

- [1] a) H. Sakurai, Y. Nakadaira, A. Hosomi, Y. Eriyama, *Chem. Lett.* 1982, 1971; b) H. Sakurai, S. Hoshi, A. Kamiya, A. Hosomi, C. Kabuto, *ibid.* 1986, 1781; c) R. Gleiter, W. Schäfer, G. Krennrich, H. Sakurai, *J. Am. Chem. Soc.* 110 (1988) 4117.
- [2] C. Elschenbroich, J. Hurley, W. Massa, G. Baum, *Angew. Chem. 100* (1988) 727; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 684.
- [3] 1:  $F_p > 300^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.39$  (s, 36 H), 6.69 (s, 6 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (75.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -5.30$ , 137.94, 138.02;  $^{29}\text{Si-NMR}$  (59.6 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -15.08$ ; UV (Hexan):  $\lambda_{\text{max}}/\text{nm} (\epsilon) = 224$  (35200, sh), 264 (20900); MS (70 eV, rel. Int.):  $m/z$  498 ( $M^+$ , 67) 483(39), 439(13), 425(14), 409(15), 365(11), 351(14), 249(19), 73(100), 59(13); ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{Si}_6$ : 498.1902, gef. 498.1901.
- [4] 4:  $F_p = 236\text{--}237^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.40$  (s, 36 H), 7.35 (s, 6 H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.71$ , 136.18, 139.42;  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0\text{--}0.69$ ; IR (KBr):  $1053\text{ cm}^{-1}$  (Si-O-Si); MS (70 eV):  $m/z$  546 ( $M^+$ ); ber. für  $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{Si}_6\text{O}_3$ : 546.1750, gef. 546.1751.
- [5] H. Sakurai, *J. Organomet. Chem.* 200 (1980) 261. Die Wechselwirkung zwischen Si-Si( $\sigma$ )- und  $\pi$ -Orbitalen mit  $b_{3u}$ - und  $b_{2u}$ -Symmetrie sollte bezüglich der elektronischen Struktur von 1 berücksichtigt werden.
- [6] Die röntgenographischen Daten wurden an einem Kristall der Abmessungen  $0.2 \times 0.2 \times 0.2 \text{ mm}^3$  auf einem Rigaku-Denki-AFC-5R-Vierkreis-Diffraktometer mit monochromatischer  $\text{Mo}_{K\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$ ) ermittelt. Insgesamt wurden 2692 Reflexe im Bereich bis  $2\theta = 40^\circ$  vermessen ( $2\theta$ - $\omega$ -Scan-Methode, Scan-Geschwindigkeit  $4^\circ/\text{min}$ ). 1:  $\text{C}_{24}\text{H}_{42}\text{Si}_6$ ,  $M_r = 499.1$ ,  $a = 19.346(7)$ ,  $b = 11.758(3)$ ,  $c = 14.050(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 95.08(3)^\circ$ ,  $V = 3183.4(19) \text{ \AA}^3$ , Raumgruppe  $P2_1/n$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.04 \text{ g cm}^{-3}$ . Der verfeinerte  $R$ -Faktor betrug 0.072 für 1758 Reflexe mit  $F_0 > 3\sigma(F_0)$ . Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können vom Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53906, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [7] a) V. Boekelheide, R. A. Hollins, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 3201; b) A. W. Hanson, *Cryst. Struct. Commun.* 9 (1980) 1243.

## Der neue Komplex [ $\text{LRu}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_3\text{Ru}^{\text{IV}}\text{L}$ ] $[\text{PF}_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – ein molekularer Ausschnitt der Strukturen von $\text{BaRu}^{\text{IV}}\text{O}_3$ (Hochdruckphase) und $\text{Ba}_{5/6}\text{Sr}_{1/6}\text{Ru}^{\text{IV}}\text{O}_3$ \*\*

Von Peter Neubold, Beatriz S. P. C. Della Vedova,  
Karl Wieghardt\*, Bernd Nuber und Johannes Weiss

Die ternären Oxide  $\text{BaRuO}_3$  (H4-Hochdruckphase) und  $\text{Ba}_{5/6}\text{Sr}_{1/6}\text{RuO}_3$  enthalten flächenverknüpfte, zweikernige  $[\text{O}_3\text{Ru}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_3\text{Ru}^{\text{IV}}\text{O}_3]$ -Einheiten mit sehr kurzem  $\text{Ru} \cdots \text{Ru}$ -Abstand (2.473 Å)<sup>[1, 2]</sup>. Diese Einheiten sind dann im Kristallverband über OxoBrücken miteinander eckenverknüpft. Die magnetischen Eigenschaften dieser Oxide (schwacher Antiferromagnetismus?) werden noch nicht befriedigend verstanden. Es erschien uns daher interessant, einen zweikernigen Komplex mit zwei flächenverknüpften, oktaedrisch koordinierten  $\text{L}_3\text{Ru}^{\text{IV}}$ -Einheiten und drei  $\mu_2$ -OxoBrücken zu synthetisieren und dessen magnetische Eigenschaften zu studieren. Derartige Komplexe waren bisher nicht bekannt.

