

Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall (SCHAKAL). Abstände [Å]: Ru-O1 2.158(1), Ru-O2 2.095(2), Ru-C1 2.178(1), C1-C1' 1.367(3); Winkel [°]: O1-Ru-O1' 86.14(9), O2-Ru-O2' 154.8(1), (Mitte C1-C1')-Ru-*cis*-O1 93.82, (Mitte C1-C1')-Ru-*trans*-O1 180, (Mitte C1-C1')-Ru-O2 99.15, (Mitte C1-C1')-Ru-(Mitte C1'-C1'') 86.22.

Für eine Strukturbestimmung geeignete Kristalle von **1**-(OTs)₂ wurden durch langsames Eindunsten einer wäßrig-acetonischen Lösung erhalten^[16]. Die Struktur von **1** im Kristall ist in Abbildung 1, ein Packungsdiagramm von **1**-(OTs)₂ in Abbildung 2 gezeigt. Der Komplex enthält eine (cod)Ru-Einheit, an die symmetrisch vier Aqualiganden in insgesamt stark verzerrt oktaedrischer Anordnung koordiniert sind. Zwei kristallographische Spiegelebenen der Raumgruppe *Pmmn* durch Ru führen je zwei Aqualiganden sowie die cod-Hälften ineinander über. Von den Aqualiganden ste-

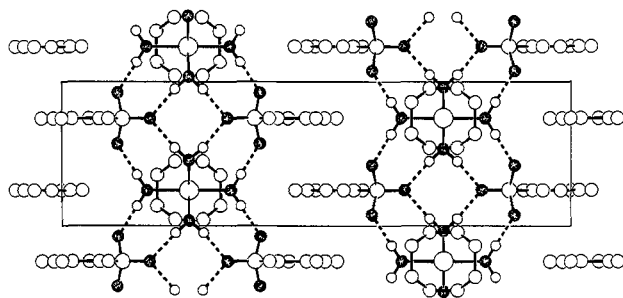


Abb. 2. Packungsdiagramm von **1**-(OTs)₂. Sauerstoffatome dunkel. Die Stränge aus je doppelt über Tosylat-Ionen wasserstoffverbrückten [(cod)Ru-(H₂O)₄]²⁺-Ionen liegen längs der Achse, Abstand RuO...H...OS 2.746(2), 2.683(2) Å.

hen zwei *trans* zu je einer olefinischen Doppelbindung (O1) und zwei in etwa *trans* zueinander (O2) mit einem O-Ru-O-Winkel für die letzteren von 155°. Die Abstände Ru-O1 sind nun mit 2.158(2) Å signifikant länger als Ru-O2 mit 2.095(2) Å. Da nach Abbildung 2 alle H-Atome zu den Sulfonatgruppen der Anionen H-verbrückt sind, wodurch das kristalline Salz insgesamt eine Kettenstruktur bildet, muß dieser Unterschied auf einen echten *trans*-Effekt der Doppelbindungen zurückgeführt werden. Damit wird in **1** erstmals der Einfluß des organischen Liganden auf die Metall-Wasser-Bindung strukturell evident, der aus den Strukturdaten der einzigen weiteren ähnlichen Verbindung, [(C₆H₅)Ru(H₂O)₃]²⁺, im Vergleich zu [Ru(H₂O)₆]²⁺ ohne eine dreizählige kristallographische Achse und wegen unterschiedlicher H-Brückenbindung der Wasserprotonen nicht abgeleitet werden kann.

Das Kation des Perchlorats **5a**-ClO₄^[17] ist in Abbildung 3 gezeigt. Von den zwei möglichen Lagen nimmt der Tripod-Ligand diejenige ein, die O1 und O1' und O2 ersetzt.

Die Ru-Abstände zu den Tripod-O-Atomen sind hier mit 2.10(2) bzw. 2.09(2) Å genauso lang wie zum verbleibenden Aqualiganden und entsprechen dem Ru-O2-Abstand in **1**-(OTs)₂, d.h. der starre Tripodligand gibt den im Aqua-Komplex beobachteten *trans*-Effekt nicht wieder. Zwei Sauerstoffatome des über zwei Lagen fehlgeordneten ClO₄⁻-Ions verbinden wiederum die Kationen über H-Brücken zu dimeren Einheiten. Die Abstände Ru-C_{cod} sowie die relativ kurzen C-C-Abstände der koordinierten cod-Doppelbindung, die auf eine geringe Fähigkeit des Aqua-Ru-Komplexfragments zur Rückbindung schließen lassen, sind innerhalb der Fehlergrenzen in beiden Komplexen dieselben.

