Ru1	-O5	87.97 (5)	C8	-C9	-C10	114.4 (3)
S1	-Ru1	-O7	87.50 (5)	C5	-C6	-H6A	107.00
S1	-Ru1	-C1	93.12 (9)	C5	-C6	-H6B	107.00
S1	-Ru1	-C2	93.88 (8)	C7	-C6	-H6A	107.00
O5	-Ru1	-O7	84.05 (7)	C7	-C6	-H6B	107.00
O5	-Ru1	-C1	91.40 (10)	H6A	-C6	-H6B	107.00
O5	-Ru1	-C2	177.68 (10)	C6	-C7	-H7A	109.00
O7	-Ru1	-C1	175.39 (10)	C6	-C7	-H7B	109.00
O7	-Ru1	-C2	94.63 (9)	C6	-C7	-H7C	109.00
C1	-Ru1	-C2	89.89 (12)	H7A	-C7	-H7B	110.00
Ru1	-Ru2	-S2	165.71 (2)	H7A	-C7	-H7C	109.00
Ru1	-Ru2	-O6	84.17 (5)	H7B	-C7	-H7C	109.00
Ru1	-Ru2	-O8	83.38 (5)	C8	-C9	-H9A	109.00
Ru1	-Ru2	-C3	94.91 (10)	C8	-C9	-H9B	109.00
Ru1	-Ru2	-C4	93.96 (10)	C10	-C9	-H9A	109.00
S2	-Ru2	-O6	87.40 (5)	C10	-C9	-H9B	109.00
S2	-Ru2	-O8	84.17 (5)	H9A	-C9	-H9B	108.00
S2	-Ru2	-C3	97.22 (10)	C9	-C10	-H10A	109.00
S2	-Ru2	-C4	93.76 (10)	C9	-C10	-H10B	110.00
O6	-Ru2	-O8	83.13 (7)	C9	-C10	-H10C	110.00
O6	-Ru2	-C3	94.23 (12)	H10A	-C10	-H10B	110.00
O6	-Ru2	-C4	176.23 (12)	H10A	-C10	-H10C	109.00
O8	-Ru2	-C3	176.97 (12)	H10B	-C10	-H10C	109.00

O8	-Ru2	-C4	93.41 (12)	S1	-C11	-H11A	109.00
C3	-Ru2	-C4	89.20 (15)	S1	-C11	-H11B	109.00
Ru1	-S1	-O9	116.88 (8)	S1	-C11	-H11C	109.00
Ru1	-S1	-C11	113.11 (14)	H11A	-C11	-H11B	110.00
Ru1	-S1	-C12	110.29 (11)	H11A	-C11	-H11C	109.00
O9	-S1	-C11	106.84 (18)	H11B	-C11	-H11C	110.00
O9	-S1	-C12	106.85 (16)	S1	-C12	-H12A	109.00
C11	-S1	-C12	101.61 (18)	S1	-C12	-H12B	109.00
Ru2	-S2	-O10	118.40 (10)	S1	-C12	-H12C	109.00
Ru2	-S2	-C13	111.29 (11)	H12A	-C12	-H12B	110.00
Ru2	-S2	-C14	109.96 (11)	H12A	-C12	-H12C	109.00
O10	-S2	-C13	108.34 (14)	H12B	-C12	-H12C	110.00
O10	-S2	-C14	108.31 (15)	S2	-C13	-H13A	109.00
C13	-S2	-C14	98.72 (16)	S2	-C13	-H13B	109.00
Ru1	-O5	-C5	123.90 (16)	S2	-C13	-H13C	109.00
Ru2	-O6	-C5	121.75 (17)	H13A	-C13	-H13B	109.00
Ru1	-O7	-C8	122.19 (16)	H13A	-C13	-H13C	110.00
Ru2	-O8	-C8	123.40 (16)	H13B	-C13	-H13C	109.00
Ru1	-C1	-O1	177.1 (2)	S2	-C14	-H14A	110.00
Ru1	-C2	-O2	179.7 (2)	S2	-C14	-H14B	109.00
Ru2	-C3	-O3	179.5 (3)	S2	-C14	-H14C	109.00
Ru2	-C4	-O4	178.3 (3)	H14A	-C14	-H14B	109.00
O5	-C5	-O6	124.6 (2)	H14A	-C14	-H14C	110.00
O5	-C5	-C6	116.9 (2)	H14B	-C14	-H14C	109.00

#### 8.4 Acetato-O-acetato-O,O-dicarbonyl-(tris(1,1-dimethylethyl)phosphan)ruthenium(II) [Ru(CO)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>(tBu<sub>3</sub>P)] (15)

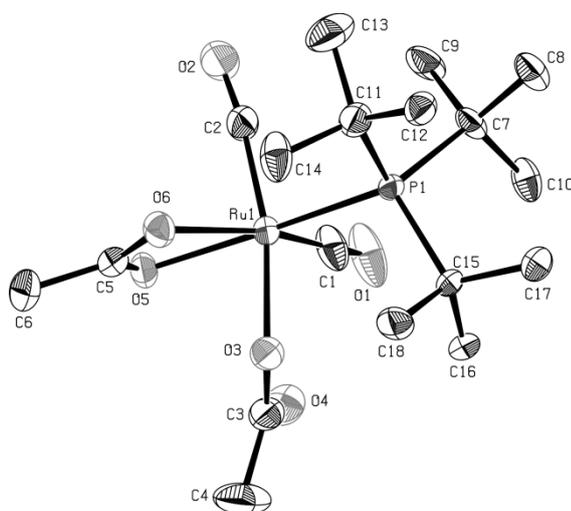


Abbildung 67: Ortep Abbildung mit 50 % Ellipsoiden für **15** (ZiJe16).

**Tabelle 17:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **15** (ZiJe16).

Crystal Data			
Formula		C18 H33 O6 P Ru	
Formula Weight			477.48
Crystal System			Orthorhombic
Space group		Pna21	(No. 33)
a, b, c [Angstrom]	17.6306(6)	8.4710(3)	14.9184(5)
V [Ang**3]			2228.05(13)
Z			4
D(calc) [g/cm**3]			1.423
Mu(MoKa) [ /mm ]			0.803
F(000)			992
Crystal Size [mm]		0.00 x 0.00 x 0.00	
Data Collection			
Temperature (K)			123
Radiation [Angstrom]		MoKa	0.71073
Theta Min-Max [Deg]			2.3, 26.0
Dataset		-21: 21 ; -10: 10 ; -18: 18	
Tot., Uniq. Data, R(int)		38350, 4344, 0.047	
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]			3790
Refinement			
Nref, Npar			4344, 242
R, wR2, S		0.0338, 0.0823, 1.12	
w = 1/[\s^2^(Fo^2^)+(0.0413P)^2^+1.3577P]		where P=(Fo^2^+2Fc^2^)/3	
Max. and Av. Shift/Error			0.00, 0.00
Flack x			0.43(4)
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]			-0.34, 1.15

**Tabelle 18:** Bindungslängen (Å) für **15** (ZiJe16).

Ru1	-P1	2.4358(11)	C6	-H6B	0.9800
Ru1	-O3	2.065(4)	C6	-H6C	0.9800
Ru1	-O5	2.161(3)	C8	-H8A	0.9800
Ru1	-O6	2.175(3)	C8	-H8B	0.9800
Ru1	-C1	1.860(6)	C8	-H8C	0.9800
Ru1	-C2	1.858(6)	C9	-H9A	0.9800
P1	-C7	1.930(4)	C9	-H9B	0.9800
P1	-C11	1.909(4)	C9	-H9C	0.9800
P1	-C15	1.914(5)	C10	-H10A	0.9800
O1	-C1	1.145(7)	C10	-H10B	0.9800
O2	-C2	1.143(7)	C10	-H10C	0.9800
O3	-C3	1.289(6)	C12	-H12A	0.9800
O4	-C3	1.219(7)	C12	-H12B	0.9800
O5	-C5	1.263(6)	C12	-H12C	0.9800
O6	-C5	1.269(6)	C13	-H13A	0.9800
C3	-C4	1.525(9)	C13	-H13B	0.9800
C5	-C6	1.499(8)	C13	-H13C	0.9800
C7	-C8	1.548(6)	C14	-H14A	0.9800
C7	-C9	1.528(7)	C14	-H14B	0.9800
C7	-C10	1.530(6)	C14	-H14C	0.9800
C11	-C12	1.535(5)	C16	-H16A	0.9800
C11	-C13	1.531(7)	C16	-H16B	0.9800
C11	-C14	1.534(7)	C16	-H16C	0.9800
C15	-C16	1.538(7)	C17	-H17A	0.9800
C15	-C17	1.548(7)	C17	-H17B	0.9800

C15	-C18	1.520 (6)	C17	-H17C	0.9800
C4	-H4A	0.9800	C18	-H18A	0.9800
C4	-H4B	0.9800	C18	-H18B	0.9800
C4	-H4C	0.9800	C18	-H18C	0.9800
C6	-H6A	0.9800			

Tabelle 19: Bindungswinkel (°) für **15** (ZiJe16).

P1	-Ru1	-O3	96.39 (10)	C16	-C15	-C17	107.1 (4)
P1	-Ru1	-O5	168.30 (8)	C16	-C15	-C18	108.6 (4)
P1	-Ru1	-O6	108.44 (9)	C17	-C15	-C18	107.5 (4)
P1	-Ru1	-C1	90.10 (17)	C3	-C4	-H4A	110.00
P1	-Ru1	-C2	93.35 (17)	C3	-C4	-H4B	109.00
P1	-Ru1	-C5	138.36 (12)	C3	-C4	-H4C	109.00
O3	-Ru1	-O5	80.08 (13)	H4A	-C4	-H4B	110.00
O3	-Ru1	-O6	79.64 (14)	H4A	-C4	-H4C	110.00
O3	-Ru1	-C1	96.4 (2)	H4B	-C4	-H4C	109.00
O3	-Ru1	-C2	168.5 (2)	C5	-C6	-H6A	110.00
O3	-Ru1	-C5	76.19 (15)	C5	-C6	-H6B	109.00
O5	-Ru1	-O6	60.03 (11)	C5	-C6	-H6C	109.00
O5	-Ru1	-C1	101.34 (18)	H6A	-C6	-H6B	109.00
O5	-Ru1	-C2	89.16 (18)	H6A	-C6	-H6C	110.00
O5	-Ru1	-C5	30.00 (14)	H6B	-C6	-H6C	109.00
O6	-Ru1	-C1	161.31 (19)	C7	-C8	-H8A	109.00
O6	-Ru1	-C2	91.44 (19)	C7	-C8	-H8B	109.00
O6	-Ru1	-C5	30.17 (14)	C7	-C8	-H8C	109.00
C1	-Ru1	-C2	89.7 (2)	H8A	-C8	-H8B	109.00
C1	-Ru1	-C5	131.1 (2)	H8A	-C8	-H8C	109.00
C2	-Ru1	-C5	92.4 (2)	H8B	-C8	-H8C	110.00
Ru1	-P1	-C7	114.42 (12)	C7	-C9	-H9A	109.00
Ru1	-P1	-C11	108.26 (13)	C7	-C9	-H9B	109.00
Ru1	-P1	-C15	110.08 (16)	C7	-C9	-H9C	109.00
C7	-P1	-C11	107.9 (2)	H9A	-C9	-H9B	109.00
C7	-P1	-C15	107.10 (19)	H9A	-C9	-H9C	110.00
C11	-P1	-C15	108.9 (2)	H9B	-C9	-H9C	109.00
Ru1	-O3	-C3	120.5 (3)	C7	-C10	-H10A	109.00
Ru1	-O5	-C5	91.2 (3)	C7	-C10	-H10B	109.00
Ru1	-O6	-C5	90.4 (3)	C7	-C10	-H10C	109.00
Ru1	-C1	-O1	174.6 (5)	H10A	-C10	-H10B	109.00
Ru1	-C2	-O2	172.2 (5)	H10A	-C10	-H10C	110.00
O3	-C3	-O4	123.4 (5)	H10B	-C10	-H10C	109.00
O3	-C3	-C4	114.8 (5)	C11	-C12	-H12A	109.00
O4	-C3	-C4	121.9 (5)	C11	-C12	-H12B	110.00
Ru1	-C5	-O5	58.8 (2)	C11	-C12	-H12C	110.00
Ru1	-C5	-O6	59.5 (2)	H12A	-C12	-H12B	109.00
Ru1	-C5	-C6	173.6 (4)	H12A	-C12	-H12C	110.00
O5	-C5	-O6	117.9 (4)	H12B	-C12	-H12C	109.00
O5	-C5	-C6	121.1 (5)	C11	-C13	-H13A	109.00
O6	-C5	-C6	121.0 (4)	C11	-C13	-H13B	109.00
P1	-C7	-C8	112.7 (3)	C11	-C13	-H13C	110.00
P1	-C7	-C9	110.8 (3)	H13A	-C13	-H13B	109.00
P1	-C7	-C10	111.5 (3)	H13A	-C13	-H13C	109.00
C8	-C7	-C9	108.3 (4)	H13B	-C13	-H13C	110.00
C8	-C7	-C10	106.5 (4)	C11	-C14	-H14A	109.00
C9	-C7	-C10	106.8 (3)	C11	-C14	-H14B	109.00
P1	-C11	-C12	115.5 (4)	C11	-C14	-H14C	109.00
P1	-C11	-C13	110.6 (4)	H14A	-C14	-H14B	110.00
P1	-C11	-C14	110.5 (3)	H14A	-C14	-H14C	109.00
C12	-C11	-C13	107.4 (4)	H14B	-C14	-H14C	109.00
C12	-C11	-C14	106.7 (4)	C15	-C16	-H16A	109.00