Die Oxidation des hier erstmals beschriebenen, blauen, gemischvalenten Komplexes 1 mit  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  bei  $\text{pH} = 7$  ergibt den  $\text{Ru}_2^{\text{III}}$ -Komplex 2; anschließende Luftoxidation dieser Spezies in alkalischer Lösung ( $\text{pH} > 10$ ) führt zu 3, einem  $\text{Tri}(\mu\text{-oxo})\text{diruthenium}(\text{IV})$ -Komplex. Die Kationen 1, 2 und 3 wurden kristallin als Hexafluorophosphatsalze isoliert; die Strukturen von 1a und 2a wurden röntgenographisch bestimmt<sup>[3]</sup>.

[\*] Prof. Dr. K. Wieghardt, Dipl.-Chem. P. Neubold,  
Dr. B. S. P. C. Della Vedova  
Lehrstuhl für Anorganische Chemie I der Universität  
Postfach 102148, D-4630 Bochum

Dr. B. Nuber, Prof. Dr. J. Weiss  
Anorganisch-chemisches Institut der Universität  
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie gefördert. –  
 $\text{L} = N,N',N''\text{-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonan}$ .

- [1a]  $[\text{LRu}^{\text{II}}(\mu\text{-OH})_3\text{Ru}^{\text{III}}\text{L}][\text{PF}_6]_2 \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ , blau 1a  
[2a]  $[\text{LRu}^{\text{III}}(\mu\text{-OH})_3\text{Ru}^{\text{III}}\text{L}][\text{PF}_6]_3$ , gelb 2a  
[3a]  $[\text{LRu}^{\text{IV}}(\mu\text{-OH})_3\text{Ru}^{\text{IV}}\text{L}][\text{PF}_6]_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , grün 3a

$\text{L} = N,N',N''\text{-Trimethyl-1,4,7-triazacyclonan}$ ,  $\text{C}_9\text{H}_{21}\text{N}_3$

Abbildung 1 zeigt die Struktur des Kations 1; die des Kations 3 in Kristallen von 3a ist sehr ähnlich. In beiden Fällen handelt es sich um einen zweikernigen Komplex, der aus zwei flächenverknüpften Oktaedern (drei Hydroxo- bzw. drei OxoBrücken) besteht; die  $[\text{N}_3\text{RuO}_3\text{RuN}_3]$ -Gerüste haben jeweils idealisierte  $D_{3h}$ -Symmetrie.

