

Synthese, Charakterisierung und  
Elektronentransfereigenschaften  
von Rutheniumkomplexen mit  
hoch ungesättigten C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Liganden

Von der Fakultät Chemie der Universität Stuttgart  
zur Erlangung der Würde eines  
Doktors der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
genehmigte Abhandlung

vorgelegt von  
**Stephan Oliver Hartmann**  
aus Waiblingen

Hauptberichter:

Priv.-Doz. Dr. R. Winter

Mitberichter:

Prof. Dr. G. Becker

Tag der mündlichen Prüfung:

23. Mai 2003

Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart  
2002

## Vorwort

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juli 2000 bis Dezember 2002 am Institut für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart angefertigt.

Mein Dank gilt zunächst *Herrn Priv.-Doz. Dr. Rainer Winter* für die Themenstellung, seine vielfältigen Anregungen und für sein großes wissenschaftliches Interesse an der Thematik dieser Arbeit.

Ferner möchte ich

*Frau Dr. B. Schwederski, Herrn B. Sarkar und Herrn Dr. M. Wanner* für die Aufnahme zahlreicher ESR-Spektren,

*Frau K. Török* für die Aufnahme der NMR-Spektren,

*Herrn Dr. M. Niemeyer und Herrn Dr. I. Hartenbach* für die röntgenographische Datensammlung sowie *Herrn Dr. I. Hartenbach und Herrn Dipl.-Chem. M. Weber* für die Kristallstrukturberechnungen,

*Frau B. Förtsch* für die Elementaranalysen,

allen *Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Arbeitskreises von Prof. Dr. W. Kaim* für ihre fortwährende Hilfsbereitschaft und ausgesprochen kollegiale Zusammenarbeit

meinen Dank aussprechen.

Schließlich geht ein ganz besonderer Dank an meine (ehemaligen) Kollegen *Herrn Dr. M. Glöckle* und *Herrn Dipl.-Chem. A. Dogan* für die angenehme und oft unterhaltsame Arbeitsatmosphäre.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Vorwort</b>	<b>9</b>
<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>11</b>
<b>Kapitel 1 Einleitung</b>	<b>13</b>
<b>Kapitel 2 Abfangreaktionen des Butatrienylidenintermediats</b>	<b>19</b>
2.1 <i>Einleitung</i>	19
2.2 <i>Synthese und Charakterisierung</i>	22
2.3 <i>Spektroskopische Eigenschaften</i>	24
2.4 <i>Elektrochemische Untersuchungen</i>	42
2.5 <i>Spektroelektrochemische Untersuchungen</i>	49
2.6 <i>Säurekatalysierte 1,3-Wasserstoffverschiebung</i>	57
2.7 <i>Zusammenfassung</i>	58
<b>Kapitel 3 Der erste Selenoallenylidenkomplex</b>	<b>61</b>
3.1 <i>Einleitung</i>	61
3.2 <i>Synthese und Charakterisierung</i>	63
3.3 <i>Spektroskopische Eigenschaften</i>	65
3.4 <i>Elektrochemische Untersuchungen</i>	68
3.5 <i>Spektroelektrochemische Untersuchungen</i>	71
3.6 <i>Zusammenfassung</i>	80
<b>Kapitel 4 Allenylidenkomplexe mit sekundären Redoxzentren</b>	<b>81</b>
4.1 <i>Einleitung</i>	81
4.2 <i>1-Ferrocenyl-1-phenylprop-2-yn-1-ol als Vorstufe</i>	82
4.3 <i>Synthese und Charakterisierung</i>	85
4.4 <i>Spektroskopische Eigenschaften</i>	88
4.5 <i>Elektrochemische Untersuchungen</i>	99
4.6 <i>Spektroelektrochemische Untersuchungen</i>	105
4.7 <i>Die BH-Schwingung als Indikator der Elektronendichte         am Metallatom</i>	133
4.8 <i>Zusammenfassung</i>	134