C13	-C11	-C14	105.6 (4)	C15	-C16	-H16B	109.00
P1	-C15	-C16	110.2 (3)	C15	-C16	-H16C	109.00
P1	-C15	-C17	114.9 (3)	H16A	-C16	-H16B	110.00
P1	-C15	-C18	108.3 (3)	H16A	-C16	-H16C	110.00
H16B	-C16	-H16C	109.00	C15	-C18	-H18A	110.00
C15	-C17	-H17A	109.00	C15	-C18	-H18B	109.00
C15	-C17	-H17B	109.00	C15	-C18	-H18C	110.00
C15	-C17	-H17C	109.00	H18A	-C18	-H18B	109.00
H17A	-C17	-H17B	110.00	H18A	-C18	-H18C	110.00
H17A	-C17	-H17C	110.00	H18B	-C18	-H18C	109.00
H17B	-C17	-H17C	109.00				

### 8.5 Diacetato-*O*-dicarbonyldi(4-(1,1-dimethylethyl)pyridin)-*N*-ruthenium(II) [Ru(CO)<sub>2</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>(4-<sup>t</sup>Bupy)<sub>2</sub>] (16)

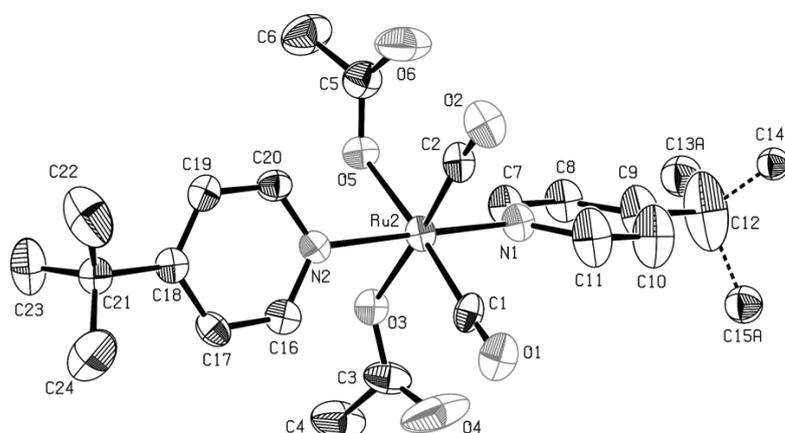


Abbildung 68: Ortep Abbildung mit 50 % Ellipsoiden für **16** (ZiJe14).

Tabelle 20: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **16** (ZiJe14).

Crystal Data			
Formula	C <sub>23</sub> .75 H <sub>23</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub> Ru, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> ,	0.25 (C)	
Formula Weight		614.62	
Crystal System		Triclinic	
Space group		P-1	(No. 2)
a, b, c [Angstrom]	11.3151 (14)	11.3765 (13)	12.3411 (15)
alpha, beta, gamma [deg]	80.049 (6)	78.839 (6)	84.077 (6)
V [Ang**3]			1531.1 (3)
Z			2
D(calc) [g/cm**3]			1.333
Mu(MoKa) [ /mm ]			0.553
F(000)			630
Crystal Size [mm]		0.15 x 0.40 x 0.70	
Data Collection			
Temperature (K)			150
Radiation [Angstrom]		MoKa	0.71073
Theta Min-Max [Deg]			1.7, 23.5

Dataset	-12: 12 ; -12: 12 ; -13: 13
Tot., Uniq. Data, R(int)	47521, 4433, 0.070
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	3837
Refinement	
Nref, Npar	4433, 370
R, wR2, S	0.0707, 0.1899, 1.15
w = 1/[\s^2^(Fo^2^)+(0.0775P)^2^+11.1381P] where P=(Fo^2^+2Fc^2^)/	
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-0.77, 2.80
Comment: Strong Disorder in tert-Butyl at C9 (only one split-layer shown).	

**Tabelle 21:** Bindungslängen (Å) für **16** (ZiJe14).

Ru2	-O3	2.080 (5)	C21	-C24	1.528 (13)
Ru2	-O5	2.075 (5)	C21	-C22	1.513 (13)
Ru2	-N1	2.110 (7)	C4	-H4A	0.9800
Ru2	-N2	2.097 (6)	C4	-H4B	0.9800
Ru2	-C1	1.872 (8)	C4	-H4C	0.9800
Ru2	-C2	1.863 (8)	C6	-H6A	0.9800
O1	-C1	1.149 (10)	C6	-H6B	0.9800
O2	-C2	1.155 (10)	C6	-H6C	0.9800
O3	-C3	1.257 (11)	C7	-H7	0.9500
O4	-C3	1.214 (13)	C8	-H8	0.9500
O5	-C5	1.262 (11)	C10	-H10	0.9500
O6	-C5	1.233 (12)	C11	-H11	0.9500
N1	-C7	1.342 (11)	C16	-H16	0.9500
N1	-C11	1.331 (11)	C17	-H17	0.9500
N2	-C16	1.339 (10)	C19	-H19	0.9500
N2	-C20	1.341 (10)	C20	-H20	0.9500
C3	-C4	1.530 (15)	C22	-H22A	0.9800
C5	-C6	1.510 (14)	C22	-H22B	0.9800
C7	-C8	1.369 (11)	C22	-H22C	0.9800
C8	-C9	1.367 (12)	C23	-H23A	0.9800
C9	-C10	1.418 (16)	C23	-H23B	0.9800
C9	-C12	1.514 (18)	C23	-H23C	0.9800
C10	-C11	1.371 (15)	C24	-H24A	0.9800
C12	-C13A	1.54 (3)	C24	-H24B	0.9800
C12	-C13C	1.31 (5)	C24	-H24C	0.9800
C12	-C14A	1.48 (3)	C25	-C26	1.38 (3)
C12	-C14B	1.62 (5)	C25	-C30	1.39 (2)
C12	-C14C	1.51 (6)	C26	-C27	1.42 (3)
C12	-C15A	1.73 (3)	C27	-C28	1.37 (3)
C12	-C15B	1.53 (3)	C28	-C29	1.24 (3)
C13B	-C15B	1.60 (6)	C29	-C30	1.45 (3)
C16	-C17	1.378 (11)	C25	-H25	0.9500
C17	-C18	1.396 (11)	C26	-H26	0.9500
C18	-C21	1.522 (11)	C27	-H27	0.9500
C18	-C19	1.383 (11)	C28	-H28	0.9500
C19	-C20	1.381 (11)	C29	-H29	0.9500
C21	-C23	1.496 (12)	C30	-H30	0.9500

**Tabelle 22:** Bindungswinkel (°) für **16** (ZiJe14).

O3	-Ru2	-O5	80.2 (2)	C18	-C19	-C20	121.0 (7)
O3	-Ru2	-N1	87.7 (2)	N2	-C20	-C19	122.7 (7)
O3	-Ru2	-N2	85.8 (2)	C18	-C21	-C23	109.2 (7)
O3	-Ru2	-C1	95.6 (3)	C18	-C21	-C24	111.0 (7)
O3	-Ru2	-C2	175.7 (3)	C18	-C21	-C22	111.4 (7)
O5	-Ru2	-N1	89.6 (2)	C22	-C21	-C24	105.3 (9)
O5	-Ru2	-N2	85.7 (2)	C23	-C21	-C24	110.3 (8)
O5	-Ru2	-C1	175.4 (3)	C22	-C21	-C23	109.6 (8)
O5	-Ru2	-C2	95.7 (3)	C3	-C4	-H4A	109.00
N1	-Ru2	-N2	172.6 (2)	C3	-C4	-H4B	109.00
N1	-Ru2	-C1	92.2 (3)	C3	-C4	-H4C	110.00
N1	-Ru2	-C2	93.7 (3)	H4A	-C4	-H4B	109.00
N2	-Ru2	-C1	92.1 (3)	H4A	-C4	-H4C	109.00
N2	-Ru2	-C2	92.5 (3)	H4B	-C4	-H4C	109.00
C1	-Ru2	-C2	88.4 (3)	C5	-C6	-H6A	109.00
Ru2	-O3	-C3	125.0 (5)	C5	-C6	-H6B	110.00
Ru2	-O5	-C5	126.1 (5)	C5	-C6	-H6C	109.00
Ru2	-N1	-C7	118.3 (5)	H6A	-C6	-H6B	109.00
Ru2	-N1	-C11	125.4 (6)	H6A	-C6	-H6C	109.00
C7	-N1	-C11	116.1 (8)	H6B	-C6	-H6C	109.00
Ru2	-N2	-C16	121.5 (5)	N1	-C7	-H7	118.00
Ru2	-N2	-C20	121.9 (5)	C8	-C7	-H7	118.00
C16	-N2	-C20	116.5 (6)	C7	-C8	-H8	119.00
Ru2	-C1	-O1	174.0 (7)	C9	-C8	-H8	119.00
Ru2	-C2	-O2	173.4 (7)	C9	-C10	-H10	120.00
O3	-C3	-O4	125.0 (9)	C11	-C10	-H10	120.00
O3	-C3	-C4	114.4 (8)	N1	-C11	-H11	118.00
O4	-C3	-C4	120.5 (9)	C10	-C11	-H11	118.00
O5	-C5	-O6	125.8 (8)	N2	-C16	-H16	118.00
O5	-C5	-C6	115.2 (8)	C17	-C16	-H16	118.00
O6	-C5	-C6	119.0 (9)	C16	-C17	-H17	120.00
N1	-C7	-C8	123.7 (7)	C18	-C17	-H17	120.00
C7	-C8	-C9	121.2 (8)	C18	-C19	-H19	120.00
C8	-C9	-C10	115.2 (9)	C20	-C19	-H19	120.00
C8	-C9	-C12	122.9 (9)	N2	-C20	-H20	119.00
C10	-C9	-C12	121.7 (9)	C19	-C20	-H20	119.00
C9	-C10	-C11	119.9 (10)	C21	-C22	-H22A	110.00
N1	-C11	-C10	123.8 (9)	C21	-C22	-H22B	109.00
C9	-C12	-C13A	113.3 (14)	C21	-C22	-H22C	109.00
C9	-C12	-C13C	122 (3)	H22A	-C22	-H22B	109.00
C9	-C12	-C14A	113.0 (14)	H22A	-C22	-H22C	109.00
C9	-C12	-C14B	108 (2)	H22B	-C22	-H22C	109.00
C9	-C12	-C14C	111 (3)	C21	-C23	-H23A	109.00
C9	-C12	-C15A	106.4 (12)	C21	-C23	-H23B	109.00
C9	-C12	-C15B	113.9 (14)	C21	-C23	-H23C	110.00
C13A	-C12	-C14A	105.0 (17)	H23A	-C23	-H23B	110.00
C13A	-C12	-C15A	115.1 (17)	H23A	-C23	-H23C	110.00
C13C	-C12	-C14C	110 (4)	H23B	-C23	-H23C	109.00
C14A	-C12	-C15A	103.8 (13)	C21	-C24	-H24A	110.00
C14B	-C12	-C15B	136 (2)	C21	-C24	-H24B	109.00
C12	-C15B	-C13B	72 (2)	C21	-C24	-H24C	110.00
N2	-C16	-C17	124.1 (7)	H24A	-C24	-H24B	109.00
C16	-C17	-C18	119.5 (7)	H24A	-C24	-H24C	109.00
C17	-C18	-C19	116.2 (7)	H24B	-C24	-H24C	109.00
C19	-C18	-C21	122.1 (7)	C26	-C25	-C30	122.0 (17)
C17	-C18	-C21	121.7 (7)	C25	-C26	-C27	119.9 (18)
C26	-C27	-C28	116.8 (18)	C26	-C27	-H27	122.00
C27	-C28	-C29	121.9 (19)	C28	-C27	-H27	122.00
C28	-C29	-C30	127 (2)	C27	-C28	-H28	119.00

C25	-C30	-C29	112.3 (16)	C29	-C28	-H28	119.00
C26	-C25	-H25	119.00	C28	-C29	-H29	117.00
C30	-C25	-H25	119.00	C30	-C29	-H29	117.00
C25	-C26	-H26	120.00	C25	-C30	-H30	124.00
C27	-C26	-H26	120.00	C29	-C30	-H30	124.00

## 8.6 Aquatricarbonyldi(trifluoracetato)-O-ruthenium(II) [Ru(CO)<sub>3</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>(OH<sub>2</sub>)] (17)

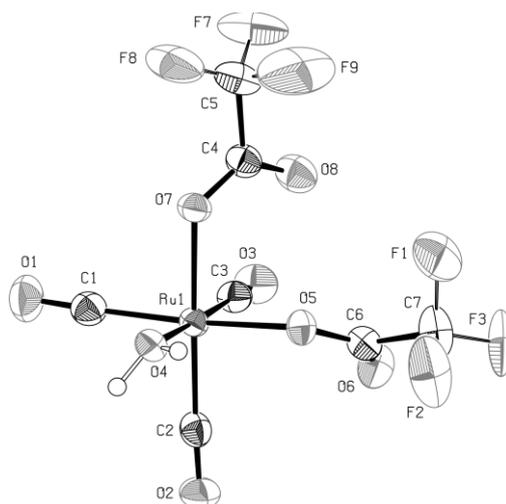


Abbildung 69: Ortep Abbildung mit 50 % Ellipsoiden für 17 (ZiJe13).