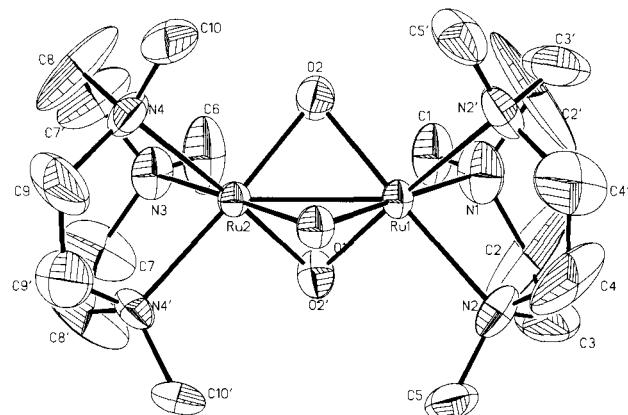


Abb. 1. Struktur des Kations 1 von 1a. Die Struktur des Kations 3 von 3a ist ähnlich und hier nicht abgebildet. Die Bezeichnung der Atome sind in beiden Strukturen gleich. Wichtige Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] in 1:  $\text{Ru1-Ru2} 2.401(2)$ ,  $\text{Ru1-O1} 1.96(1)$ ,  $\text{Ru1-O2} 1.967(7)$ ,  $\text{Ru1-N1} 2.22(2)$ ,  $\text{Ru1-N2} 2.20(1)$ ,  $\text{Ru2-O1} 1.943(9)$ ,  $\text{Ru2-O2} 1.950(7)$ ,  $\text{Ru2-N3} 2.17(1)$ ,  $\text{Ru2-N4} 2.18(1)$ ;  $\text{Ru1-O1-Ru2} 76.0(3)$ ,  $\text{Ru1-O2-Ru2} 75.5(3)$ ,  $\text{N-Ru-N}$  (Mittel) 82.4(5),  $\text{O-Ru-O}$  (Mittel) 86.7(5),  $\text{N-Ru-O}$  (Mittel) 95.6(5). – Wichtige Abstände [ $\text{\AA}$ ] und Winkel [ $^\circ$ ] in 3:  $\text{Ru1-Ru2} 2.363(2)$ ,  $\text{Ru1-O1} 1.937(9)$ ,  $\text{Ru1-O2} 1.918(7)$ ,  $\text{Ru1-N1} 2.15(1)$ ,  $\text{Ru1-N2} 2.136(9)$ ,  $\text{Ru2-O1} 1.899(9)$ ,  $\text{Ru2-O2} 1.919(7)$ ,  $\text{Ru2-N3} 2.14(1)$ ,  $\text{Ru2-N4} 2.14(1)$ ;  $\text{Ru1-O1-Ru2} 76.1(3)$ ,  $\text{Ru1-O2-Ru2} 76.0(3)$ ,  $\text{N-Ru-N}$  (Mittel) 82.2(4),  $\text{O-Ru-O}$  (Mittel) 86.5,  $\text{N-Ru-O}$  (Mittel) 95.7.

2 hat eine analoge Struktur mit drei ( $\mu\text{-OH}$ )-Brücken<sup>[4]</sup>. Ein Vergleich der  $\text{Ru} \cdots \text{Ru}$ -Abstände in 1 und 3 mit denen im Kation 4 von 4a<sup>[5]</sup> zeigt, daß in 1 und 3 direkte Ru – Ru-Bindungen auftreten, während in den diamagnetischen  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu\text{-OH})_3\text{Ru}^{\text{II}}]^{\oplus}$ -Komplexen (wie 4) keine derartige Bindung existiert ( $\text{Ru} \cdots \text{Ru} \approx 2.98 \text{ \AA}$ )<sup>[5, 6]</sup>.

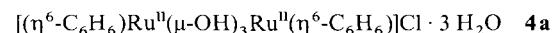


Abbildung 2 zeigt das MO-Schema für flächenverknüpfte Oktaeder in  $D_{3h}$ -Symmetrie<sup>[7]</sup>. Ein bindendes  $\sigma$ - ( $a_1'$ ) und zwei entartete, bindende  $\pi$ -Orbitale ( $e'$ ) und die entsprechenden antibindenden Orbitale ( $a_2''$ ,  $e''$ ) können aus den  $t_{2g}$ -Atomorbitalen der Ru-Zentren konstruiert werden. In  $\text{Ru}_2^{\text{II}}$ -Komplexen sind diese Orbitale besetzt, die resultierende  $\text{Ru} \cdots \text{Ru}$ -Bindungsordnung (BO) ist daher Null; in 1 beträgt die formale BO 0.5, in 2 dann 1.0, und in 3 ist sie 2.0. Der Ru-Ru-Abstand in 1 und 3 nimmt mit zunehmender Oxidationsstufe der Ru-Zentren ab.

Das magnetische Verhalten dieser Komplexe ist mit dem MO-Schema (Abb. 2) in Einklang: Die  $\text{Ru}_2^{\text{II}}$ -Spezies wie 4a sind diamagnetisch ( $d^6$ -low-spin-Konfiguration an jedem Ru<sup>II</sup>-Zentrum), 1a hat ein temperaturunabhängiges magnetisches Moment im Bereich 93 K bis 293 K ( $\mu = 1.73 \mu_B$ ), das einem ungepaarten Elektron pro Zweikern-Einheit entspricht; 2a ist diamagnetisch, und 3a zeigt ein temperaturabhängiges magnetisches Moment. Bei 293 K entspricht es nahezu zwei ungepaarten Elektronen pro zweikerniger Einheit