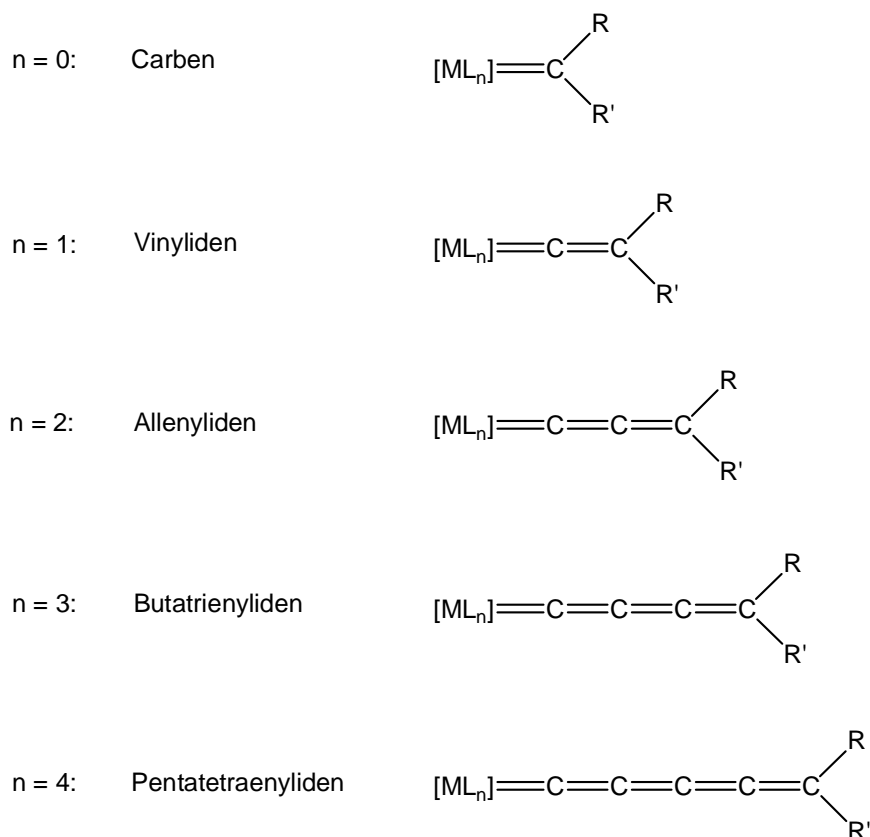
---

<b>Kapitel 5 Gemischte Valenz in Bis(allynyliden)komplexen</b>	<b>137</b>
5.1 <i>Einleitung</i>	137
5.2 <i>Synthese und Charakterisierung</i>	140
5.3 <i>Spektroskopische Eigenschaften</i>	141
5.4 <i>Elektrochemische Untersuchungen</i>	142
5.5 <i>Spektroelektrochemische Untersuchungen</i>	144
5.6 <i>Zusammenfassung</i>	153
<b>Kapitel 6 Experimenteller Teil</b>	<b>155</b>
6.1 <i>Geräte und physikalische Meßtechnik</i>	155
6.2 <i>Lösungsmittel und Arbeitstechniken</i>	157
6.3 <i>Arbeitsvorschriften</i>	159
6.4 <i>Kristallographische Arbeiten</i>	185
<b>Kapitel 7 Zusammenfassung</b>	<b>207</b>
<b>Chapter 8 Summary</b>	<b>213</b>
<b>Anhang A Literaturverzeichnis</b>	<b>219</b>
<b>Anhang B Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>231</b>
<b>Anhang C Veröffentlichungen</b>	<b>235</b>
<b>Anhang D Lebenslauf</b>	<b>237</b>

## Kapitel 1 Einleitung

Elektronenübertragungen sind sowohl in technischen Katalyseprozessen,<sup>1</sup> als auch in biologischen Prozessen<sup>2</sup> von essentieller Bedeutung. So sind beispielsweise katalytische Oxidationen organischer Substrate durch Enzyme untrennbar mit Elektronentransferschritten verknüpft.<sup>3</sup> Dabei wird die Reaktivität der Übergangsmetallkomplexe entscheidend vom Oxidationszustand der Liganden und des Zentralmetalls selbst geprägt.<sup>4,5</sup> Daraus gewonnene Erkenntnisse lassen sich unter anderem für Elektronentransfer induzierte oder gar katalysierte Substitutionsreaktionen<sup>6</sup> oder Isomerisierungen<sup>7</sup> nutzen. Wenn der Wechsel des Oxidationszustandes einen Wechsel der Moleküleigenschaften und -funktionen bewirkt,<sup>8,9</sup> ist eine wichtige Grundvoraussetzung für den Einsatz als elektronisch schaltbare Moleküle erfüllt.<sup>10</sup> Diese Einheiten kommen als Bausteine miniaturisierter Bauteile auf dem Gebiet der Nanotechnologie oder bei der Entwicklung molekularer Computer in Betracht.<sup>11</sup> Insbesondere kann Elektronentransfer auf molekularer Ebene in technischer Hinsicht den Einstieg in eine neue Dimension hochintegrierter, miniaturisierter Schaltsysteme darstellen. Es ist daher nicht verwunderlich, daß elektronentransferaktive Verbindungen als Modell- und Testsysteme für inter- und intramolekulare Elektronentransferprozesse sowie zur theoretischen Beschreibung des Elektronentransfers bei chemischen und biologischen Vorgängen in den letzten Jahren mehr und mehr ins Zentrum des Interesses gerückt sind.

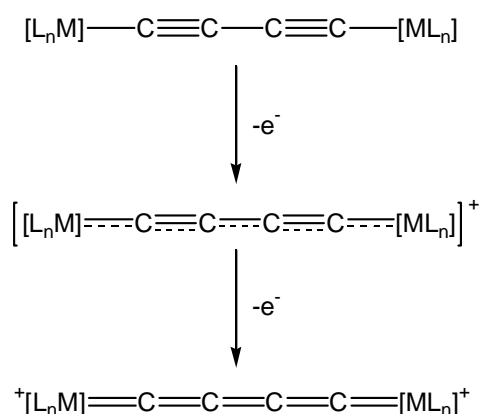
Unter Kumulenylydenkomplexen versteht man Koordinationsverbindungen mit länger-kettigen, hoch ungesättigten Kohlenwasserstoffliganden. Diese bestehen ihrerseits aus  $sp$ - und einem  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatom am Kettenende und sind terminal an ein oder zwei Übergangsmetallatome gebunden. Die hier diskutierten Kumulenylydenkomplexe verfügen über ein ausgedehntes System kumulierter Doppelbindungen, welches sich vom Metallatom bis zum endständigen  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatom erstreckt. Schema 1 gibt eine Übersicht über diejenigen Vertreter, für die mindestens ein Derivat eindeutig charakterisiert werden konnte. Woher stammt das Interesse an derartigen Systemen? Eine Triebfeder ist die Faszination, derart hoch ungesättigte Kohlenwasserstoffe durch Koordination an ein geeignetes Übergangsmetall koordinativ stabilisieren zu können. Grundkörper der freien Liganden ( $R = R' = H$ ) kommen im interstellaren Raum nachweislich vor.<sup>12-15</sup> Terrestrisch sind sie nur in Matrizen,<sup>16-18</sup> Molekularstrahlen<sup>17</sup> sowie unter massenspektrometrischen Bedingungen in der Gasphase darstellbar.<sup>19</sup>