Tabelle 23: Kristalldaten und Strukturverfeinerung für 17 (ZiJe13).

Crystal Data			
Formula	C7	H2	F6 O8 Ru
Formula Weight	429.16		
Crystal System	Tetragonal		
Space group	P41 (No. 76)		
a, b, c [Angstrom]	10.9206 (10)	10.9206 (10)	11.0822 (11)
V [Ang**3]	1321.7 (3)		
Z	4		
D(calc) [g/cm**3]	2.157		
Mu(MoKa) [ /mm ]	1.299		
F(000)	824		
Crystal Size [mm]	0.10 x 0.20 x 1.20		
Data Collection			
Temperature (K)	173		
Radiation [Angstrom]	MoKa	0.71073	
Theta Min-Max [Deg]	1.9, 25.3		
Dataset	-13: 13 ; -13: 13 ; -13: 13		
Tot., Uniq. Data, R(int)	33002,	2420,	0.041
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	2298		

Refinement		
Nref, Npar		2420, 263
R, wR2, S		0.0169, 0.0409, 1.06
w = 1/[\s^2^(Fo^2^)+(0.0245P)^2^+0.2079P] where P=(Fo^2^+2Fc^2^)/3		
Max. and Av. Shift/Error		0.01, 0.00
Flack x		-0.03(3)
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]		-0.17, 0.26

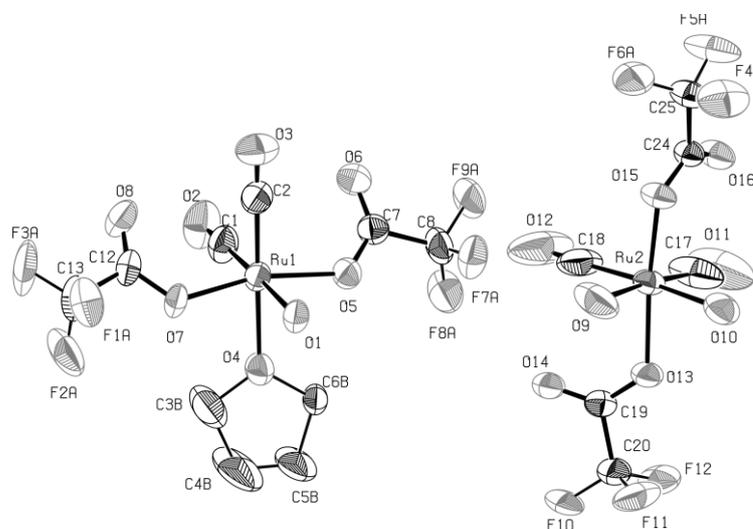
**Tabelle 24:** Bindungslängen (Å) für 17 (ZiJe13).

Ru1	-O4	2.101(2)	F10	-C5	1.325(17)
Ru1	-O5	2.076(2)	F11	-C5	1.299(8)
Ru1	-O7	2.0883(18)	F12	-C5	1.268(13)
Ru1	-C1	1.925(3)	O1	-C1	1.130(4)
Ru1	-C2	1.915(3)	O2	-C2	1.129(4)
Ru1	-C3	1.918(3)	O3	-C3	1.133(5)
F1	-C7	1.381(6)	O5	-C6	1.247(4)
F2	-C7	1.284(7)	O6	-C6	1.245(4)
F3	-C7	1.262(5)	O7	-C4	1.253(4)
F4	-C7	1.461(19)	O8	-C4	1.232(4)
F5	-C7	1.25(3)	O4	-H1	0.93(2)
F6	-C7	1.10(2)	O4	-H2	0.70(4)
F7	-C5	1.299(10)	C4	-C5	1.548(5)
F8	-C5	1.209(13)	C6	-C7	1.545(5)
F9	-C5	1.300(19)			

**Tabelle 25:** Bindungswinkel (°) für 17 (ZiJe13).

O4	-Ru1	-O5	82.98(8)	F8	-C5	-C4	114.3(5)
O4	-Ru1	-O7	83.23(8)	F7	-C5	-C4	108.5(5)
O4	-Ru1	-C1	90.21(12)	F8	-C5	-F9	113.4(11)
O4	-Ru1	-C2	93.28(11)	F7	-C5	-F8	109.8(11)
O4	-Ru1	-C3	177.51(11)	F12	-C5	-C4	115.9(5)
O5	-Ru1	-O7	83.55(7)	F10	-C5	-F11	101.9(11)
O5	-Ru1	-C1	171.10(11)	F10	-C5	-F12	104.7(9)
O5	-Ru1	-C2	93.43(9)	F11	-C5	-F12	107.4(9)
O5	-Ru1	-C3	95.89(11)	F9	-C5	-C4	106.5(5)
O7	-Ru1	-C1	89.98(11)	F10	-C5	-C4	112.2(5)
O7	-Ru1	-C2	175.62(12)	F11	-C5	-C4	113.4(4)
O7	-Ru1	-C3	94.45(11)	O6	-C6	-C7	118.2(3)
C1	-Ru1	-C2	92.66(12)	O5	-C6	-O6	128.9(3)
C1	-Ru1	-C3	90.69(14)	O5	-C6	-C7	112.9(3)
C2	-Ru1	-C3	89.00(14)	F1	-C7	-F3	105.5(5)
Ru1	-O5	-C6	124.8(2)	F2	-C7	-C6	112.3(5)
Ru1	-O7	-C4	119.56(19)	F1	-C7	-C6	108.7(4)
Ru1	-O4	-H2	118(4)	F2	-C7	-F3	112.2(5)
H1	-O4	-H2	102(4)	F1	-C7	-F2	103.4(6)
Ru1	-O4	-H1	119.9(13)	F6	-C7	-C6	120.1(9)
Ru1	-C1	-O1	177.2(3)	F4	-C7	-F5	82.6(17)
Ru1	-C2	-O2	177.2(2)	F4	-C7	-F6	102.4(17)
Ru1	-C3	-O3	176.7(3)	F5	-C7	-F6	119.9(17)
O7	-C4	-C5	113.9(3)	F3	-C7	-C6	113.9(4)
O8	-C4	-C5	118.2(3)	F4	-C7	-C6	101.3(8)
O7	-C4	-O8	127.9(3)	F5	-C7	-C6	117.1(12)
F7	-C5	-F9	103.7(10)				

**8.7 Diaquadicycarbonyldi(trifluoracetato)-O-ruthenium(II)/  
 Aquadicycarbonyl(tetrahydrofuran)di(trifluoracetato)-O-ruthenium(II)  
 $[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{OH}_2)_2]/[\text{Ru}(\text{CO})_2(\text{CF}_3\text{COO})_2(\text{OH}_2)(\text{thf})]$  (20)**



**Abbildung 70:** Ortep Abbildung mit 50 % Ellipsoiden für **20** (ZiJe9); Darstellung für 30% Wahrscheinlichkeit, Fehlorderungen nicht dargestellt.

**Tabelle 26:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **20** (ZiJe9).

Crystal Data			
Formula	C10 H6 F6 O8 Ru,	C6 H4 F6 O8 Ru,	C4 O
Formula Weight	952.42		
Crystal System	Orthorhombic		
Space group	Pbca (No. 61)		
a, b, c [Angstrom]	16.872 (3)	17.771 (3)	23.412 (4)
V [Ang**3]	7020 (2)		
Z	8		
D(calc) [g/cm**3]	1.802		
Mu(MoKa) [ /mm ]	0.990		
F(000)	3696		
Crystal Size [mm]	0.50 x 0.70 x 0.50		
Data Collection			
Temperature (K)	296		
Radiation [Angstrom]	MoKa	0.71073	
Theta Min-Max [Deg]	1.7, 22.7		
Dataset	-18: 18 ; -19: 19 ; -25: 25		
Tot., Uniq. Data, R(int)	100188,	4726,	0.048
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]	3719		
Refinement			
Nref, Npar	4726, 649		
R, wR2, S	0.0545, 0.1707, 1.10		
w = 1/[\s^2*(Fo^2)+(0.1022P)^2+10.2649P] where P=(Fo^2+2Fc^2)/			
Max. and Av. Shift/Error	0.21, 0.03		
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]	-0.67, 1.75		

**Tabelle 27:** Bindungslängen (Å) für **20** (ZiJe9).

Ru1	-O1	2.117 (5)	O4	-C3A	1.51 (5)
Ru1	-O4	2.166 (5)	O4	-C3B	1.39 (4)
Ru1	-O5	2.058 (5)	O5	-C7	1.257 (9)
Ru1	-O7	2.038 (3)	O6	-C7	1.213 (9)
Ru1	-C1	1.847 (9)	O7	-C12	1.264 (8)
Ru1	-C2	1.864 (12)	O8	-C12	1.209 (9)
Ru2	-O10	2.095 (6)	O1	-H1B	0.9800
Ru2	-O13	2.063 (5)	O1	-H1A	0.9800
Ru2	-O15	2.051 (4)	O11	-C17	1.143 (16)
Ru2	-C17	1.798 (12)	O12	-C18	1.116 (19)
Ru2	-C18	1.829 (14)	O13	-C19	1.250 (8)
Ru2	-O9	2.162 (8)	O14	-C19	1.217 (8)
F1A	-F1B	1.61 (7)	O15	-C24	1.271 (8)
F1A	-F3B	0.72 (10)	O16	-C24	1.208 (9)
F1A	-C13	1.24 (3)	O9	-H9B	0.9800
F1B	-C13	1.28 (4)	O9	-H9A	0.9800
F1B	-F3A	0.78 (7)	O10	-H10B	0.9800
F2A	-C13	1.32 (5)	O10	-H10A	0.9800
F2A	-F2B	0.64 (7)	O51	-C54B	1.34 (10)
F2B	-F3A	1.58 (8)	O51	-C51A	1.31 (4)
F2B	-C13	1.24 (6)	O51	-C54A	1.49 (3)
F3A	-C13	1.29 (4)	O51	-C51B	1.54 (6)
F3B	-C13	1.31 (4)	C3A	-C4A	1.39 (7)
F7A	-C8	1.359 (14)	C3B	-C4B	1.59 (6)
F7B	-C8	1.12 (9)	C4A	-C5A	1.38 (10)
F8A	-C8	1.27 (2)	C4B	-C5B	1.29 (7)
F8B	-C8	1.44 (5)	C5A	-C6A	1.43 (10)
F9A	-C8	1.328 (17)	C5B	-C6B	1.52 (4)
F9B	-C8	1.16 (9)	C7	-C8	1.533 (12)
F4A	-C25	1.32 (2)	C12	-C13	1.550 (11)
F4B	-C25	1.22 (12)	C3A	-H3A	0.9500
F5A	-C25	1.29 (3)	C3B	-H3B	0.9400
F5B	-C25	1.17 (5)	C4A	-H4A	0.9500
F6A	-C25	1.306 (18)	C4B	-H4B	0.9500
F6B	-C25	1.27 (8)	C5A	-H5A	0.9500
F10	-C20	1.31 (3)	C5B	-H5B	0.9500
F10B	-C20	1.23 (7)	C6A	-H6A	0.9500
F11	-C20	1.31 (2)	C6B	-H6B	0.9500
F11B	-C20	1.20 (7)	C19	-C20	1.537 (10)
F12	-C20	1.356 (19)	C24	-C25	1.526 (10)
F12B	-C20	1.07 (8)	C51A	-C52A	1.70 (6)
O2	-C1	1.141 (11)	C51B	-C52B	1.68 (9)
O3	-C2	1.145 (14)	C52A	-C53A	1.49 (6)
O4	-C6B	1.43 (3)	C53A	-C54A	1.34 (6)
O4	-C6A	1.39 (5)	C53B	-C54B	1.32 (15)

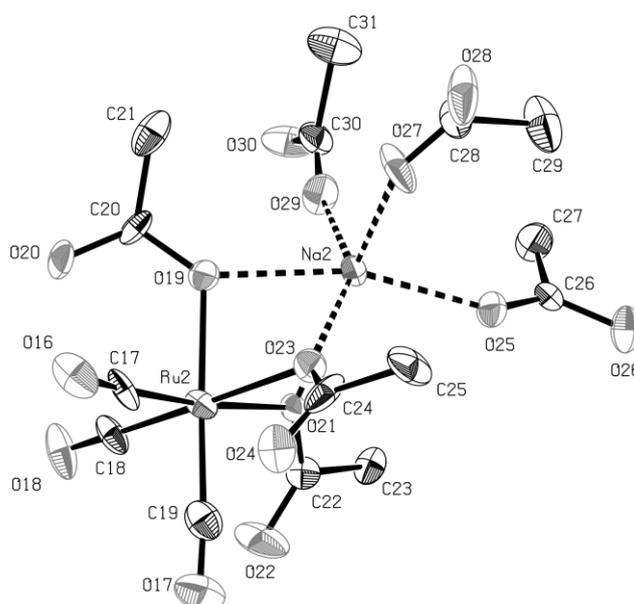
**Tabelle 28:** Bindungswinkel (°) für **20** (ZiJe9).