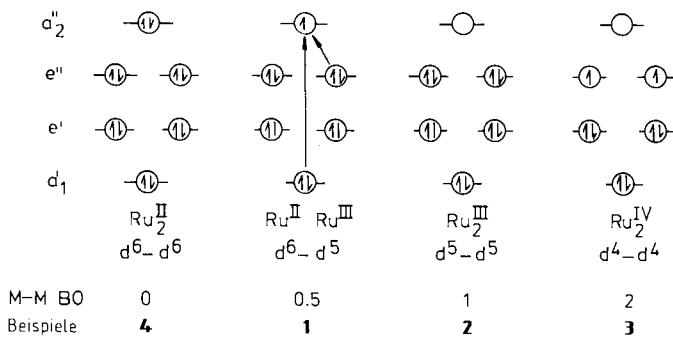


Abb. 2. MO-Schema der Metall-Metall-Bindung in flächenverknüpften Komplexen des Typs  $[L' RuX_3 RuL]^{3+}$  (X = OH, O). Für 1 sind die beiden erlaubten elektronischen Übergänge mit Pfeilen gekennzeichnet.

( $\mu_{eff}$ (93 K) = 1.77  $\mu_B$ ;  $\mu_{eff}$ (293 K) = 2.26  $\mu_B$  pro Zweikern-Einheit)<sup>[10]</sup>.

Die Elektronenspektren von 1, 2 und 3 werden in Abbildung 3 gezeigt. Das Spektrum von 1 ist typisch für gemischtvalerente Komplexe vom Typ  $[Ru(\mu-X)_3 Ru]^{2+}$  (X = Cl, Br)<sup>[8]</sup>.

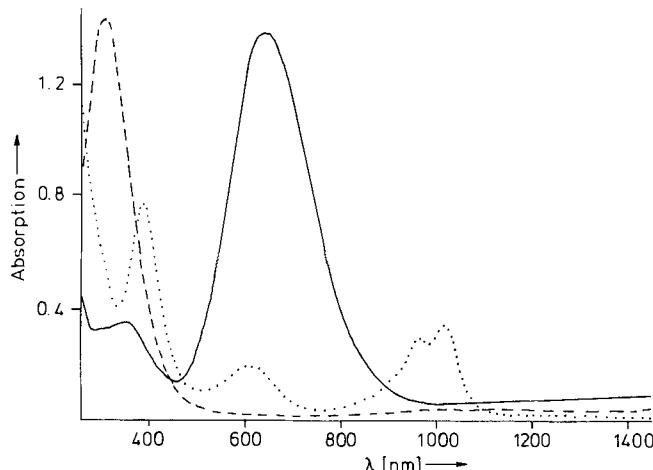
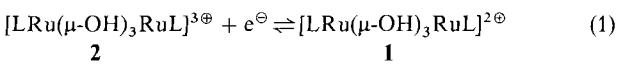


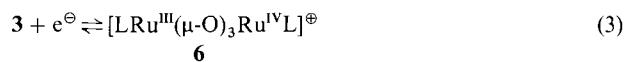
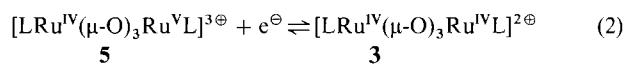
Abb. 3. Elektronenspektren von 1 (—), 2 (---) und 3 (···) in  $CH_3CN$  bei  $20^\circ C$ .  $[1] = 3.8 \times 10^{-4} M$ ;  $[2] = 1.95 \times 10^{-4} M$ ;  $[3] = 3.7 \times 10^{-4} M$ ; 1 cm-Küvette). Absorptionsmaxima im NIR-Bereich ( $> 1400$  nm) sind nicht abgebildet.

1 ist der erste Tri( $\mu$ -hydroxo)diruthenium-Komplex dieses Typs. Die intensive Bande bei 648 nm wird üblicherweise dem  $\sigma \rightarrow \sigma^*$ -Übergang ( $a'_1 \rightarrow a''_2$ ; Abb. 2) und die schwächeren Banden im NIR-Bereich bei 1470 nm dem Übergang  $e'' \rightarrow a''_2$  zugeordnet. Das ungepaarte Elektron in 1 ist vollständig delokalisiert; beide Ru-Ionen sind äquivalent. Der Oxidationsgrad beträgt 2.5 auf der Zeitskala von Elektronenübergängen und Schwingungen, denn die beobachtete Halbwertsbreite der Bande bei 648 nm von  $\approx 4400$   $cm^{-1}$  ist kleiner als sie nach der Hush-Beziehung ( $\Delta\tilde{\nu}_{1/2} = [2310 \tilde{\nu}_{max}]^{1/2}$ ) für Komplexe der Klasse II nach Robin und Day berechnet wird ( $5970$   $cm^{-1}$ ); und sie ist unabhängig von der Art der Lösungsmittels.