**Schema 1: Übersicht über verschiedene Typen einkerniger Kumulenylydenkomplexe.**


Von größtem Interesse sind die Eigenschaften der Liganden selbst. Mit einem  $\sigma$ -HOMO und tieferliegenden, besetzten  $\pi$ -Orbitalen sowie unbesetzten  $\pi^*$ -Orbitalen sind sie grundsätzlich mit dem Carbonylliganden vergleichbar.<sup>20</sup> Quantenmechanische Rechnungen auf verschiedenen Niveaus sprechen dafür, daß der  $\pi$ -Rückbindung mindestens eine ebenso große Bedeutung wie der  $\sigma$ -Hinbindung zukommt.<sup>20-24</sup> Die Überlappung der besetzten p-Orbitale des Liganden mit ebenfalls besetzten d-Orbitalen des Metallatoms ist dagegen von antibindender Natur.<sup>24</sup> In jüngerer Zeit rückten neben der bloßen Synthese mehr und mehr die Eigenschaften und potentiellen Anwendungen derartiger Systeme ins Zentrum des Interesses. Dazu trug vor allem die Tatsache bei, daß einige Vinyliden- oder Allenylidenkomplexe des Rutheniums,<sup>25-36</sup> ebenso wie ihre Alkylidenanaloga,<sup>30-54</sup> Vorstufen zu hochaktiven Katalysatoren für die ringschließende Metathese (RCM), die ringöffnende Polymerisation (ROMP) und die gekreuzte Olefinmetathese (CM) sind. Zudem erwähnenswert ist die hohe Befähigung dieser Liganden zur Ladungs- und Spindelokalisation zwischen den von ihnen verbrückten Metallzentren.<sup>55</sup> Dies wird

bei Zweikernkomplexen des Eisens,<sup>56</sup> Mangans,<sup>57</sup> Rheniums<sup>58-62</sup> und Rutheniums,<sup>63,64</sup> in denen die Metallatome von einem unsubstituierten C<sub>4</sub>-Liganden verknüpft sind, besonders deutlich. Die Bindungssequenz entlang der M-C<sub>4</sub>-M-Kette hängt dabei oftmals vom Oxidationszustand ab.

**Schema 2: Abhängigkeit der Bindungssequenz vom Oxidationszustand in C<sub>4</sub>-verbrückten Zweikernkomplexen.**

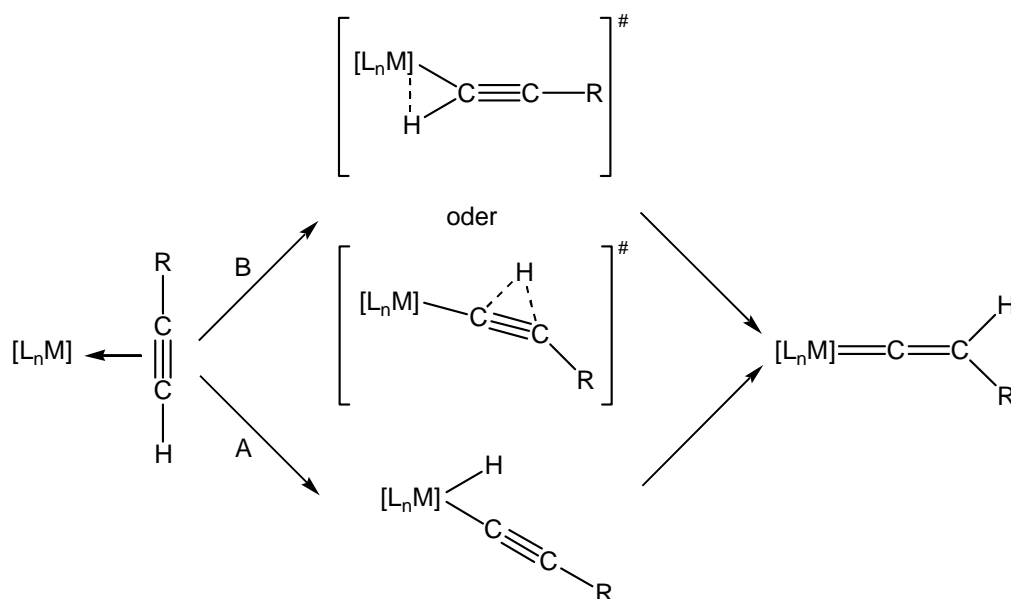


Während der C<sub>4</sub>-Ligand in den neutralen Komplexen jeweils in der Butadiindiyldform vorliegt, sind die zweifach oxidierten Spezies häufig in der Butatrienylydenform zu beschreiben (Schema 2). Da vollständig konjugierte oligo-indiyilverbrückte Zwei- oder Mehrkernkomplexe als Grundsysteme molekularer Drähte oder miniaturisierter elektronischer Bauteile diskutiert werden,<sup>65</sup> kommt diesem Gesichtspunkt besondere Relevanz zu.<sup>56,60,63,64,66-71</sup> Ebenfalls von Bedeutung ist das den Kumulenylydenkomplexen inwohnende Synthesepotential. Die ungesättigten Liganden sind sowohl gegenüber Elektrophilen wie Nukleophilen reaktiv. Im Gegensatz zu rein organischen Kumulenen<sup>72</sup> verlaufen die Additionsreaktionen mit meist ausgezeichneter Regioselektivität. Daran hat die koordinierende Metalleinheit aufgrund ihrer elektronischen und sterischen Einflüsse entscheidenden Anteil. Als Beispiele sind hier die Bildung ungesättigter, metallgebundener Heterocyclen aus stufenweise verlaufenden, intra- oder intermolekularen nukleophilen Additionen oder Cycloadditionen an neutrale oder kationische Vinyliden-<sup>73-80</sup> und Allenylidenkomplexe<sup>22,81-86</sup> zu erwähnen.