O1	-Ru1	-O4	83.93 (19)	Ru2	-O15	-C24	124.8 (4)
O1	-Ru1	-O5	84.03 (18)	Ru2	-O9	-H9B	109.00
O1	-Ru1	-O7	84.40 (14)	H9A	-O9	-H9B	109.00
O1	-Ru1	-C1	178.2 (3)	Ru2	-O9	-H9A	110.00
O1	-Ru1	-C2	95.1 (3)	Ru2	-O10	-H10A	109.00
O4	-Ru1	-O5	84.42 (16)	Ru2	-O10	-H10B	109.00
O4	-Ru1	-O7	85.30 (16)	H10A	-O10	-H10B	109.00
O4	-Ru1	-C1	94.3 (3)	C51B	-O51	-C54B	142 (4)
O4	-Ru1	-C2	178.9 (3)	C51A	-O51	-C54A	115 (2)
O5	-Ru1	-O7	165.25 (18)	Ru1	-C1	-O2	179.6 (10)

O5	-Ru1	-C1	96.3 (3)	Ru1	-C2	-O3	178.2 (8)
O5	-Ru1	-C2	95.1 (2)	O4	-C3A	-C4A	104 (4)
O7	-Ru1	-C1	95.0 (2)	O4	-C3B	-C4B	101 (3)
O7	-Ru1	-C2	95.0 (2)	C3A	-C4A	-C5A	115 (5)
C1	-Ru1	-C2	86.7 (4)	C3B	-C4B	-C5B	112 (4)
O9	-Ru2	-C18	91.6 (5)	C4A	-C5A	-C6A	104 (5)
O10	-Ru2	-O13	81.3 (2)	C4B	-C5B	-C6B	108 (3)
O10	-Ru2	-O15	87.98 (17)	O4	-C6A	-C5A	112 (5)
O10	-Ru2	-C17	94.5 (4)	O4	-C6B	-C5B	105 (3)
O10	-Ru2	-C18	173.3 (5)	O6	-C7	-C8	118.5 (7)
O13	-Ru2	-O15	167.97 (18)	O5	-C7	-C8	110.8 (7)
O13	-Ru2	-C17	88.7 (3)	O5	-C7	-O6	130.7 (7)
O13	-Ru2	-C18	97.2 (3)	F8B	-C8	-F9B	105 (6)
O15	-Ru2	-C17	97.5 (3)	F7A	-C8	-F8A	107.7 (15)
O15	-Ru2	-C18	92.9 (3)	F7A	-C8	-C7	110.2 (9)
C17	-Ru2	-C18	92.0 (6)	F8A	-C8	-F9A	110.4 (12)
O9	-Ru2	-O15	85.79 (18)	F7A	-C8	-F9A	100.4 (11)
O9	-Ru2	-O10	81.9 (3)	F8A	-C8	-C7	115.7 (11)
O9	-Ru2	-O13	87.41 (19)	F9A	-C8	-C7	111.4 (11)
O9	-Ru2	-C17	175.0 (4)	F7B	-C8	-C7	109 (4)
F3B	-F1A	-C13	79 (3)	F8B	-C8	-C7	105 (2)
F1B	-F1A	-F3B	120 (4)	F9B	-C8	-C7	117.2 (19)
F1B	-F1A	-C13	51 (2)	F7B	-C8	-F8B	108 (6)
F3A	-F1B	-C13	74 (4)	F7B	-C8	-F9B	112 (7)
F1A	-F1B	-F3A	120 (5)	O7	-C12	-O8	128.4 (6)
F1A	-F1B	-C13	50 (2)	O8	-C12	-C13	120.0 (7)
F2B	-F2A	-C13	69 (7)	O7	-C12	-C13	111.6 (7)
F3A	-F2B	-C13	53 (3)	F1A	-C13	-F1B	79 (3)
F2A	-F2B	-F3A	136 (8)	F1A	-C13	-F2A	112 (3)
F2A	-F2B	-C13	83 (6)	F1A	-C13	-F3A	112 (2)
F1B	-F3A	-C13	71 (4)	F1A	-C13	-F3B	32 (4)
F1B	-F3A	-F2B	112 (5)	F1A	-C13	-F2B	124 (3)
F2B	-F3A	-C13	50 (2)	F1B	-C13	-F2B	106 (3)
F1A	-F3B	-C13	69 (5)	F1B	-C13	-F3A	35 (4)
Ru1	-O4	-C3B	123.1 (17)	F1B	-C13	-F3B	106 (4)
Ru1	-O4	-C6B	122.9 (11)	F1B	-C13	-C12	112 (2)
Ru1	-O4	-C3A	124.4 (19)	F2A	-C13	-F2B	29 (3)
Ru1	-O4	-C6A	129 (3)	F2A	-C13	-F3A	106 (3)
C3B	-O4	-C6B	114 (2)	F1A	-C13	-C12	110.7 (13)
C3A	-O4	-C6A	106 (3)	F2A	-C13	-F3B	80 (5)
Ru1	-O5	-C7	126.9 (5)	F2A	-C13	-C12	107.5 (17)
Ru1	-O7	-C12	124.4 (4)	F2B	-C13	-F3A	77 (3)
Ru1	-O1	-H1B	109.00	F2B	-C13	-F3B	99 (4)
Ru1	-O1	-H1A	109.00	F2B	-C13	-C12	118 (2)
H1A	-O1	-H1B	110.00	F3A	-C13	-F3B	130 (2)
Ru2	-O13	-C19	124.7 (4)	F3A	-C13	-C12	108.8 (16)
F3B	-C13	-C12	116.3 (16)	F10B	-C20	-C19	115 (3)
F1B	-C13	-F2A	132 (2)	F11B	-C20	-C19	112 (3)
C4A	-C3A	-H3A	128.00	F12B	-C20	-C19	105 (4)
O4	-C3A	-H3A	128.00	F10	-C20	-F11	105.9 (19)
O4	-C3B	-H3B	129.00	F10	-C20	-F12	112.3 (14)
C4B	-C3B	-H3B	130.00	F10	-C20	-C19	112.0 (12)
C3A	-C4A	-H4A	123.00	F11	-C20	-F12	103.6 (14)
C5A	-C4A	-H4A	122.00	O15	-C24	-O16	128.4 (6)
C5B	-C4B	-H4B	124.00	O15	-C24	-C25	113.1 (6)
C3B	-C4B	-H4B	124.00	O16	-C24	-C25	118.5 (7)
C6A	-C5A	-H5A	127.00	F6B	-C25	-C24	108 (2)
C4A	-C5A	-H5A	129.00	F4B	-C25	-F5B	115 (6)
C6B	-C5B	-H5B	126.00	F4B	-C25	-F6B	103 (7)
C4B	-C5B	-H5B	126.00	F5B	-C25	-F6B	98 (8)
O4	-C6A	-H6A	125.00	F6A	-C25	-C24	111.7 (11)

C5A	-C6A	-H6A	124.00	F4B	-C25	-C24	114 (2)
C5B	-C6B	-H6B	127.00	F5B	-C25	-C24	117 (2)
O4	-C6B	-H6B	127.00	F4A	-C25	-F5A	104 (2)
Ru2	-C17	-O11	172.3 (11)	F4A	-C25	-F6A	109 (2)
Ru2	-C18	-O12	174.4 (16)	F4A	-C25	-C24	110.7 (10)
O13	-C19	-C20	112.4 (6)	F5A	-C25	-F6A	107.9 (17)
O13	-C19	-O14	129.3 (7)	F5A	-C25	-C24	113.3 (12)
O14	-C19	-C20	118.3 (6)	O51	-C51A	-C52A	105 (3)
F11	-C20	-C19	110.4 (10)	O51	-C51B	-C52B	72 (4)
F10B	-C20	-F11B	111 (5)	C51A	-C52A	-C53A	99 (3)
F10B	-C20	-F12B	109 (8)	C52A	-C53A	-C54A	114 (3)
F11B	-C20	-F12B	105 (7)	O51	-C54A	-C53A	107 (3)
F12	-C20	-C19	112.2 (9)	O51	-C54B	-C53B	112 (9)

## 8.8 Natrium-triacetato-O-tricarbonylruthenat(II) [Ru(CO)<sub>3</sub>(CH<sub>3</sub>COO)<sub>3</sub>]Na (21a)



**Abbildung 71:** Ortep Abbildung mit 50 % Ellipsoiden für **21a** (ZiJe5); Darstellung für 30% Wahrscheinlichkeit, nur ein Molekül gezeigt.

**Tabelle 29:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **21a** (ZiJe5).

Crystal Data			
Formula			?
Formula Weight			1209.84
Crystal System			Triclinic
Space group		P1	(No. 1)
a, b, c [Angstrom]	11.1566 (9)	12.327 (1)	12.4777 (10)
alpha, beta, gamma [deg]	66.021 (3)	63.565 (3)	77.624 (3)
V [Ang**3]			1402.8 (2)
Z			1
D(calc) [g/cm**3]			1.432

Mu(MoKa) [ /mm ]		0.639
F(000)		615
Data Collection		
Temperature (K)		173
Radiation [Angstrom]	MoKa	0.71073
Theta Min-Max [Deg]		1.8, 25.4
Dataset		-13: 13 ; -14: 14 ; -15: 15
Tot., Uniq. Data, R(int)		46980, 9401, 0.026
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]		8653
Refinement		
Nref, Npar		9401, 621
R, wR2, S		0.0479, 0.1421, 1.15
w = 1/[\s^2^(Fo^2^)+(0.0706P)^2^+3.1642P] where P=(Fo^2^+2Fc^2^)/3		
Max. and Av. Shift/Error		2.87, 0.38
Flack x		0.51(5)
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]		-1.05, 1.35

**Tabelle 30:** Bindungslängen (Å) für **21a** (ZiJe5).

Ru1	-O4	2.074 (12)	O30	-C30	1.368 (18)
Ru1	-O6	2.099 (10)	O26	-H26	0.8400
Ru1	-O8	2.071 (10)	O28	-H28	0.8400
Ru1	-C1	1.932 (17)	O30	-H30	0.8400
Ru1	-C2	1.934 (15)	O41	-C41	1.382 (11)
Ru1	-C3	1.922 (17)	O42	-C41	1.092 (18)
Ru2	-O23	2.076 (12)	O41	-H41	0.8400
Ru2	-C17	1.891 (16)	O51	-C51	1.233 (12)
Ru2	-C18	1.879 (18)	O52	-C51	1.209 (19)
Ru2	-C19	1.888 (18)	O51	-H51	0.8400
Ru2	-O19	2.066 (10)	C4	-C5	1.55 (3)
Ru2	-O21	2.094 (10)	C6	-C7	1.567 (19)
Na1	-O12	2.300 (15)	C8	-C9	1.52 (2)
Na1	-O4	2.638 (13)	C9	-C10	1.30 (2)
Na1	-O6	2.382 (13)	C11	-C12	1.48 (3)
Na1	-O8	2.436 (10)	C13	-C14	1.528 (15)
Na1	-O10	2.297 (16)	C15	-C16	1.47 (2)
Na1	-O14	2.353 (12)	C5	-H5C	0.9800
Na2	-O19	2.389 (14)	C5	-H5B	0.9800
Na2	-O21	2.408 (11)	C5	-H5A	0.9800
Na2	-O25	2.299 (13)	C7	-H7B	0.9800
Na2	-O27	2.292 (14)	C7	-H7A	0.9800
Na2	-O29	2.344 (15)	C7	-H7C	0.9800
Na2	-O23	2.597 (13)	C9	-H9B	0.9900
O1	-C2	1.113 (19)	C9	-H9A	0.9900
O2	-C1	1.11 (2)	C10	-H10C	0.9700
O3	-C3	1.14 (2)	C10	-H10A	0.9800
O4	-C4	1.239 (19)	C10	-H10B	0.9800
O5	-C4	1.23 (2)	C12	-H12C	0.9800
O6	-C6	1.230 (18)	C12	-H12B	0.9800
O7	-C6	1.25 (2)	C12	-H12A	0.9800
O8	-C8	1.295 (15)	C14	-H14B	0.9800
O9	-C8	1.21 (2)	C14	-H14C	0.9800
O10	-C11	1.27 (2)	C14	-H14A	0.9800
O11	-C11	1.30 (2)	C16	-H16B	0.9800
O12	-C13	1.427 (19)	C16	-H16C	0.9800
O13	-C13	1.329 (17)	C16	-H16A	0.9800

O14	-C15	1.24 (2)	C20	-C21	1.496 (19)
O15	-C15	1.362 (19)	C22	-C23	1.50 (2)
O11	-H11	0.8400	C24	-C25	1.53 (3)
O13	-H13	0.8400	C26	-C27	1.52 (2)
O15	-H15	0.8400	C28	-C29	1.530 (17)
O16	-C17	1.16 (2)	C30	-C31	1.51 (2)
O17	-C19	1.15 (2)	C21	-H21C	0.9800
O18	-C18	1.13 (2)	C21	-H21A	0.9800
O19	-C20	1.308 (18)	C21	-H21B	0.9800
O20	-C20	1.27 (2)	C23	-H23C	0.9800
O21	-C22	1.259 (16)	C23	-H23B	0.9800
O22	-C22	1.24 (2)	C23	-H23A	0.9800
O23	-C24	1.363 (19)	C25	-H25B	0.9800
O24	-C24	1.25 (2)	C25	-H25A	0.9800
O25	-C26	1.188 (18)	C25	-H25C	0.9800
O26	-C26	1.297 (18)	C27	-H27A	0.9800
O27	-C28	1.194 (16)	C27	-H27B	0.9800
O28	-C28	1.525 (19)	C27	-H27C	0.9800
O29	-C30	1.12 (2)	C29	-H29A	0.9800
C29	-H29C	0.9800	C43	-H43B	0.9800
C29	-H29B	0.9800	C43	-H43A	0.9800
C31	-H31A	0.9800	C51	-C52	1.45 (2)
C31	-H31B	0.9800	C52	-C53	1.332 (15)
C31	-H31C	0.9800	C52	-H52A	0.9900
C41	-C42	1.395 (18)	C52	-H52B	0.9900
C42	-C43	1.373 (11)	C53	-H53A	0.9800
C42	-H42B	0.9900	C53	-H53B	0.9800
C42	-H42A	0.9900	C53	-H53C	0.9800
C43	-H43C	0.9800			

