

- [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, 36H), 6.69 (s, 6H);  $^{13}\text{C-NMR}$  (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 (35 200, sh), 264 (20 900); 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**:  $F_p = 236-237^\circ\text{C}$ ;  $^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0.40$  (s, 36H), 7.35 (s, 6H);  $^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = -0.71, 136.18, 139.42$ ;  $^{29}\text{Si-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta = 0-0.69$ ; 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  $\text{MoK}_\alpha$ -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. Bockelheide, R. A. Hollins, *J. Am. Chem. Soc.* 95 (1973) 3201; b) A. W. Hanson, *Cryst. Struct. Commun.* 9 (1980) 1243.

## Der neue Komplex [LRu<sup>IV</sup>( $\mu$ -O)<sub>3</sub>Ru<sup>IV</sup>L][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O – ein molekularer Ausschnitt der Strukturen von BaRu<sup>IV</sup>O<sub>3</sub> (Hochdruckphase) und Ba<sub>5/6</sub>Sr<sub>1/6</sub>Ru<sup>IV</sup>O<sub>3</sub>\*\*

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

Die ternären Oxide BaRuO<sub>3</sub> (H4-Hochdruckphase) und Ba<sub>5/6</sub>Sr<sub>1/6</sub>RuO<sub>3</sub> enthalten flächenverknüpfte, zweikernige [O<sub>3</sub>Ru<sup>IV</sup>( $\mu$ -O)<sub>3</sub>Ru<sup>IV</sup>O<sub>3</sub>]-Einheiten mit sehr kurzem Ru ··· 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 L<sub>3</sub>Ru<sup>IV</sup>-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, gemischtvalenten Komplexes **1** mit  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$  bei pH = 7 ergibt den Ru<sub>2</sub><sup>III</sup>-Komplex **2**; anschließende Luftoxidation dieser Spezies in alkalischer Lösung (pH > 10) führt zu **3**, einem Tri( $\mu$ -oxo)diruthenium(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. –  
L = N,N',N''-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan.

[LRu<sup>II</sup>( $\mu$ -OH)<sub>3</sub>Ru<sup>III</sup>L][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> · 0.5 H<sub>2</sub>O, blau **1a**  
[LRu<sup>III</sup>( $\mu$ -OH)<sub>3</sub>Ru<sup>III</sup>L][PF<sub>6</sub>]<sub>3</sub>, gelb **2a**  
[LRu<sup>IV</sup>( $\mu$ -O)<sub>3</sub>Ru<sup>IV</sup>L][PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O, grün **3a**

L = N,N',N''-Trimethyl-1,4,7-triazacyclononan, C<sub>9</sub>H<sub>21</sub>N<sub>3</sub>

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 [N<sub>3</sub>RuO<sub>3</sub>RuN<sub>3</sub>]-Gerüste haben jeweils idealisierte  $D_{3h}$ -Symmetrie.

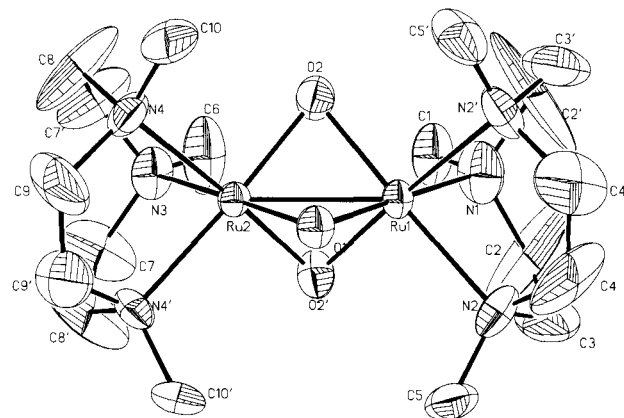


Abb. 1. Struktur des Kations **1** von **1a**. Die Struktur des Kations **3** von **3a** ist ähnlich und hier nicht abgebildet. Die Bezeichnung der Atome sind in beiden Strukturen gleich. Wichtige Abstände [Å] und Winkel [°] in **1**: Ru1-Ru2 2.401(2), Ru1-O1 1.96(1), Ru1-O2 1.967(7), Ru1-N1 2.22(2),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

**2** hat eine analoge Struktur mit drei ( $\mu$ -OH)-Brücken<sup>[4]</sup>. Ein Vergleich der Ru ··· 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 [Ru<sup>II</sup>( $\mu$ -OH)<sub>3</sub>Ru<sup>II</sup>]<sup>0</sup>-Komplexen (wie **4**) keine derartige Bindung existiert (Ru ··· Ru  $\approx$  2.98 Å)<sup>[5,6]</sup>.

[( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)Ru<sup>II</sup>( $\mu$ -OH)<sub>3</sub>Ru<sup>II</sup>( $\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>)]Cl · 3 H<sub>2</sub>O **4a**

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 Ru<sub>2</sub><sup>II</sup>-Komplexen sind diese Orbitale besetzt, die resultierende Ru ··· 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 Ru<sub>2</sub><sup>II</sup>-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 ( $\mu = 1.73\text{ }\mu_B$ ), 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.