Ein einfacher und häufig angewendeter Zugangsweg zu Kumulenylydenkomplexen beruht auf der metallinduzierten Tautomerisierung von 1-Alkinen. Hierzu eignen sich vor

allen koordinativ ungesättigte und dennoch elektronenreiche Komplexe von Übergangsmetallen der Gruppen 8 und 9 des Periodensystems der Elemente. Primär entstehen dabei  $\pi$ -Komplexe mit einem side-on koordinierten Alkinliganden. Wie aus Schema 3 hervorgeht, gibt es ausgehend von diesen mehrere mechanistische Alternativen.<sup>87,88</sup>

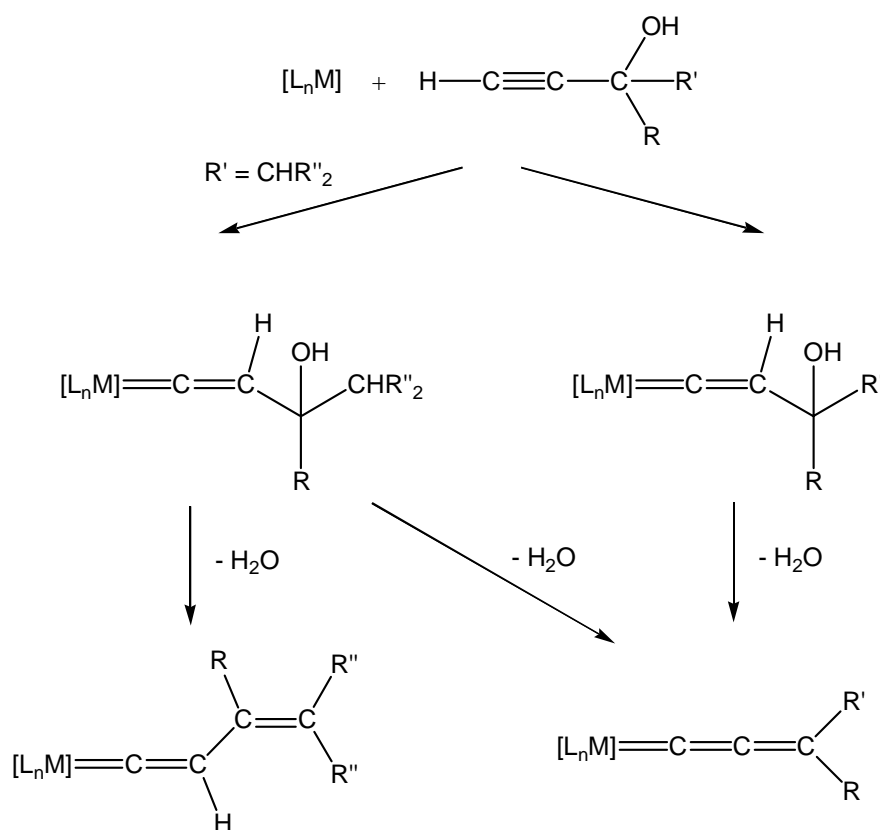
**Schema 3: Aktivierung von 1-Alkinen an Übergangsmetallkomplexen.**



Weg A führt über die oxidative Addition des Alkins zu einem Alkynylhydridkomplex. Da sich dabei die Oxidationsstufe des Metallions um zwei Einheiten erhöht, setzt dieser Reaktionsschritt eine besonders elektronenreiche Metalleinheit voraus. Die anschließende Übertragung des Hydridliganden vom Metallatom auf das  $\beta$ -ständige Kohlenstoffatom<sup>89-102</sup> kann intra- oder intermolekular ablaufen.<sup>103</sup> Im intermolekularen Fall ist der Hydridligand azide, so daß in Gegenwart einer Base Deprotonierung am Metallatom und nachfolgende Reprotonierung am basischen  $\beta$ -Kohlenstoffatom des Alkynylliganden eintritt.<sup>93,104</sup> Alternativ kann die Tautomerisierung nach Weg B auch als konzertierte 1,2-Wasserstoffverschiebung über einen unsymmetrischen Übergangszustand mit oder ohne Wechselwirkung des wandernden Protons mit dem Metallatom erfolgen, ohne daß ein weiteres isolierbares Intermediat zu beobachten ist.<sup>87,105-108</sup> Trialkylsilyl-,<sup>99,107,109-111</sup> Phenyl- oder Methylsubstituenten<sup>112</sup> und  $\sigma$ -gebundene Metallkomplexe<sup>106,113-115</sup> können sich in derartigen Reaktionen wie ein Wasserstoffatom ver-

halten. Welcher Reaktionsweg jeweils beschrieben wird, hängt von den elektronischen Eigenschaften des Übergangsmetallatoms und der weiteren Liganden sowie den Substituenten am Alkin ab.<sup>99,104,107,109-111</sup> Daher ist die Alkin-zu-Vinyliden-Isomerisierung auch durch Elektronentransfer initiiert.<sup>116,117</sup> Beim Einsatz propargylierter Alkohole werden die resultierenden hydroxysubstituierten Vinylidenkomplexe meist rasch zu Alkenylvinyliden- oder Allenylidenkomplexen dehydratisiert. Bisweilen können diese jedoch als Intermediate nachgewiesen werden.<sup>101,102,118-121</sup> Der Verlauf der Dehydratisierung hängt hauptsächlich davon ab, ob an einem der  $\delta$ -ständigen Kohlenstoffatome ein Proton verfügbar ist (Schema 4).