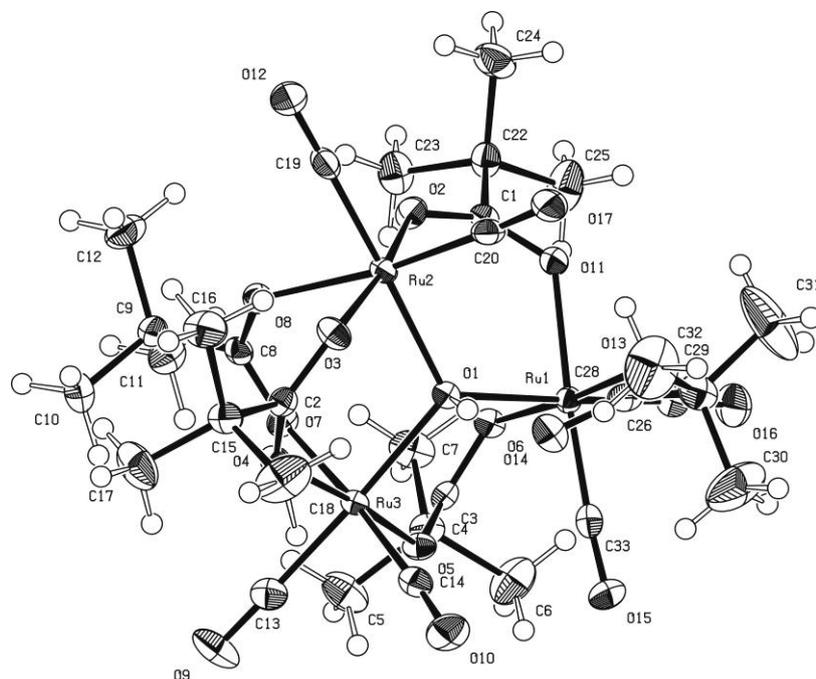
Tabelle 31: Bindungswinkel (°) für 21a (ZiJe5).

O4	-Ru1	-O6	80.7 (4)	O25	-Na2	-O27	93.8 (5)
O4	-Ru1	-O8	81.6 (4)	O25	-Na2	-O29	97.7 (5)
O4	-Ru1	-C1	94.8 (6)	O27	-Na2	-O29	104.5 (5)
O4	-Ru1	-C2	94.8 (6)	O19	-Na2	-O21	69.1 (4)
O4	-Ru1	-C3	171.6 (6)	Ru1	-O4	-C4	121.9 (10)
O6	-Ru1	-O8	81.4 (4)	Ru1	-O4	-Na1	88.0 (4)
O6	-Ru1	-C1	92.6 (5)	Na1	-O4	-C4	149.5 (11)
O6	-Ru1	-C2	173.6 (7)	Na1	-O6	-C6	144.9 (10)
O6	-Ru1	-C3	92.8 (6)	Ru1	-O6	-Na1	94.6 (4)
O8	-Ru1	-C1	173.4 (5)	Ru1	-O6	-C6	120.4 (10)
O8	-Ru1	-C2	93.4 (6)	Na1	-O8	-C8	142.8 (10)
O8	-Ru1	-C3	92.1 (6)	Ru1	-O8	-Na1	93.8 (3)
C1	-Ru1	-C2	92.4 (7)	Ru1	-O8	-C8	123.0 (10)
C1	-Ru1	-C3	90.9 (7)	Na1	-O10	-C11	157.2 (12)
C2	-Ru1	-C3	91.2 (7)	Na1	-O12	-C13	128.0 (8)
O19	-Ru2	-O23	78.8 (4)	Na1	-O14	-C15	135.0 (10)
O19	-Ru2	-C17	93.1 (6)	C11	-O11	-H11	110.00
O19	-Ru2	-C18	97.3 (6)	C13	-O13	-H13	109.00
O19	-Ru2	-C19	175.5 (7)	C15	-O15	-H15	109.00
O21	-Ru2	-O23	79.9 (4)	Ru2	-O19	-Na2	95.5 (4)
O21	-Ru2	-C17	173.6 (5)	Na2	-O19	-C20	138.2 (10)
O21	-Ru2	-C18	92.1 (6)	Ru2	-O19	-C20	124.7 (10)
O21	-Ru2	-C19	99.9 (6)	Na2	-O21	-C22	143.9 (10)
O23	-Ru2	-C17	95.7 (6)	Ru2	-O21	-Na2	94.2 (4)
O23	-Ru2	-C18	171.5 (6)	Ru2	-O21	-C22	121.4 (10)
O23	-Ru2	-C19	97.2 (7)	Na2	-O23	-C24	149.9 (12)
C17	-Ru2	-C18	92.1 (7)	Ru2	-O23	-Na2	89.3 (4)
C17	-Ru2	-C19	85.2 (8)	Ru2	-O23	-C24	120.7 (12)

C18	-Ru2	-C19	87.0 (8)	Na2	-O25	-C26	144.4 (10)
O19	-Ru2	-O21	81.6 (4)	Na2	-O27	-C28	139.0 (10)
O12	-Na1	-O14	94.8 (5)	Na2	-O29	-C30	158.0 (13)
O4	-Na1	-O6	64.9 (4)	C26	-O26	-H26	109.00
O4	-Na1	-O8	64.4 (4)	C28	-O28	-H28	109.00
O4	-Na1	-O10	152.2 (5)	C30	-O30	-H30	109.00
O4	-Na1	-O12	90.3 (5)	C41	-O41	-H41	109.00
O4	-Na1	-O14	105.1 (4)	C51	-O51	-H51	109.00
O6	-Na1	-O8	68.7 (4)	Ru1	-C1	-O2	178.4 (15)
O6	-Na1	-O10	88.2 (5)	Ru1	-C2	-O1	175.4 (15)
O6	-Na1	-O12	100.2 (5)	Ru1	-C3	-O3	177.4 (16)
O6	-Na1	-O14	161.8 (4)	O4	-C4	-O5	126.1 (15)
O8	-Na1	-O10	100.5 (5)	O5	-C4	-C5	122.1 (15)
O8	-Na1	-O12	154.7 (5)	O4	-C4	-C5	111.5 (14)
O8	-Na1	-O14	93.4 (4)	O7	-C6	-C7	120.3 (13)
O10	-Na1	-O12	101.9 (5)	O6	-C6	-O7	123.4 (13)
O10	-Na1	-O14	98.7 (5)	O6	-C6	-C7	116.0 (13)
O19	-Na2	-O23	63.5 (4)	O8	-C8	-C9	119.0 (13)
O19	-Na2	-O25	162.7 (4)	O9	-C8	-C9	120.9 (13)
O19	-Na2	-O27	99.9 (5)	O8	-C8	-O9	120.1 (15)
O19	-Na2	-O29	89.1 (5)	C8	-C9	-C10	128.1 (17)
O21	-Na2	-O23	64.5 (4)	O10	-C11	-O11	120.7 (14)
O21	-Na2	-O25	94.0 (4)	O11	-C11	-C12	120.1 (16)
O21	-Na2	-O27	153.0 (5)	O10	-C11	-C12	119.0 (17)
O21	-Na2	-O29	100.0 (5)	O12	-C13	-O13	107.1 (11)
O23	-Na2	-O25	106.7 (4)	O12	-C13	-C14	127.7 (10)
O23	-Na2	-O27	88.5 (5)	O13	-C13	-C14	117.7 (12)
O23	-Na2	-O29	151.6 (5)	O14	-C15	-O15	116.2 (13)
O14	-C15	-C16	128.9 (14)	O25	-C26	-O26	127.7 (14)
O15	-C15	-C16	114.6 (14)	O26	-C26	-C27	112.0 (13)
C4	-C5	-H5A	109.00	O28	-C28	-C29	113.4 (11)
H5A	-C5	-H5B	110.00	O27	-C28	-C29	124.9 (10)
C4	-C5	-H5C	109.00	O27	-C28	-O28	108.6 (12)
C4	-C5	-H5B	109.00	O30	-C30	-C31	107.4 (12)
H5A	-C5	-H5C	110.00	O29	-C30	-O30	125.4 (14)
H5B	-C5	-H5C	109.00	O29	-C30	-C31	127.2 (16)
C6	-C7	-H7C	109.00	C20	-C21	-H21B	109.00
C6	-C7	-H7B	109.00	C20	-C21	-H21A	110.00
H7B	-C7	-H7C	109.00	H21A	-C21	-H21C	110.00
C6	-C7	-H7A	110.00	H21B	-C21	-H21C	109.00
H7A	-C7	-H7B	109.00	C20	-C21	-H21C	109.00
H7A	-C7	-H7C	110.00	H21A	-C21	-H21B	109.00
H9A	-C9	-H9B	106.00	C22	-C23	-H23C	109.00
C10	-C9	-H9A	105.00	C22	-C23	-H23A	109.00
C8	-C9	-H9B	105.00	C22	-C23	-H23B	109.00
C8	-C9	-H9A	105.00	H23B	-C23	-H23C	110.00
C10	-C9	-H9B	105.00	H23A	-C23	-H23B	109.00
H10B	-C10	-H10C	110.00	H23A	-C23	-H23C	109.00
H10A	-C10	-H10B	109.00	C24	-C25	-H25B	110.00
C9	-C10	-H10A	109.00	C24	-C25	-H25C	110.00
C9	-C10	-H10C	110.00	H25A	-C25	-H25C	109.00
H10A	-C10	-H10C	110.00	H25B	-C25	-H25C	109.00
C9	-C10	-H10B	109.00	H25A	-C25	-H25B	109.00
C11	-C12	-H12A	110.00	C24	-C25	-H25A	109.00
H12A	-C12	-H12C	109.00	C26	-C27	-H27C	109.00
H12B	-C12	-H12C	109.00	H27A	-C27	-H27B	110.00
H12A	-C12	-H12B	109.00	H27A	-C27	-H27C	110.00
C11	-C12	-H12B	110.00	H27B	-C27	-H27C	109.00
C11	-C12	-H12C	110.00	C26	-C27	-H27A	109.00
C13	-C14	-H14C	110.00	C26	-C27	-H27B	109.00
C13	-C14	-H14A	109.00	C28	-C29	-H29A	109.00

H14A	-C14	-H14B	109.00	H29A	-C29	-H29B	109.00
H14A	-C14	-H14C	109.00	H29A	-C29	-H29C	109.00
H14B	-C14	-H14C	109.00	H29B	-C29	-H29C	110.00
C13	-C14	-H14B	110.00	C28	-C29	-H29C	110.00
H16A	-C16	-H16C	110.00	C28	-C29	-H29B	109.00
H16B	-C16	-H16C	110.00	C30	-C31	-H31C	109.00
C15	-C16	-H16C	109.00	C30	-C31	-H31A	110.00
H16A	-C16	-H16B	109.00	C30	-C31	-H31B	109.00
C15	-C16	-H16A	109.00	H31B	-C31	-H31C	109.00
C15	-C16	-H16B	109.00	H31A	-C31	-H31B	109.00
Ru2	-C17	-O16	175.9(15)	H31A	-C31	-H31C	109.00
Ru2	-C18	-O18	176.2(16)	O41	-C41	-O42	110.9(12)
Ru2	-C19	-O17	174.1(18)	O41	-C41	-C42	110.0(10)
O20	-C20	-C21	122.7(13)	O42	-C41	-C42	139.0(9)
O19	-C20	-C21	116.0(14)	C41	-C42	-C43	107.8(9)
O19	-C20	-O20	120.4(12)	C41	-C42	-H42B	110.00
O22	-C22	-C23	119.7(12)	C43	-C42	-H42A	110.00
O21	-C22	-C23	115.8(13)	C43	-C42	-H42B	110.00
O21	-C22	-O22	124.6(15)	H42A	-C42	-H42B	109.00
O23	-C24	-O24	121.3(16)	C41	-C42	-H42A	110.00
O24	-C24	-C25	122.0(14)	C42	-C43	-H43B	109.00
O23	-C24	-C25	115.9(17)	C42	-C43	-H43C	109.00
O25	-C26	-C27	120.1(14)	C42	-C43	-H43A	109.00
H43A	-C43	-H43C	109.00	C53	-C52	-H52A	108.00
H43B	-C43	-H43C	109.00	C53	-C52	-H52B	108.00
H43A	-C43	-H43B	109.00	H52A	-C52	-H52B	107.00
O51	-C51	-O52	111.9(13)	C52	-C53	-H53A	109.00
O52	-C51	-C52	132.0(9)	C52	-C53	-H53B	109.00
O51	-C51	-C52	116.0(12)	C52	-C53	-H53C	109.00
C51	-C52	-C53	117.7(11)	H53A	-C53	-H53B	110.00
C51	-C52	-H52A	108.00	H53A	-C53	-H53C	109.00
C51	-C52	-H52B	108.00	H53B	-C53	-H53C	109.00