Das Cyclovoltammogramm (CV) von 1a in  $CH_3CN$  (Pt-Elektrode; 0.1 M  $nBu_4NPF_6$ ) zeigt einen reversiblen Einelektronenübergang bei  $-0.11$  V gegen die Normalwasserstoffelektrode (NHE)<sup>[9]</sup>; der gleiche Übergang war mit 2a als Ausgangsmaterial zu beobachten [Gl. (1)].



Das CV von 3a in  $CH_3CN$  zeigt unter den gleichen Bedingungen zwei reversible Einelektronenübergänge bei  $E_{1/2}^1 = +1.12$  V und  $E_{1/2}^2 = -0.46$  V gegen NHE, die einer Oxidation von 3 zum gemischtvalenten  $Ru^{IV}Ru^{V}$ -Komplex 5 und einer Reduktion zum gemischtvalenten  $Ru^{III}Ru^{IV}$ -Komplex 6 entsprechen [Gl. (2,3)]. Die Zuordnung von Oxidationsstufen zu einzelnen Metallzentren ist hier nur formal zu verstehen; delokalisierte Valenzen sind nicht auszuschließen.



Coulometrische Messungen an 3a in  $CH_3NO_2$  bei  $+1.05$  V gegen Ferrocenium/Ferrocen ergaben, daß  $0.99 \pm 0.1$  Elektronen pro Kation 3 entfernt werden. Die Farbe der Lösung ändert sich dabei von Dunkelgrün nach Hellgrün; ein anschließend gemessenes CV stimmte mit dem von 3a überein. Ähnliches elektrochemisches Verhalten wurde kürzlich von Anson et al.<sup>[12a]</sup> und Meyer et al.<sup>[12b]</sup> für zwei  $\mu$ -oxo-verbrückte Diruthenium-Komplexe in Lösung beschrieben.  $Ru^{IV}Ru^V$ -Komplexe zeigen katalytische Aktivität bei der Oxidation von  $H_2O$  und Alkoholen<sup>[12b]</sup>. Dieser Aspekt wird für 3 derzeit untersucht.

3 ist der erste Tri( $\mu$ -oxo)diruthenium(iv)-Komplex mit einer extrem kurzen Ru-Ru-Bindung von  $2.363(2)$  Å. Seine magnetischen Eigenschaften entsprechen weitgehend denen der ternären Oxide  $BaRuO_3$  (H4-Hochdruckphase) und  $Ba_{5/6}Sr_{1/6}RuO_3$ <sup>[10]</sup>. Die  $[Ru(O_3)Ru]$ -Einheit in 3 ist somit als Ausschnitt aus der Struktur dieser Oxide zu verstehen.

#### Arbeitsvorschrift

**1a:** Zu 0.25 g (0.25 mmol)  $[L_2Ru^{III}(\mu-O)(\mu-CH_3CO_2)_2]PF_6$ , [11], in 15 mL  $H_2O$  suspendiert, wurden 25 g Zn-Amalgam (Zn-Gehalt 2–3%) gegeben, und mit wenig 0.05 M  $H_2SO_4$  wurde ein pH-Wert von 2 eingestellt. Unter Luftausschluß wurde 2 h auf  $50^\circ C$  erwärmt. Die klare gelbe Lösung wurde vom Zn-Amalgam getrennt und mit NaOH (pH = 12) und 0.30 g  $NaPF_6$  versetzt. Beim gelindnen Erwärmen an der Luft färbte sich die Lösung tiefblau, und es begann die Kristallisation von blauem 1a. Unter Luftausschluß wurde noch 1 h bei  $20^\circ C$  gehärt und anschließend auf  $0^\circ C$  gekühlt. Die blauen Kristalle wurden abfiltriert und aus alkalischer, wässriger Lösung umkristallisiert. Ausbeute 0.08 g (35%). UV/VIS ( $CH_3CN$ ):  $\lambda_{max}(\varepsilon, L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  pro Zweikern-Komplex) = 1470(240), 648( $3.3 \times 10^3$ ), 354(925).

**2a:** 0.10 g (0.11 mmol) 1a wurden in 15 mL warmen  $H_2O$  gelöst und mit einer Lösung von 0.04 g (0.16 mmol)  $Na_2S_2O_8$  in 3 mL  $H_2O$  versetzt. Dabei trat ein Farbumschlag von Blau nach Gelb auf. Zu der kurzzeitig auf  $90^\circ C$  erhitzten Lösung wurden 0.25 g  $NaPF_6$  gegeben. Nach 12 h Kühlung auf  $0^\circ C$  konnten gelbgrüne Kristalle abfiltriert werden. Ausbeute 0.11 g (95%). UV/VIS ( $CH_3CN$ ):  $\lambda_{max}(\varepsilon, L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  pro Zweikern-Komplex) = 1634(323), 1450(sh), 1150(200), 314( $7.4 \times 10^3$ ).