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  $Pnma$  ( $D_{2h}^{10}$ ; No. 62),  $a = 10.057(5)$ ,  $b = 16.12(1)$ ,  $c = 19.237(9)$  Å,  $V = 3118.7$  Å<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ver}} = 1.91$  g cm<sup>-3</sup>; Syntax-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 Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Energie, Physik, Mathematik GmbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-53 761, der Autoren und des Zeitschriftentitels 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  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\mu\text{-OH})_2\text{Ru}^{\text{II}}]^{2+}$ -Gerüst: 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  $\mu_B$  (77 K) bis 2.10  $\mu_B$  (971 K); für **3a** wurden etwas höhere Werte gemessen: 1.25  $\mu_B/\text{Ru}$  (93 K) und 1.60  $\mu_B/\text{Ru}$  (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  $[\text{Ru}^{\text{IV}}(\mu\text{-O})_2\text{Ru}^{\text{IV}}]$ -Einheit bestimmt.
- [11] P. Neubold, K. Wiegardt, 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 zweizähliger Chelatligand: Beide Platinatome bilden dabei Donorbindungen zum Silber. Das Ethermolekül ist an das Silberatom gebunden (Abb. 1).

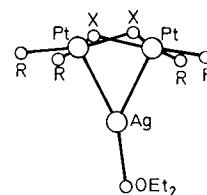
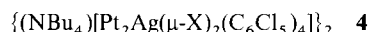
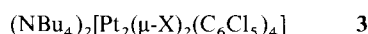


Abb. 1. Struktur der Komplexe **2**, stark vereinfacht.  $R = \text{C}_6\text{F}_5$ .

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**,  $X = \text{Cl}$ ,  $n = \infty$

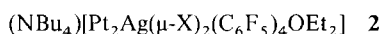
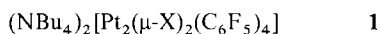
Darstellung von **2** Komplexe **4**<sup>[8]</sup> mit der gleichen Stöchiometrie wie **2**, allerdings ohne  $\text{OEt}_2$ . Diese Abweichung in Kombination mit früher beobachteten drastischen Strukturunterschieden bei analog zusammengesetzten Pentafluor-**5**<sup>[11]</sup> und Pentachlorphenyl-platin(II)-Derivaten **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  $[\text{Pt}_4\text{Ag}_2(\mu\text{-Cl})_4(\text{C}_6\text{Cl}_5)_8]^{2-}$  und zwei Kationen  $\text{NBu}_4^+$  zu-

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

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

Die elektronenreichen Metallzentren in ein- oder zweikernigen Platin(II)-Komplexen mit Perhalogenphenyl-Liganden können Elektronendichte auf geeignete Lewis-Säuren wie  $\text{Ag}^+$  oder  $(\text{AgL})^+$  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-

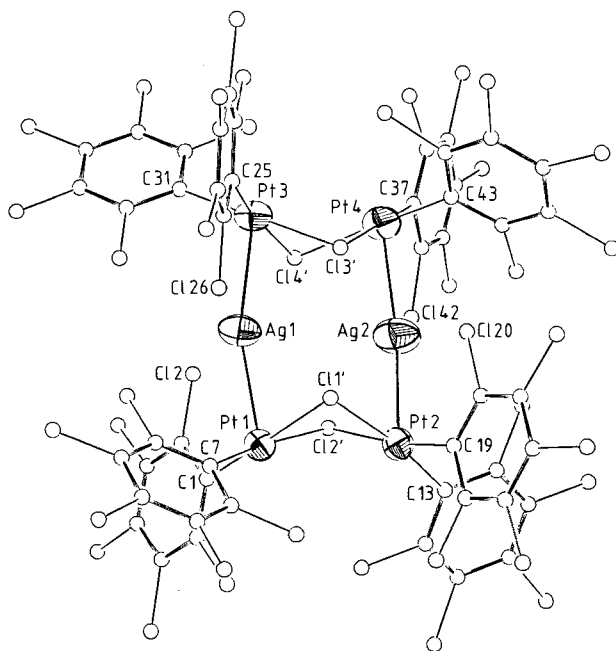


Abb. 2. Strukturen des Anions  $[\text{Pt}_4\text{Ag}_2\text{Cl}_4(\text{C}_6\text{Cl}_5)_8]^{2-}$  von **4a** im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel  $^\circ$ :  $\text{Ag1-Pt1}$  2.766(4),  $\text{Ag1-Pt3}$  2.755(4),  $\text{Ag2-Pt2}$  2.781(4),  $\text{Ag2-Pt4}$  2.748(4),  $\text{Pt1-C1}$  2.003(23),  $\text{Pt1-C7}$  2.069(24),  $\text{Pt1-Cl1'}$  2.429(12),  $\text{Pt1-Cl2'}$  2.429(4),  $\text{Pt2-C13}$  2.009(26),  $\text{Pt2-C19}$  1.965(23),  $\text{Pt2-Cl1'}$  2.390(11),  $\text{Pt2-Cl2'}$  2.424(11),  $\text{Pt3-C25}$  1.973(25),  $\text{Pt3-C31}$  2.085(26),  $\text{Pt3-Cl3'}$  2.403(11),  $\text{Pt3-Cl4'}$  2.440(12),  $\text{Pt4-C37}$  2.017(30),  $\text{Pt4-C43}$  1.976(32),  $\text{Pt4-Cl3'}$  2.407(12),  $\text{Pt4-Cl4'}$  2.424(12);  $\text{Pt1-Ag1-Pt3}$  163.2(8),  $\text{Pt2-Ag2-Pt4}$  163.3(2),  $\text{Pt1-Cl1'-Pt2}$  85.5(4),  $\text{Pt1-Cl2'-Pt2}$  84.8(3),  $\text{Pt3-Cl3'-Pt4}$  85.5(4),  $\text{Pt3-Cl4'-Pt4}$  84.3(4).

[\*] Prof. Dr. R. Usón, Prof. Dr. J. Forníes, 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.