**8.9 Hexacarbonyl- $\mu_3$ -Hydroxotetra(trimethylacetato)- $O, O'$ -  
trimethylacetato- $O$ -triruthenium(II) [Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>6</sub>((CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>CCOO)<sub>5</sub>(OH)]  
(23)**



**Abbildung 72:** Ortep Abbildung mit 50 % Ellipsoiden für **23** (ZIRA 6275-123).

**Tabelle 32:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **23** (ZIRA 6275-123).

Crystal Data	
Formula	C <sub>31</sub> H <sub>46</sub> O <sub>17</sub> Ru <sub>3</sub>
Formula Weight	993.89
Crystal System	Monoclinic
Space group	P2 <sub>1</sub> /c (No. 14)
a, b, c [Angstrom]	20.3039 (6) 11.3972 (3) 17.9031 (5)
alpha, beta, gamma [deg]	90 100.5334 (11) 90
V [Ang**3]	4073.1 (2)
Z	4
D(calc) [g/cm**3]	1.621
Mu(MoKa) [ /mm ]	1.164
F(000)	2000
Crystal Size [mm]	0.13 x 0.30 x 0.33
Data Collection	
Temperature (K)	123
Radiation [Angstrom]	MoKa 0.71073
Theta Min-Max [Deg]	2.1, 25.4
Dataset	-24: 24 ; -13: 13 ; -21: 21
Tot., Uniq. Data, R(int)	86365, 7474, 0.024
Observed data [I > 0.0 sigma(I)]	7129
Refinement	
Nref, Npar	7474, 475
R, wR2, S	0.0152, 0.0374, 1.07
w = 1/[\s^2^(Fo^2)+(0.0134P)^2+3.2718P] where P=(Fo^2+2Fc^2)/3	
Max. and Av. Shift/Error	0.00, 0.00

Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ång <sup>3</sup> ]	-0.44, 0.42
---	-------------

**Tabelle 33:** Bindungslängen (Å) für **23** (ZIRA 6275-123).

Ru1 -O1	2.1361 (10)	C28 -C29	1.535 (2)
Ru1 -O6	2.0768 (11)	C29 -C31	1.499 (4)
Ru1 -O11	2.1253 (11)	C29 -C32	1.538 (4)
Ru1 -O13	2.0805 (12)	C29 -C30	1.513 (4)
Ru1 -C26	1.8729 (17)	O1 -H1	0.84
Ru1 -C33	1.8563 (16)	C5 -H51	0.98
Ru2 -O1	2.1288 (10)	C5 -H52	0.98
Ru2 -O2	2.0527 (12)	C5 -H53	0.98
Ru2 -O3	2.0687 (12)	C6 -H61	0.98
Ru2 -O8	2.1049 (11)	C6 -H62	0.98
Ru2 -C19	1.8721 (17)	C6 -H63	0.98
Ru2 -C20	1.8629 (16)	C7 -H71	0.98
Ru3 -O1	2.1077 (11)	C7 -H72	0.98
Ru3 -O4	2.0689 (12)	C7 -H73	0.98
Ru3 -O5	2.0818 (11)	C10 -H101	0.98
Ru3 -O7	2.1003 (11)	C10 -H102	0.98
Ru3 -C13	1.8772 (18)	C10 -H103	0.98
Ru3 -C14	1.8753 (17)	C11 -H111	0.98
O2 -C1	1.266 (2)	C11 -H112	0.98
O3 -C2	1.2622 (19)	C11 -H113	0.98
O4 -C2	1.2621 (19)	C12 -H121	0.98
O5 -C3	1.2660 (19)	C12 -H122	0.98
O6 -C3	1.2677 (19)	C12 -H123	0.98
O7 -C8	1.2676 (19)	C16 -H161	0.98
O8 -C8	1.2536 (19)	C16 -H162	0.98
O9 -C13	1.135 (2)	C16 -H163	0.98
O10 -C14	1.139 (2)	C17 -H171	0.98
O11 -C1	1.256 (2)	C17 -H172	0.98
O12 -C19	1.137 (2)	C17 -H173	0.98
O13 -C28	1.286 (2)	C18 -H181	0.98
O14 -C28	1.249 (2)	C18 -H182	0.98
O15 -C33	1.140 (2)	C18 -H183	0.98
O16 -C26	1.135 (2)	C23 -H231	0.98
O17 -C20	1.142 (2)	C23 -H232	0.98
C1 -C22	1.536 (2)	C23 -H233	0.98
C2 -C15	1.529 (2)	C24 -H241	0.98
C3 -C4	1.526 (2)	C24 -H242	0.98
C4 -C5	1.530 (3)	C24 -H243	0.98
C4 -C6	1.533 (3)	C25 -H251	0.98
C4 -C7	1.526 (3)	C25 -H252	0.98
C8 -C9	1.530 (2)	C25 -H253	0.98
C9 -C11	1.531 (3)	C30 -H301	0.98
C9 -C12	1.533 (3)	C30 -H302	0.98
C9 -C10	1.535 (3)	C30 -H303	0.98
C15 -C17	1.527 (3)	C31 -H311	0.98
C15 -C18	1.536 (3)	C31 -H312	0.98
C15 -C16	1.521 (3)	C31 -H313	0.98
C22 -C24	1.537 (3)	C32 -H321	0.98
C22 -C25	1.527 (3)	C32 -H322	0.98
C22 -C23	1.532 (3)	C32 -H323	0.98

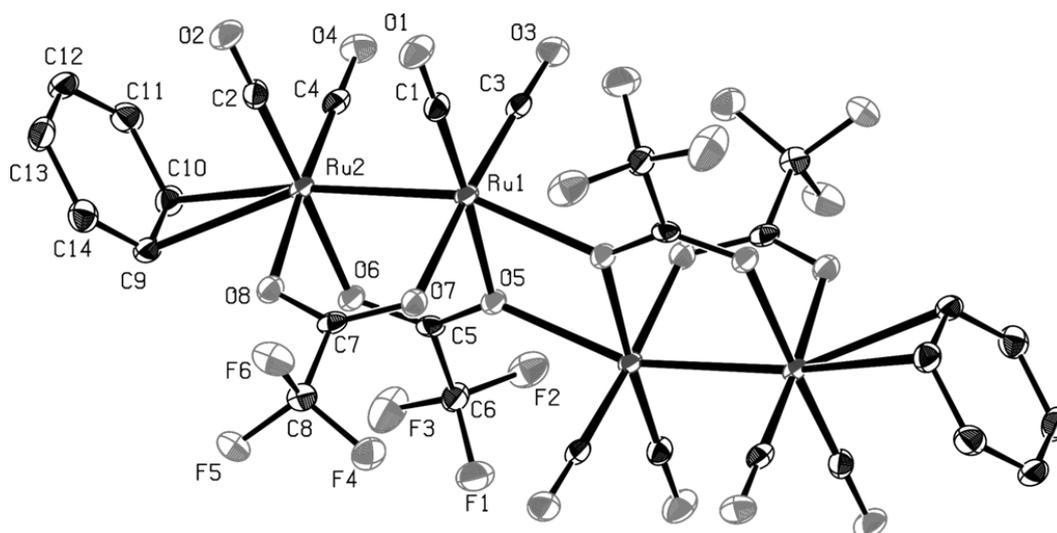
**Tabelle 34:** Bindungswinkel (°) für **23** (ZIRA 6275-123).

O1 -Ru1 -O6	88.67 (4)	Ru2 -O8 -C8	130.35 (11)
O1 -Ru1 -O11	90.42 (4)	Ru1 -O11 -C1	129.88 (10)
O1 -Ru1 -O13	91.26 (4)	Ru1 -O13 -C28	120.14 (10)

O1	-Ru1	-C26	177.43 (6)	O2	-C1	-C22	114.65 (14)
O1	-Ru1	-C33	93.94 (6)	O2	-C1	-O11	125.43 (15)
O6	-Ru1	-O11	85.38 (4)	O11	-C1	-C22	119.85 (14)
O6	-Ru1	-O13	175.91 (4)	O3	-C2	-O4	127.81 (15)
O6	-Ru1	-C26	89.17 (6)	O3	-C2	-C15	116.71 (14)
O6	-Ru1	-C33	94.79 (6)	O4	-C2	-C15	115.45 (14)
O11	-Ru1	-O13	90.53 (4)	O6	-C3	-C4	117.54 (14)
O11	-Ru1	-C26	88.03 (6)	O5	-C3	-C4	116.88 (14)
O11	-Ru1	-C33	175.64 (6)	O5	-C3	-O6	125.36 (15)
O13	-Ru1	-C26	90.80 (6)	C3	-C4	-C5	110.65 (14)
O13	-Ru1	-C33	89.30 (6)	C3	-C4	-C6	105.86 (15)
C26	-Ru1	-C33	87.62 (7)	C3	-C4	-C7	110.22 (14)
O1	-Ru2	-O2	93.59 (4)	C5	-C4	-C6	109.56 (16)
O1	-Ru2	-O3	87.51 (4)	C5	-C4	-C7	110.27 (15)
O1	-Ru2	-O8	96.01 (4)	C6	-C4	-C7	110.20 (16)
O1	-Ru2	-C19	177.74 (6)	O7	-C8	-C9	116.90 (14)
O1	-Ru2	-C20	91.26 (6)	O7	-C8	-O8	125.38 (15)
O2	-Ru2	-O3	170.14 (5)	O8	-C8	-C9	117.62 (14)
O2	-Ru2	-O8	82.56 (5)	C8	-C9	-C10	105.10 (14)
O2	-Ru2	-C19	88.45 (7)	C8	-C9	-C11	110.37 (14)
O2	-Ru2	-C20	97.53 (6)	C11	-C9	-C12	110.43 (15)
O3	-Ru2	-O8	87.58 (5)	C10	-C9	-C12	110.24 (15)
O3	-Ru2	-C19	90.32 (6)	C8	-C9	-C12	110.75 (14)
O3	-Ru2	-C20	92.24 (6)	C10	-C9	-C11	109.84 (14)
O8	-Ru2	-C19	83.26 (6)	Ru3	-C13	-O9	178.86 (17)
O8	-Ru2	-C20	172.71 (6)	Ru3	-C14	-O10	176.09 (15)
C19	-Ru2	-C20	89.46 (7)	C2	-C15	-C16	110.95 (15)
O1	-Ru3	-O4	91.54 (4)	C2	-C15	-C17	109.71 (15)
O1	-Ru3	-O5	93.55 (4)	C2	-C15	-C18	105.45 (15)
O1	-Ru3	-O7	89.03 (4)	C17	-C15	-C18	109.85 (18)
O1	-Ru3	-C13	177.21 (6)	C16	-C15	-C17	110.77 (15)
O1	-Ru3	-C14	94.76 (6)	C16	-C15	-C18	109.97 (17)
O4	-Ru3	-O5	172.77 (4)	Ru2	-C19	-O12	178.55 (16)
O4	-Ru3	-O7	92.42 (5)	Ru2	-C20	-O17	176.54 (15)
O4	-Ru3	-C13	87.42 (6)	C1	-C22	-C23	108.99 (14)
O4	-Ru3	-C14	88.93 (6)	C1	-C22	-C24	107.42 (14)
O5	-Ru3	-O7	82.54 (4)	C24	-C22	-C25	110.38 (16)
O5	-Ru3	-C13	87.26 (6)	C23	-C22	-C25	109.97 (15)
O5	-Ru3	-C14	95.76 (6)	C1	-C22	-C25	110.64 (14)
O7	-Ru3	-C13	88.43 (6)	C23	-C22	-C24	109.40 (15)
O7	-Ru3	-C14	175.94 (6)	Ru1	-C26	-O16	176.66 (16)
C13	-Ru3	-C14	87.80 (8)	O13	-C28	-O14	124.13 (15)
Ru1	-O1	-Ru2	121.54 (5)	O13	-C28	-C29	116.94 (15)
Ru1	-O1	-Ru3	115.85 (5)	O14	-C28	-C29	118.90 (15)
Ru2	-O1	-Ru3	114.37 (5)	C30	-C29	-C31	113.4 (2)
Ru2	-O2	-C1	127.76 (11)	C30	-C29	-C32	107.2 (2)
Ru2	-O3	-C2	124.76 (11)	C31	-C29	-C32	109.1 (2)
Ru3	-O4	-C2	135.03 (10)	C28	-C29	-C32	108.67 (18)
Ru3	-O5	-C3	124.98 (10)	C28	-C29	-C30	106.23 (16)
Ru1	-O6	-C3	121.16 (10)	C28	-C29	-C31	112.10 (17)
Ru3	-O7	-C8	125.10 (10)	Ru1	-C33	-O15	176.17 (14)
Ru1	-O1	-H1	100.00	C15	-C17	-H173	109.00
Ru2	-O1	-H1	100.00	H171	-C17	-H172	109.00
Ru3	-O1	-H1	100.00	H171	-C17	-H173	109.00
C4	-C5	-H51	109.00	H172	-C17	-H173	109.00
C4	-C5	-H52	109.00	C15	-C18	-H181	110.00
C4	-C5	-H53	109.00	C15	-C18	-H182	110.00
H51	-C5	-H52	109.00	C15	-C18	-H183	109.00
H51	-C5	-H53	110.00	H181	-C18	-H182	109.00
H52	-C5	-H53	109.00	H181	-C18	-H183	109.00
C4	-C6	-H61	109.00	H182	-C18	-H183	109.00