**3a:** Zu 0.10 g (0.1 mmol) 2a in 10 mL  $H_2O$  wurden 0.02 g NaOH gegeben. Beim Rühren (10 min) der auf  $80^\circ C$  erhitzten Lösung an der Luft wurde die gelbe Lösung dunkelgrün. In der Wärme wurden 0.05 g  $NaPF_6$ , gelöst in 1 mL  $H_2O$ , zugegeben. Nach 12 h bei  $0^\circ C$  konnten grüne Kristalle abfiltriert werden. Ausbeute 0.05 g (60%). UV/VIS ( $CH_3CN$ ):  $\lambda_{max}(\varepsilon, L \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  pro Zweikern-Komplex) = 1010(897), 964(754), 612(461), 391( $1.94 \times 10^3$ ).

Alle Komplexe ergaben korrekte Elementaranalysen.

Eingegangen am 6. Februar,  
ergänzt am 22. März 1989 [Z 3160]

- [1] a) J. M. Longo, J. A. Kafalas, *Mater. Res. Bull.* 3 (1968) 687; b) P. C. Donohue, L. Katz, R. Ward, *Inorg. Chem.* 5 (1966) 335; c) A. Calaghan, C. W. Moeller, R. Ward, *ibid.* 5 (1966) 1572.
- [2] E. A. Seddon, K. R. Seddon in R. J. H. Clark (Hrsg.): *The Chemistry of Ruthenium, Topics in Inorganic and General Chemistry, Monograph 19*, Elsevier, Amsterdam 1984.
- [3] 1a: orthorhombisch, Raumgruppe  $Pnma$  ( $D_{2h}^{16}$ ; No. 62),  $a = 10.089(2)$ ,  $b = 16.234(3)$ ,  $c = 19.585(4)$  Å,  $V = 3187.95$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{ber} = 1.88$  g cm $^{-3}$ , AED II (Siemens)-Diffraktometer, 2  $\theta$ - $\omega$ -Scan, Graphitmonochromator,  $Mo_K\alpha$ -Strahlung. Die Struktur wurde mit Patterson- und

Differenzfouriersynthesen gelöst und anisotrop verfeinert:  $R = 0.067$ ,  $R_w = 0.056$  für 2410 unabhängige Reflexe mit  $I > 2.5 \sigma(I)$  ( $\theta < 30^\circ$ ). **3a**: orthorhombisch, Raumgruppe  $Pnma$  ( $D_{4h}^5$ ; No. 62),  $a = 10.057(5)$ ,  $b = 16.12(1)$ ,  $c = 19.237(9)$  Å,  $V = 3118.7$  Å $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.91$  g cm $^{-3}$ ; Syntex-R3-Diffraktometer,  $\omega$ -Scan, Graphitmonochromator,  $\text{MoK}_\alpha$ -Strahlung. Die Struktur wurde wie die für **1a** gelöst und anisotrop verfeinert:  $R = 0.054$ ,  $R_w = 0.049$  für 1374 unabhängige Reflexe mit  $I > 2.5 \sigma(I)$  ( $\theta < 25^\circ$ ). – In **1a** und **3a** sind die Ligandenkonformationen fehlgeordnet; Versuche, diese Fehlordnung durch ein „split-atom“-Modell zu beschreiben, schlugen fehl. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturerorschungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53761, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