**Schema 4: Aktivierung propargylierter Alkohole an Übergangsmetallkomplexen.**



Diese von *Selegue* 1982 erstmals beschriebene Reaktion ist mittlerweile als Standardmethode zur Synthese von Allenyliden- oder Alkenylvinylidenkomplexen fest etabliert.<sup>122</sup> Erst dieser einfache Zugangsweg ermöglichte die Synthese einer Vielzahl neuer

---

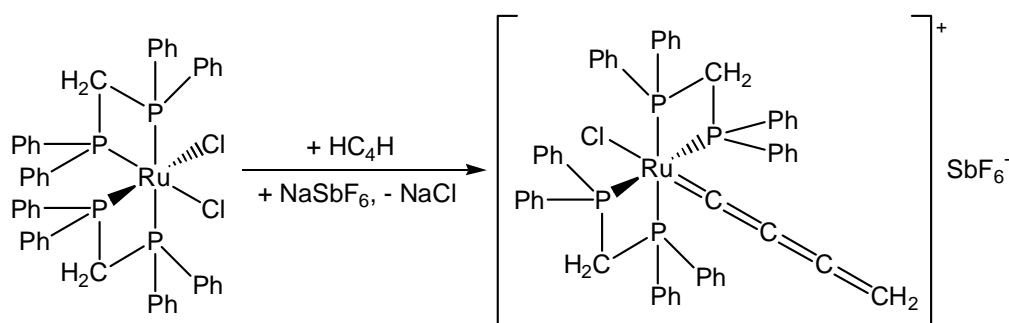
Allenylidenkomplexe sowie umfangreiche Studien zu ihren Eigenschaften und ihrer Reaktivität, die vor allem während der letzten Dekade durchgeführt wurden. Die Entwicklungen sind in mehreren Übersichtsartikeln bestens dokumentiert.<sup>123-127</sup> Hinsichtlich neuerer Ergebnisse sei an dieser Stelle lediglich auf die angegebene Literatur verwiesen.<sup>80,120,128-131</sup>

## Kapitel 7 Zusammenfassung

Kumulenyldenkomplexe sind Koordinationsverbindungen mit längerkettigen, hoch ungesättigten  $C_n$ -Liganden. Sie erlangten in den letzten Jahren zunehmende Bedeutung. Dabei rückten über die präparativen Herausforderungen hinaus ihre Eigenschaften und sich daraus möglicherweise ergebende Anwendungen zunehmend ins Zentrum des Interesses. Neben der Verwendung als Katalysatorvorstufen für die ring-schließende Metathese, die ringöffnende Polymerisation oder die gekreuzte Olefinmetathese ist besonders das große Potential der Allenyldenkomplexe zur Ladungs- und Spindelokalisation über das ungesättigte System hinweg hervorzuheben.

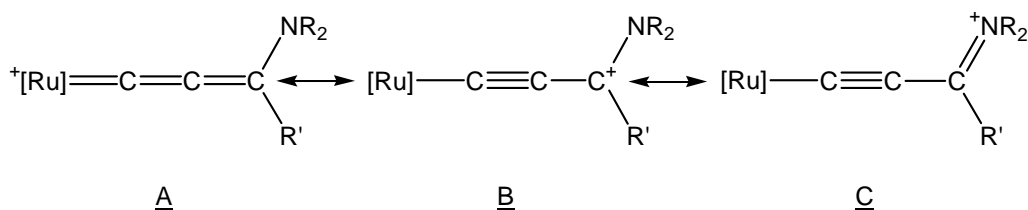
Im Rahmen dieser Arbeit wurden neue Allenyldenkomplexe des Rutheniums dargestellt und ihre Elektronentransfereigenschaften mittels spektroskopischer, elektrochemischer und spektroelektrochemischer Methoden untersucht. Schwerpunkte dieser Arbeit sind zum einen die in Kapitel 2 vorgestellten, aminosubstituierten Allenyldenkomplexe  $trans\text{-}[\text{Cl}(\text{dppm})_2\text{Ru}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{NR}_2)(\text{R}')]^+$ , die über eine Reaktionssequenz aus der Addition allylsubstituierter, tertiärer Amine und anschließender Cope-Umlagerung der primär gebildeten Ammoniobuteninylnylkomplexe oder über die regioselektive Addition sekundärer Amine dargestellt wurden.

**Schema 25: Bildung des Butatrienyldenintermediats.**



Um selbst redoxaktive Substituenten an den hoch ungesättigten Liganden anzuknüpfen, wurden entsprechende heterozyklische Amine eingesetzt. Durch die Bindung an die Kumulenyldenliganden und ihren partiellen Iminiumcharakter, wie er in der Resonanzform  $\underline{\text{C}}$  (Schema 26) zum Ausdruck kommt, werden die Oxidationspotentiale der ursprünglichen Heterozyklen außerhalb des zugänglichen Potentialbereichs verschoben. Dies erlaubt aber im Gegenzug ihre Reduktion bei wesentlich anodischeren Potentialen.