C4	-C6	-H62	109.00	C22	-C23	-H231	109.00
C4	-C6	-H63	109.00	C22	-C23	-H232	109.00
H61	-C6	-H62	109.00	C22	-C23	-H233	109.00
H61	-C6	-H63	109.00	H231	-C23	-H232	109.00
H62	-C6	-H63	109.00	H231	-C23	-H233	109.00
C4	-C7	-H71	109.00	H232	-C23	-H233	110.00
C4	-C7	-H72	110.00	C22	-C24	-H241	109.00
C4	-C7	-H73	109.00	C22	-C24	-H242	109.00
H71	-C7	-H72	109.00	C22	-C24	-H243	109.00
H71	-C7	-H73	110.00	H241	-C24	-H242	110.00
H72	-C7	-H73	109.00	H241	-C24	-H243	109.00
C9	-C10	-H101	109.00	H242	-C24	-H243	109.00
C9	-C10	-H102	109.00	C22	-C25	-H251	109.00
C9	-C10	-H103	110.00	C22	-C25	-H252	109.00
H101	-C10	-H102	110.00	C22	-C25	-H253	109.00
H101	-C10	-H103	109.00	H251	-C25	-H252	109.00
H102	-C10	-H103	109.00	H251	-C25	-H253	109.00
C9	-C11	-H111	109.00	H252	-C25	-H253	109.00
C9	-C11	-H112	110.00	C29	-C30	-H301	109.00
C9	-C11	-H113	109.00	C29	-C30	-H302	109.00
H111	-C11	-H112	109.00	C29	-C30	-H303	110.00
H111	-C11	-H113	109.00	H301	-C30	-H302	110.00
H112	-C11	-H113	109.00	H301	-C30	-H303	109.00
C9	-C12	-H121	109.00	H302	-C30	-H303	109.00
C9	-C12	-H122	109.00	C29	-C31	-H311	109.00
C9	-C12	-H123	109.00	C29	-C31	-H312	110.00
H121	-C12	-H122	109.00	C29	-C31	-H313	109.00
H121	-C12	-H123	109.00	H311	-C31	-H312	110.00
H122	-C12	-H123	109.00	H311	-C31	-H313	109.00
C15	-C16	-H161	109.00	H312	-C31	-H313	109.00
C15	-C16	-H162	109.00	C29	-C32	-H321	109.00
C15	-C16	-H163	109.00	C29	-C32	-H322	109.00
H161	-C16	-H162	109.00	C29	-C32	-H323	109.00
H161	-C16	-H163	109.00	H321	-C32	-H322	109.00
H162	-C16	-H163	110.00	H321	-C32	-H323	110.00
C15	-C17	-H171	109.00	H322	-C32	-H323	109.00
C15	-C17	-H172	109.00				

**8.10 Dibenzoloktacybonyltetra(trifluoracetato)-O-O`-tetraruthenium(I)**  
**[Ru<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>(CF<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>(C<sub>6</sub>D<sub>6</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub> (**24**)**



**Abbildung 74:** Ortep Abbildung mit 50 % Ellipsoiden für **24** (ZiJe12).

**Tabelle 35:** Kristalldaten und Strukturverfeinerung für **24** (ZiJe12).

Crystal Data			
Formula		C28	H12 F12 O16 Ru4
Formula Weight			1236.66
Crystal System			Triclinic
Space group		P-1	(No. 2)
a, b, c [Angstrom]	8.1426 (7)	9.5752 (8)	11.3383 (10)
alpha, beta, gamma [deg]	89.541 (4)	86.470 (4)	87.428 (4)
V [Ang**3]			881.44 (13)
Z			1
D(calc) [g/cm**3]			2.330
Mu(MoKa) [ /mm ]			1.818
F(000)			592
Crystal Size [mm]		0.00 x	0.00 x 0.00
Data Collection			
Temperature (K)			173
Radiation [Angstrom]		MoKa	0.71073
Theta Min-Max [Deg]			1.8, 25.4
Dataset		-9: 9 ; -11: 11 ; -13: 13	
Tot., Uniq. Data, R(int)		21016, 3237, 0.027	
Observed data [I > 2.0 sigma(I)]			3024
Refinement			
Nref, Npar			3237, 271
R, wR2, S		0.0169, 0.0437, 1.07	
w = 1/[\s^2^ (Fo^2^)+(0.0189P)^2^+0.9348P] where P=(Fo^2^+2Fc^2^)/3			
Max. and Av. Shift/Error			0.00, 0.00
Min. and Max. Resd. Dens. [e/Ang^3]			-0.55, 0.39

**Tabelle 36:** Bindungslängen (Å) für **24** (ZiJe12).

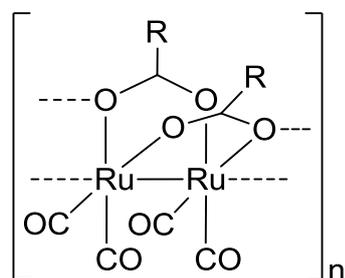
Ru1	-Ru2	2.6593 (3)	O3	-C3	1.144 (3)
Ru1	-O5	2.1822 (15)	O4	-C4	1.143 (3)
Ru1	-O7	2.1218 (15)	O5	-C5	1.265 (3)
Ru1	-C1	1.841 (2)	O6	-C5	1.241 (3)
Ru1	-C3	1.866 (2)	O7	-C7	1.250 (3)
Ru1	-O5_a	2.3159 (15)	O8	-C7	1.254 (3)
Ru2	-O6	2.1491 (15)	C5	-C6	1.545 (3)
Ru2	-O8	2.1655 (16)	C7	-C8	1.547 (3)
Ru2	-C2	1.849 (2)	C9	-C10	1.396 (3)
Ru2	-C4	1.859 (2)	C9	-C14	1.408 (3)
Ru2	-C9	2.571 (2)	C10	-C11	1.408 (3)
Ru2	-C10	2.724 (3)	C11	-C12	1.380 (3)
F1	-C6	1.328 (3)	C12	-C13	1.394 (4)
F2	-C6	1.346 (3)	C13	-C14	1.387 (3)
F3	-C6	1.335 (3)	C9	-H9	0.9500
F4	-C8	1.331 (3)	C10	-H10	0.9500
F5	-C8	1.338 (3)	C11	-H11	0.9500
F6	-C8	1.340 (3)	C12	-H12	0.9500
O1	-C1	1.152 (3)	C13	-H13	0.9500
O2	-C2	1.154 (3)	C14	-H14	0.9500

**Tabelle 37:** Bindungswinkel (°) für **24** (ZiJe12).

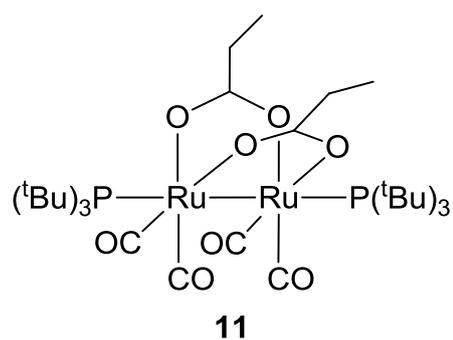
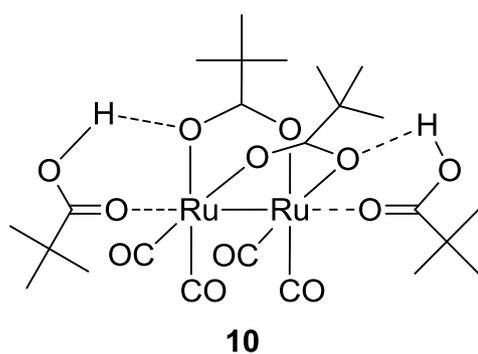
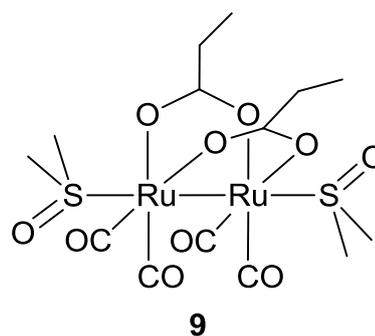
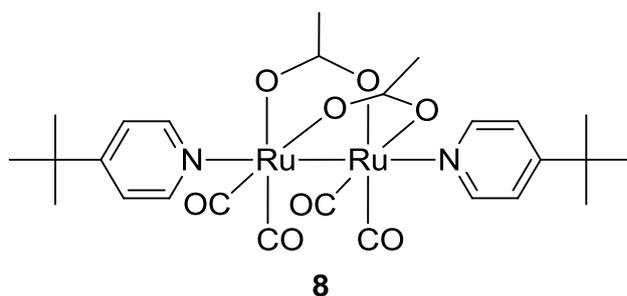
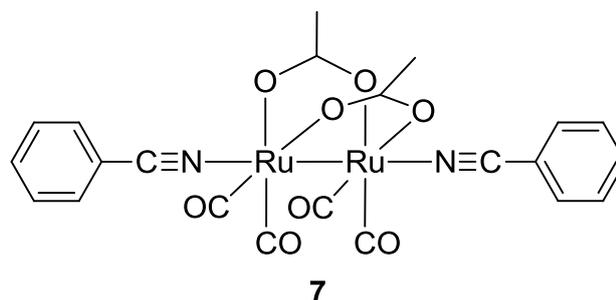
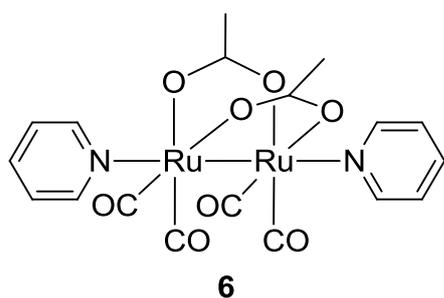
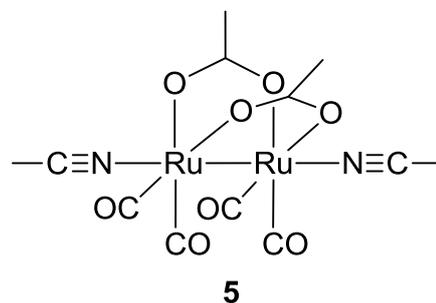
Ru2	-Ru1	-O5	86.22 (4)	Ru1	-C3	-O3	178.3 (2)
Ru2	-Ru1	-O7	85.28 (4)	Ru2	-C4	-O4	179.0 (2)
Ru2	-Ru1	-C1	90.93 (7)	O5	-C5	-O6	127.3 (2)
Ru2	-Ru1	-C3	97.14 (7)	O5	-C5	-C6	116.39 (18)
Ru2	-Ru1	-O5_a	158.91 (4)	O6	-C5	-C6	116.3 (2)
O5	-Ru1	-O7_a	83.60 (6)	F1	-C6	-F2	107.74 (18)
O5	-Ru1	-C1	176.84 (8)	F1	-C6	-F3	107.97 (17)
O5	-Ru1	-C3	93.59 (8)	F1	-C6	-C5	111.59 (19)
O5	-Ru1	-O5_a	75.72 (5)	F2	-C6	-F3	107.62 (19)
O7	-Ru1	-C1	94.82 (8)	F2	-C6	-C5	109.89 (16)
O7	-Ru1	-C3	176.18 (8)	F3	-C6	-C5	111.86 (18)
O5_a	-Ru1	-O7	82.02 (6)	O7	-C7	-O8	129.2 (2)
C1	-Ru1	-C3	88.11 (9)	O7	-C7	-C8	115.47 (19)
O5_a	-Ru1	-C1	106.82 (8)	O8	-C7	-C8	115.28 (17)
O5_a	-Ru1	-C3	94.80 (8)	F4	-C8	-F5	107.43 (17)
Ru1	-Ru2	-O6	82.69 (4)	F4	-C8	-F6	107.85 (19)
Ru1	-Ru2	-O8	83.87 (4)	F4	-C8	-C7	112.48 (17)
Ru1	-Ru2	-C2	98.70 (7)	F5	-C8	-F6	107.55 (16)
Ru1	-Ru2	-C4	92.49 (7)	F5	-C8	-C7	112.23 (19)
Ru1	-Ru2	-C9	156.00 (5)	F6	-C8	-C7	109.11 (17)
Ru1	-Ru2	-C10	158.57 (5)	Ru2	-C9	-C10	80.85 (14)
O6	-Ru2	-O8	85.35 (6)	Ru2	-C9	-C14	106.34 (16)
O6	-Ru2	-C2	178.46 (8)	C10	-C9	-C14	119.8 (2)
O6	-Ru2	-C4	93.45 (8)	Ru2	-C10	-C9	68.76 (13)
O6	-Ru2	-C9	82.63 (7)	Ru2	-C10	-C11	112.52 (17)
O6	-Ru2	-C10	79.23 (6)	C9	-C10	-C11	119.9 (2)
O8	-Ru2	-C2	94.13 (8)	C10	-C11	-C12	119.6 (2)
O8	-Ru2	-C4	176.27 (8)	C11	-C12	-C13	120.8 (2)
O8	-Ru2	-C9	76.12 (7)	C12	-C13	-C14	120.1 (2)
O8	-Ru2	-C10	105.90 (7)	C9	-C14	-C13	119.8 (2)
C2	-Ru2	-C4	87.16 (10)	Ru2	-C9	-H9	83.00
C2	-Ru2	-C9	95.85 (8)	C10	-C9	-H9	120.00
C2	-Ru2	-C10	99.53 (9)	C14	-C9	-H9	120.00
C4	-Ru2	-C9	107.25 (9)	Ru2	-C10	-H10	89.00
C4	-Ru2	-C10	77.30 (9)	C9	-C10	-H10	120.00