- [4] Dies geht aus einer Kristallstrukturanalyse an einem qualitativ schlechten Einkristall von  $[\text{L}_2\text{Ru}_2(\mu\text{-OH})_3][\text{ClO}_4]_3$ , **2b** hervor (derzeitiger  $R$ -Wert: 0.086). Der Ru-Ru-Abstand beträgt 2.505(6) Å.  
 [5] T. D. Kim, T. J. McNeese, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 2554.  
 [6] Weitere Kristallstrukturen von Komplexen mit  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu\text{-OH})_3\text{Ru}^{\text{II}}]^{\oplus}$ -Grundgerüst: a) T. V. Ashworth, M. J. Nolte, R. H. Reimann, E. Singleton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 937; b) R. O. Gould, C. L. Jones, T. A. Stephenson, D. A. Tocher, *J. Organomet. Chem.* 264 (1984) 365.  
 [7] a) R. H. Summerville, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* 101 (1979) 3821; b) W. S. Togler, *Inorg. Chem.* 19 (1980) 697.  
 [8] a) N. S. Hush, J. K. Beattie, V. M. Ellis, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 3339; b) L. Dubicki, E. Krausz, *ibid.* 24 (1985) 4461.  
 [9] Experimentell wurden die Redoxpotentiale gegen den internen Standard Ferrocenium/Ferrocen gemessen; für den ein Redoxpotential in  $\text{CH}_3\text{CN}$  von 0.40 V gegen NHE angenommen wurde: H. M. Koepp, H. Wendt, H. Strehlow, *Z. Elektrochem.* 64 (1960) 483.  
 [10] Das magnetische Moment pro  $\text{Ru}^{\text{IV}}$ -Zentrum in  $\text{Ba}_{5/6}\text{Sr}_{1/6}\text{RuO}_3$  [1c] variiert von 0.69  $\mu_{\text{B}}$  (77 K) bis 2.10  $\mu_{\text{B}}$  (971 K); für **3a** wurden etwas höhere Werte gemessen: 1.25  $\mu_{\text{B}}$ /Ru (93 K) und 1.60  $\mu_{\text{B}}$ /Ru (293 K). Es ist denkbar, daß im Oxid die ungepaarten Elektronen eines Zweikern-Komplexes mit denen eines zweiten und dritten schwach antiferromagnetisch gekoppelt sind und so die effektiven magnetischen Momente im Oxid etwas niedriger sind als in **3a**. Die Ähnlichkeit der magnetischen Eigenschaften im Oxid und in **3a** ist aber bemerkenswert, sie wird in erster Linie durch die zweikernige  $[\text{Ru}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})\text{Ru}^{\text{IV}}]$ -Einheit bestimmt.  
 [11] P. Neubold, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, *Angew. Chem.* 100 (1988) 990; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 27 (1988) 933; *Inorg. Chem.* 28 (1989) 459.  
 [12] a) R. B. Baar, F. C. Anson, *J. Electroanal. Chem.* 187 (1985) 265; b) S. J. Raven, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* 27 (1988) 4478.

ment als zweizähniger Chelatligand: Beide Platinatome bilden dabei Donorbindungen zum Silber. Das Ethermolekül ist an das Silberatom gebunden (Abb. 1).

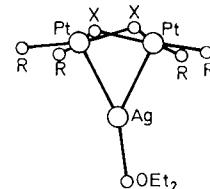
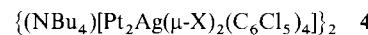
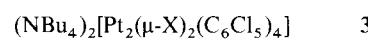


Abb. 1. Struktur der Komplexe **2**, stark vereinfacht.  $R = \text{C}_6\text{F}_5$ .

Die analogen zweikernigen Pentachlorphenyl-Derivate **3**<sup>[7]</sup> verhalten sich jedoch anders. So entstehen bei der Reaktion mit  $\text{AgClO}_4$  unter ähnlichen Bedingungen wie bei der



**a**,  $X = \text{Cl}$ ; **b**,  $X = \text{Br}$



**5**,  $X = \text{F}$ ,  $n = 2$ ; **6**,  $X = \text{Cl}$ ,  $n = \infty$

Darstellung von **2** Komplexe **4**<sup>[8]</sup> mit der gleichen Stöchiometrie wie **2**, allerdings ohne  $\text{OEt}_2$ . Diese Abweichung in Kombination mit früher beobachteten drastischen Strukturunterschieden bei analog zusammengesetzten Pentafluor-**5**<sup>[1]</sup> und Pentachlorphenyl-platin(II)-Derivaten **6**<sup>[2]</sup> ließen es interessant erscheinen, die Struktur des Komplexes **4a** zu bestimmen<sup>[9]</sup>. **4a** hat eine neuartige Struktur, die völlig anders als die Struktur der Komplexe **2** (siehe Abb. 1) ist.