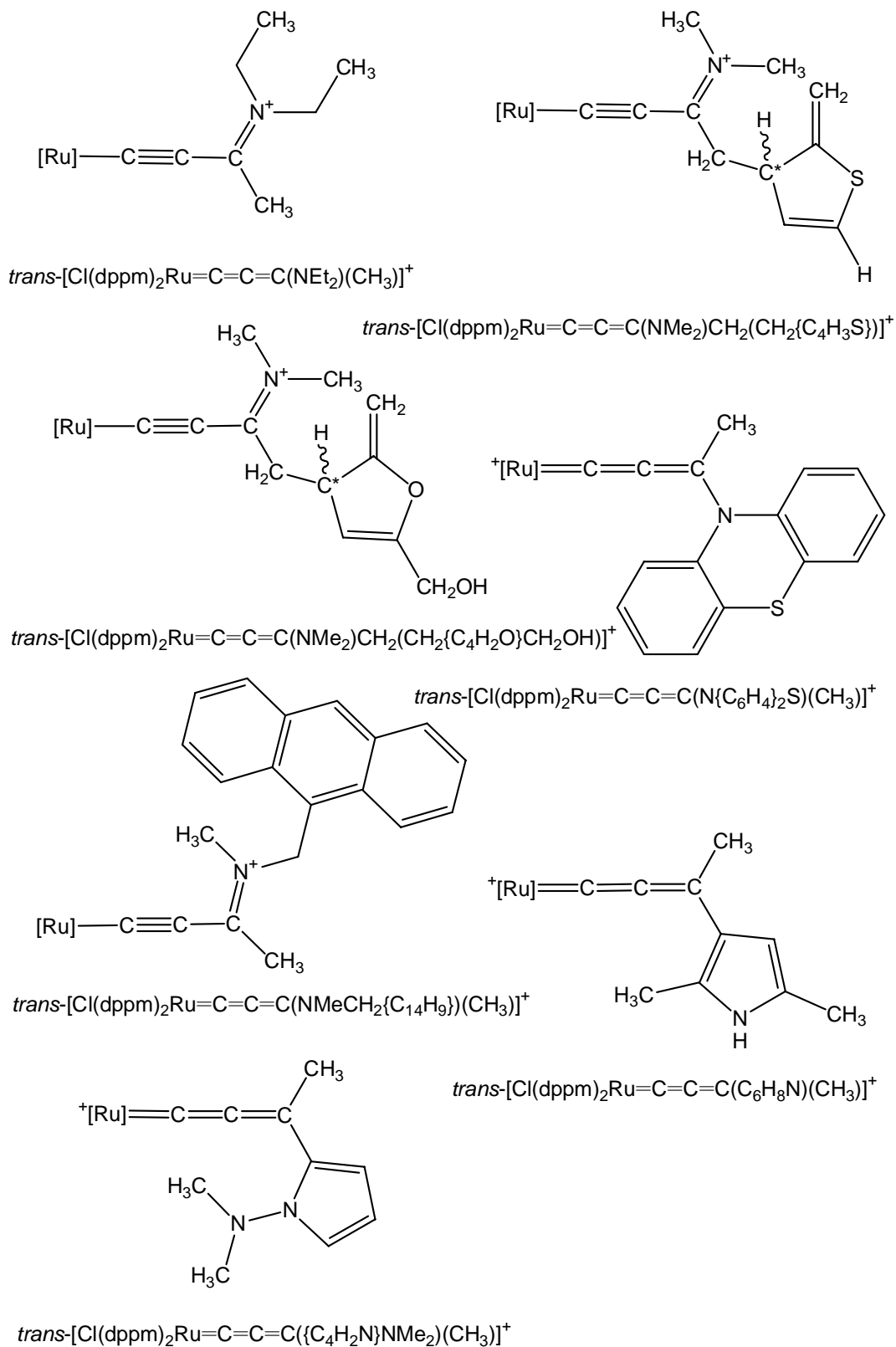
**Schema 26:** Resonanzformen für die Allenylidenkomplexe  $trans\text{-}[\text{Cl}(\text{dppm})_2\text{Ru}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\text{NR}_2)(\text{R}')]$ .