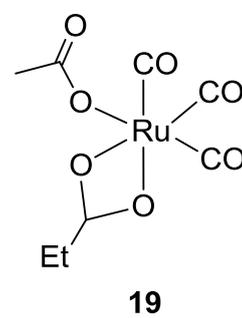
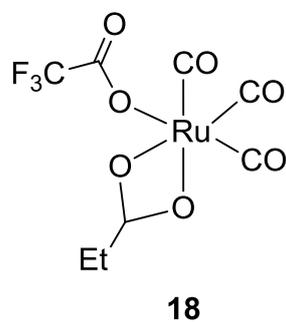
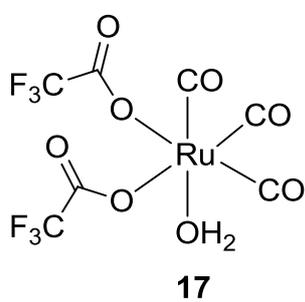
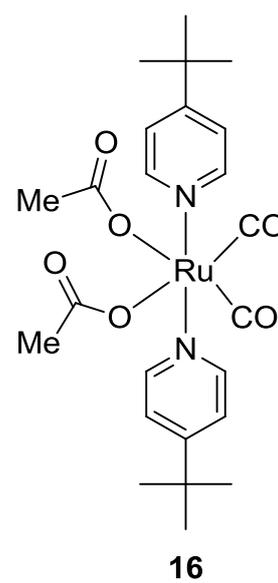
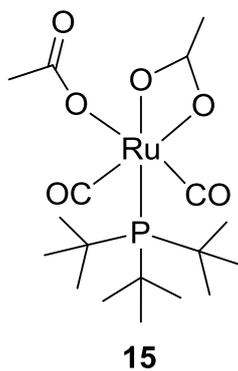
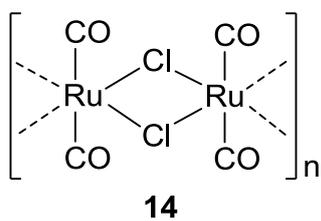
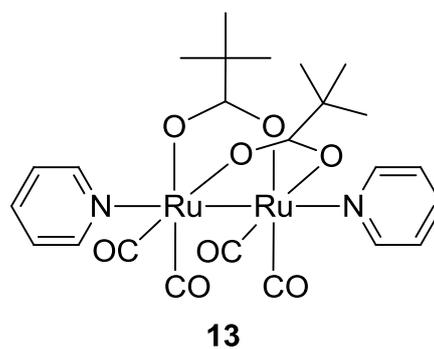
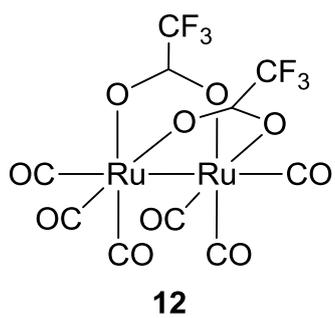
C9	-Ru2	-C10	30.39 (8)	C11	-C10	-H10	120.00
Ru1	-O5	-C5	118.60 (13)	C10	-C11	-H11	120.00
Ru1	-O5	-Ru1_a	104.28 (6)	C12	-C11	-H11	120.00
Ru1_a	-O5	-C5	135.41 (14)	C11	-C12	-H12	120.00
Ru2	-O6	-C5	124.89 (15)	C13	-C12	-H12	120.00
Ru1	-O7	-C7	120.89 (14)	C12	-C13	-H13	120.00
Ru2	-O8	-C7	120.21 (13)	C14	-C13	-H13	120.00
Ru1	-C1	-O1	178.70 (19)	C9	-C14	-H14	120.00
Ru2	-C2	-O2	178.7 (2)	C13	-C14	-H14	120.00

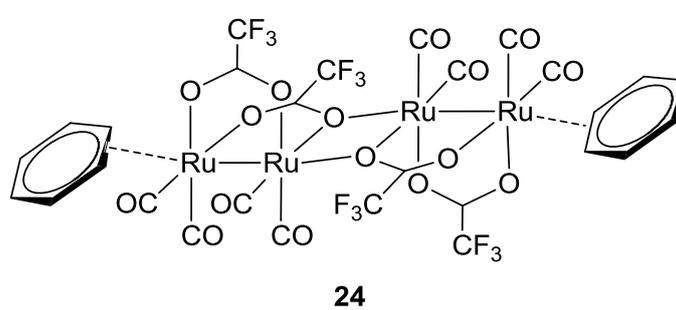
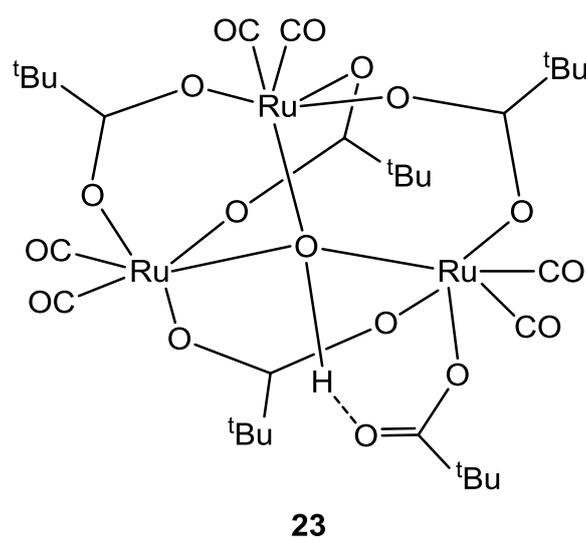
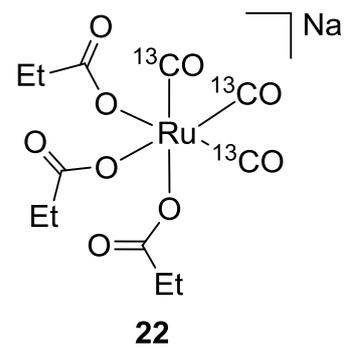
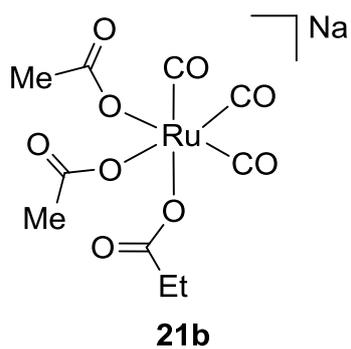
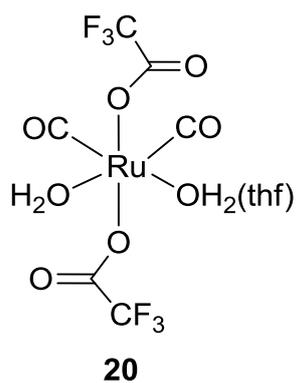
## 9 Register der Komplexverbindungen



R = CH<sub>3</sub> (1)  
 CH<sub>3</sub>CH<sub>2</sub> (2)  
 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub> (3)  
 CH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub> (4)







## 10 Literaturverzeichnis

- [1] B. Gnauck, P. Fründt, *Einstieg in die Kunststoffchemie*, 3. Auflage, Hanser, München Wien, **1991**.
- [2] www.plasticseurope.org (22.03.2012).
- [3] R. L. Adelman, *J. Org. Chem.* **1949**, *14*, 1057-1077.
- [4] J. Schmidt, W. Hafner, R. Jira, *Angew. Chem.* **1962**, *74*, 93-128.
- [5] J. McKeon, *Tetrahedron* **1972**, *28*, 233-238.
- [6] DE1127888.
- [7] EP0069058 B1.
- [8] a) EP0376075 B1 b) EP0574725 B1.
- [9] US3755387 A.
- [10] A. Sabel, J. Smidt, R. Jira, H. Prigge, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 2939-2950.
- [11] EP0351603 B1.
- [12] a) EP0513331. b) EP0497340 B1.
- [13] a) C. Bilgrien, S. Davis, R. S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 3786-3787  
b) US4943644.
- [14] A. Spencer, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 1570.
- [15] G. R. Crooks, B. F. G. Johnson, J. Lewis, I. G. Williams, G. Gamlen, *J. Chem. Soc. A* **1969**, 2761.
- [16] H. Schumann, J. Opitz, J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.* **1977**, *128*, 253.
- [17] G. Süss-Fink, G. Herrmann, P. Morys, J. Ellermann, A. Veit, *Journal of Organometallic Chemistry* **1985**, *284*, 263-273.
- [18] M. Spohn, T. Vogt, J. Strähle, *Z. Naturforsch.* **1986**, *41b*, 1373.
- [19] M. A. Petrukhina, Y. Sevryugina, K. W. Andreini, *J. Cluster Sci.* **2004**, *15*, 451-467.
- [20] M. Rotem, I. Goldberg, U. Shmueli, Y. Shvo, *J. Organomet. Chem.* **1986**, *314*, 185-212.
- [21] S. A. Fouda, B. C. Y. Hui, G. L. Rempel, *Inorg. Chem.* **1978**, *17*, 3213-3220.
- [22] C. M. Kepert, G. B. Deacon, L. Spiccia, G. D. Fallon, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2867-2873.
- [23] G. Fachinetti, T. Funaioli, L. Lecci, F. Marchetti, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 7217-7224.

- [24] A. Salvini, P. Frediani, C. Giannelli, L. Rosi, *J. Organomet. Chem.* **2005**, 690, 371-382.
- [25] A. Inatomi, M. Abe, Y. Hisaeda, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 32, 4830-4836.
- [26] A. Salvini, P. Frediani, F. Piacenti, *J. Mol. Catal. A.* **2000**, 159, 185-195.
- [27] P. Frediani, M. Bianchi, A. Salvini, R. Guarducci, L. C. Carluccio, F. Piacenti, *J. Organomet. Chem.* **1995**, 498, 187-197.
- [28] J. Jenck, P. Kalck, E. Pinelli, M. Siani, A. Thorez, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1988**, 1428.
- [29] T. Werle, G. Maas, *Adv. Synth. Catal.* **2001**, 343, 37.
- [30] M. Rotem, Y. Shvo, *Organometallics* **1983**, 2, 1689-1691.
- [31] M. Rotem, Y. Shvo, I. Goldberg, U. Shmueli, *Organometallics* **1984**, 3, 1758-1759.
- [32] B. Deschenaux, B. Donnio, G. Rheinwald, F. Stauffer, G. Süss-Fink, J. Velker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 4351.
- [33] S. Frein, M. Auzias, A. Sondenecker, L. Vieille-Petit, B. Guintchin, N. Maringa, G. Süss-Fink, J. Barbera, R. Deschenaux, *Chem. Mater.* **2008**, 20, 1340.
- [34] K.-B. Shiu, H.-C. Lee, G.-H. Lee, Y. Wang, *Organometallics* **2002**, 21, 4013.
- [35] M. Auzias, B. Therrien, G. Süss-Fink, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, 359, 3412-3416.
- [36] F. Schmitt, M. Auzias, P. Stepnicka, Y. Sei, K. Yamaguchi, G. Süss-Fink, B. Therrien, L. Juillerat-Jeanneret, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2009**, 14, 693.
- [37] K. Nakamoto, *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, Wiley, **1997**.
- [38] G. B. Deacon, R. Phillips, *Coord. Chem. Rev.* **1980**, 227.
- [39] H. J. Hagemeyer, D. C. Hull, JR., *Industrial and Engineering Chemistry* **1949**, 2920-2924.
- [40] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, 7512.
- [41] SMART Software Users Guide, Version 5.1 Bruker Analytical X-Ray Systems, Inc, Madison, WI, **1999**.
- [42] SAINT Software Users Guide, Version 7.0 Bruker Analytical X-Ray Systems, Inc, Madison, WI, **1999**.
- [43] G. M. Sheldrick, SADABS, Version 2.03 Bruker Analytical X-Ray Systems, Inc, Madison, WI, **2000**.
- [44] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1999**, 32, WinGX, 2837-2838.

- [45] G. M. Sheldrick, SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution, Göttingen, **1997**.
- [46] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, SIR92, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, 27, 435-436.
- [47] A. L. Spek, PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, Netherlands, **2008**.
- [48] K. Brandenburg, DIAMOND, *Crystal and Molecular Structure Visualization*, Bonn, **2005**.
- [49] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, et al. *Gaussian03 Rev. C.02*; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, **2004**.
- [50] a) S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200-1211 b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B.* **1988**, 37, 785-789 c) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648-5652.
- [51] a) W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 2257-2261  
b) M.M. Francl, W.J. Pietro, W.J. Hehre, J.S. Binkley, M.S. Gordon, D.J. DeFrees and J.A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1982**, 77, 3654-3665.
- [52] M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, R.M. Pitzer, *J. Phys. Chem.* **1993**, 97, 5852-5859.