Der Komplex **4a** setzt sich aus einem sechskernigen Anion  $[\text{Pt}_4\text{Ag}_2(\mu\text{-Cl})_4(\text{C}_6\text{Cl}_5)_8]^{2\ominus}$  und zwei Kationen  $\text{NBu}_4^+$  zu-

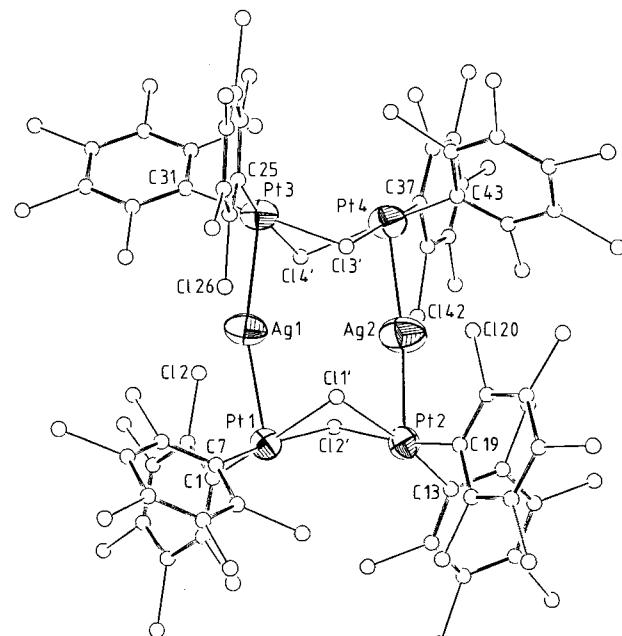
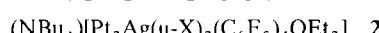
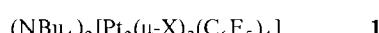


Abb. 2. Strukturen des Anions  $[\text{Pt}_4\text{Ag}_2\text{Cl}_4(\text{C}_6\text{Cl}_5)_8]^{2\ominus}$  von **4a** im Kristall. Ausgewählte Bindungsängste [Å] und -winkel [°]: Ag1-Pt1 2.766(4), Ag1-Pt3 2.755(4), Ag2-Pt2 2.781(4), Ag2-Pt4 2.748(4), Pt1-C1 2.003(23), Pt1-C7 2.069(24), Pt1-Cl1' 2.429(12), Pt1-Cl2' 2.429(4), Pt2-C13 2.009(26), Pt2-C19 1.965(23), Pt2-Cl1' 2.390(11), Pt2-Cl2' 2.424(11), Pt3-C25 1.973(25), Pt3-C31 2.085(26), Pt3-Cl1' 2.403(11), Pt3-Cl2' 2.440(12), Pt4-C37 2.017(30), Pt4-C43 1.976(32), Pt4-Cl1' 2.407(12), Pt4-Cl2' 2.424(12), Pt1-Ag1-Pt3 163.2(8), Pt2-Ag2-Pt4 163.3(2), Pt1-Cl1'-Pt2 85.5(4), Pt1-Cl2'-Pt2 84.8(3), Pt3-Cl1'-Pt4 85.5(4), Pt3-Cl2'-Pt4 84.3(4).

## Ein neuartiger Clustertyp mit einem $\text{Pt}_4\text{Ag}_2$ -Grundgerüst \*\*

Von Rafael Usón\*, Juan Forniés, Milagros Tomás und José M. Casas

Die elektronenreichen Metallzentren in ein- oder zweikernigen Platin(II)-Komplexen mit Perhlogenphenyl-Liganden können Elektronendichte auf geeignete Lewis-Säuren wie  $\text{Ag}^+$  oder  $(\text{AgL})^{\oplus}$  übertragen. Dabei entstehen ungewöhnliche mehrkernige Komplexe mit  $\text{Pt} \rightarrow \text{Ag}$ -Bindungen<sup>[1-6]</sup>. So reagieren die anionischen Zweikern-Komplexe **1** mit  $\text{AgClO}_4$  ohne  $\text{AgX}$ -Eliminierung zu den Dreikern-Komplexen **2**.



**a**,  $X = \text{Cl}$ ; **b**,  $X = \text{Br}$ ; **c**,  $X = \text{C}_6\text{F}_5$

Die Strukturen von **2a** und **2c** wurden durch Einkristall-Röntgenbeugungsuntersuchungen bestimmt. In beiden Fällen<sup>[4, 5]</sup> fungiert das gewinkelte  $[\text{Pt}_2(\mu\text{-X})_2(\text{C}_6\text{F}_5)_4]$ -Frag-

[\*] Prof. Dr. R. Usón, Prof. Dr. J. Forniés, Dr. M. Tomás, Dr. J. M. Casas Departamento de Química Inorgánica.

Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón

Universidad de Zaragoza

E-50009 Zaragoza (Spanien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde von der Comisión Asesora de Investigación Científica y Técnica (CAICYT) (Projekt PB 85-0128) gefördert.