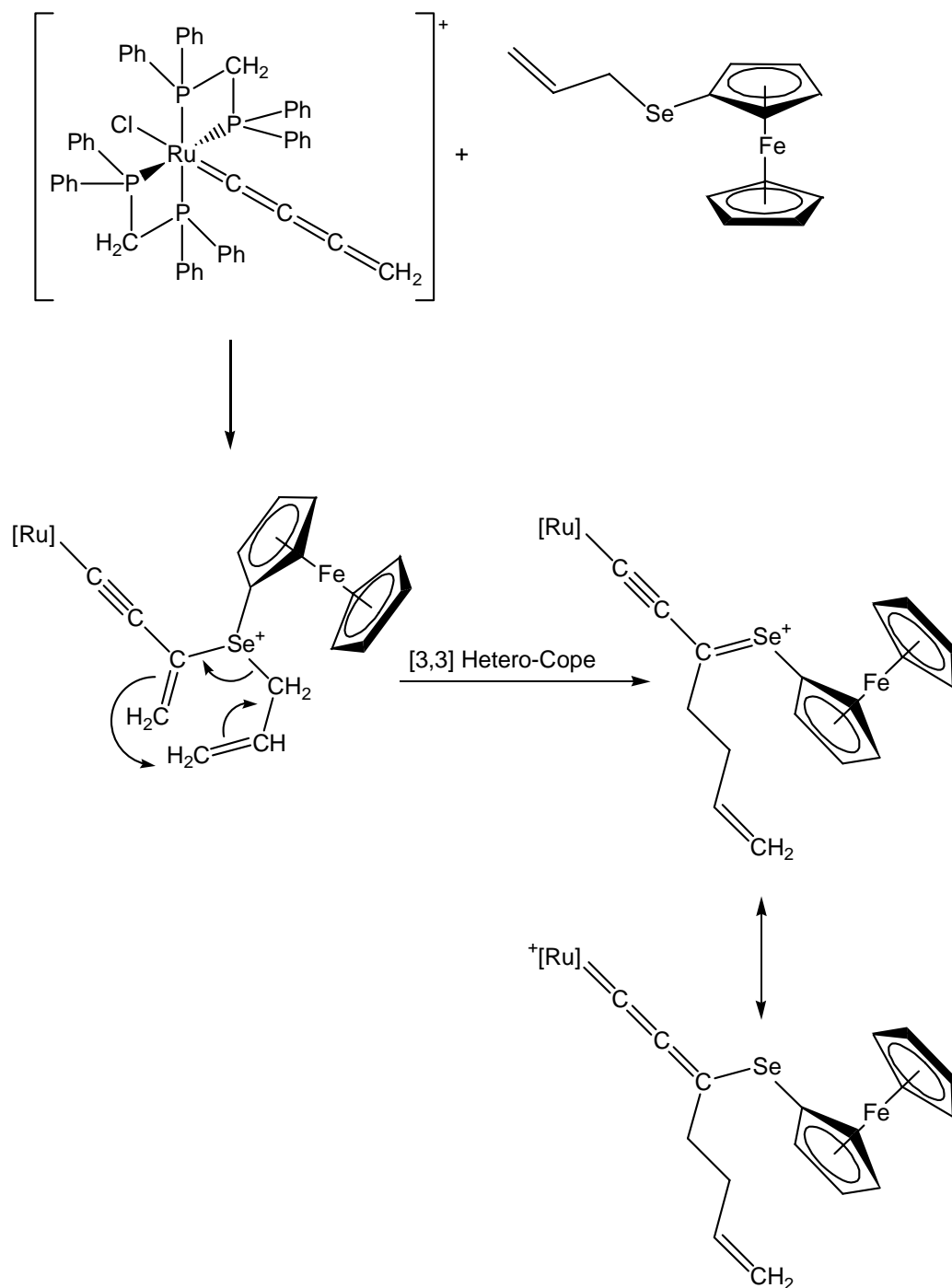
Zusätzlich wird die reduzierte Form jetzt stabilisiert, besonders in Komplexen mit aliphatischen Substituenten am N-Atom. Dabei ist beachtenswert, daß diese 3,3-sigmatrope Umlagerung bereits bei Zimmertemperatur und im Falle der heterozyklischen Thiophen- bzw. Furan-Derivate unter Verlust der Aromatizität des Heterozyklus erfolgt. Unter säurekatalysierter 1,3-Wasserstoffverschiebung werden die Dihydroderivate mit exozyklischer Methylengruppe jedoch zu den entsprechenden methylsubstituierten Derivaten rearomatisiert. Zum anderen wurden durch einen elektrophilen Angriff des Butatrienylidenintermediats an elektronenreiche Pyrrole auch kohlenstoffsubstituierte Komplexe erhalten. Diese Reaktionen verlaufen entsprechend dem aus der Organischen Chemie für die elektrophile Substitution an Pyrrolen bekannten Selektivitätsmuster. Alle Komplexe wurden in detaillierten spektroskopischen und elektrochemischen Studien mittels der UV/Vis-, IR-, NMR- und ESR-Spektroskopie sowie anhand der Cyclovoltammetrie charakterisiert. Außerdem wurden am Komplex  $trans\text{-}[\text{Cl}(\text{dppm})_2\text{Ru}=\text{C}=\text{C}=\text{C}(\{\text{C}_4\text{H}_3\text{N}\}\text{NMe}_2)(\text{CH}_3)]^+$  spektroelektrochemische Studien unter simultaner Verfolgung der Elektrolyse mittels der IR-, UV/Vis- sowie ESR-Spektroskopie durchgeführt. Die Ergebnisse dieser Studien zeigen, daß der ungepaarte Spin im oxidierten wie im reduzierten Zustand über das gesamte ungesättigte System delokalisiert ist und der Pyrrolylsubstituent effizient in den  $\text{RuC}_3$ -Chromophor eingebunden ist.

Über die oben genannte Additions-/Umlagerungssequenz gelang es, den ersten Vertreter eines selensubstituierten Allenylidenkomplexes mit einem redoxaktiven Substituenten am kumulierten Kohlenwasserstoffliganden darzustellen und zu charakterisieren, worüber in Kapitel 3 berichtet wird. In UV/Vis- und IR-spektroelektrochemischen Studien enthüllt sich die Auswirkung der Oxidation des Ferrocenylsubstituenten auf die Position der  $\text{C}=\text{C}=\text{C}$ -Streckschwingung des ungesättigten Liganden und die Lage der Grenzorbitale, während die ESR-Spektroskopie zeigt, daß der ungepaarte Spin über die gesamte  $\text{P}_4\text{RuC}_3(\text{SeFc})$ -Einheit delokalisiert ist. Besonders hohe Spindichten weisen die Atome  $\text{C}_\alpha$  und  $\text{C}_\beta$  auf.

Schema 27: Übersicht über die Strukturformeln der in Kapitel 2 vorgestellten Komplexe.

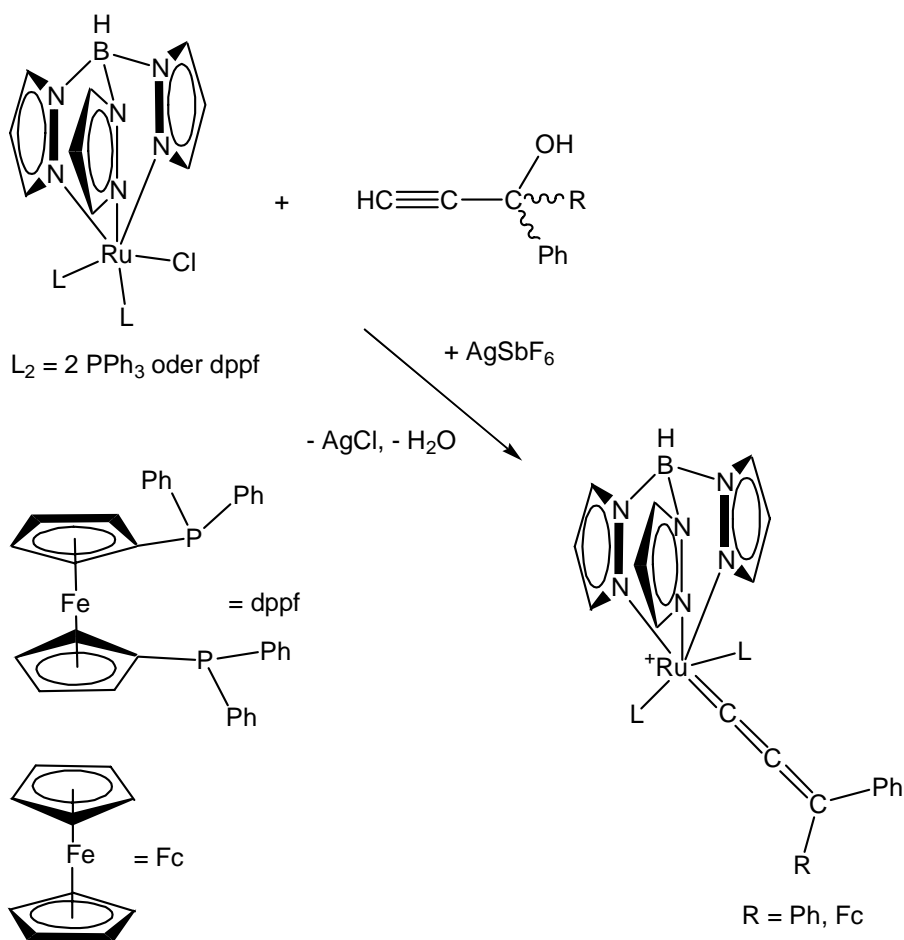


Schema 28: Reaktionsschema – Abfangreaktion mit Allylferrocenylselenid.



Kapitel 4 hat rein kohlenstoffsubstituierte Allenyldenkomplexe mit redoxaktiven Substituenten am ungesättigten C<sub>3</sub>-Liganden zum Gegenstand. Diese wurden durch Umsetzung von [RuCl(Tp)(dppf)] und [RuCl(Tp)(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub>] (Tp=Tris(pyrazolyl)borat, dppf=1,1'-Bis(diphenylphosphanyl)ferrocen) mit Propargylalkoholen in Gegenwart von AgSbF<sub>6</sub> hergestellt.

Schema 29: Reaktionsschema – Abfangreaktionen mit Propargylalkoholen.



Detaillierte spektroskopische, elektrochemische und spektroelektrochemische Studien ermöglichten eine systematische Untersuchung, wie sich die Änderung der Elektrodenpotentiale an den jeweiligen Enden des hoch ungesättigten Liganden auf die spektroskopischen Eigenschaften dieser Derivate auswirkt. Dabei gelang es mit  $[\text{Tp}(\text{PPh}_3)_2\text{Ru}=\text{C}=\text{C}=\text{CFcPh}]^+$  erstmals, einen Allenylidenkomplex zu isolieren, der bereits bei Zimmertemperatur eine gehinderte Rotation um die Ru=C-Bindung aufweist. Selbst bei 388 K tritt noch keine magnetische Äquivalenz zwischen den beiden Isomeren ein, die sich hinsichtlich der Orientierung der =C(Ph)(Fc)-Einheit unterscheiden. Im dppf-substituierten Derivat beträgt die Energiebarriere, vermutlich infolge einer energetisch ungünstigeren „horizontalen“ Anordnung des Allenylidenliganden nur noch 47 kJ/mol.

Weiterhin wurde in Kapitel 5 der zweikernige, verbrückte Allenylidenkomplex  $[\text{Ru}_2(\mu\text{-Cl})_3(=\text{C}=\text{C}=\text{CPh}_2)_2(\text{PPh}_3)_2]^{z+}$  in verschiedenen Oxidationszuständen, wiederum mittels einer Kombination von Elektrolyse und Spektroskopie, untersucht. Die Ergebnisse dieser Studien legen nahe, daß die gemischtvalenten Formen ( $z = 0, 2$ ) trotz einer beachtlichen Aufspaltung der benachbarten Halbstufenpotentiale lokalisierte Valenzen aufweisen und der Klasse I gemischtvalenter Verbindungen zuzuordnen sind.