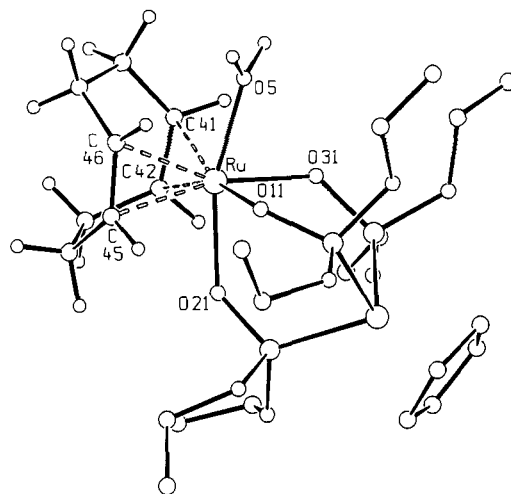


Abb. 3. Struktur von **5a** im Kristall (SCHAKAL). Abstände [Å]: Ru-O11 2.10(2), Ru-O21 2.09(2), Ru-O31 2.10(3), Ru-O5 2.10(2), Ru-C41 2.17(2), Ru-C42 2.17(2), Ru-C45 2.17(3), Ru-C46 2.19(4), C41-C42 1.38(1), C45-C46 1.385(9); Winkel [°]: O5-Ru-O11 81.2(6), O5-Ru-O21 162(2), O5-Ru-O31 81.3(7), (Mitte C41-C42)-Ru-O21 95, (Mitte C45-C46)-Ru-O5 95.

Die wenigen bisher durchgeführten Messungen zur Kinetik des Wasseraustauschs in metallorganischen Aqua- oder in nahe verwandten Komplexen^[18] lassen durchweg eine um den Faktor 10³-10⁵ erhöhte Austauschgeschwindigkeit gegenüber den Hexaaqua-Metall-Ionen gleicher Elektronenkonfiguration erkennen. Offensichtlich steht diese kinetische Labilität mit der längeren Metall-Wasser-Bindung in Beziehung. Ein entsprechender Zusammenhang konnte für die Ru^{II}-Acetonitril-Komplexe [Ru(CH₃CN)₆]²⁺, [C₆H₅Ru(CH₃CN)₃]²⁺ und [C₅H₅Ru(CH₃CN)₃]⁺, mit einer in dieser Reihenfolge zunehmenden Austauschgeschwindigkeit für Acetonitril dokumentiert werden^[19]. Die kinetische Labilität zusammen mit der thermischen Stabilität des dikationischen Komplexes **1** und die Möglichkeit einer reversiblen CO-Anlagerung (Schema 2) lassen hoffen, daß Dien(aqua)-Komplexe auch katalytisch wirksam sein können.

Arbeitsvorschrift

Eine Lösung, die 0.3 g (0.48 mmol) [Ru(H₂O)₆](OTs)₂ und 1.5 mL cod in 30 mL Ethanol enthält, wird 4 h bei Raumtemperatur unter Schutzgas gerührt. Es erfolgt ein Farbumschlag von rotviolett nach gelb. Das Lösungsmittel wird im Vakuum abgezogen, der Rückstand mit 5 mL Wasser aufgenommen und zur Entfernung von überschüssigem cod dreimal mit je 5 mL Hexan extrahiert. Nach Abziehen des Wassers im Vakuum verbleibt ein gelbes Öl. Durch Lösen in Aceton/Ethanol (4:1) und Kühlen auf -10 °C kann das Salz in Form orangegelber Nadeln erhalten werden. Ausbeute ca. 70-85%.

Eingegangen am 1. Oktober,
ergänzte Fassung am 14. Dezember 1991 [Z 4945]

CAS-Registry-Nummern:

1-(OTs)₂, 139015-58-0; **2**-(OTs)₂, 15694-44-7; **3**, 31742-01-5; **4**, 139015-59-1; **5a**-ClO₄, 139015-67-1; **5a**-PF₆, 139040-89-4; **5b**-PF₆, 139015-63-7; **5c**-PF₆, 139015-65-9; **6**-(OTs)₂, 139015-61-5; **7**, 121922-71-2.

- [1] C. K. Jørgensen, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1201–1202.
 [2] Y. Hung, W.-J. Kung, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 457–463.
 [3] a) P. Bernhard, L. Helm, I. Rapaport, A. Ludi, A. E. Merbach, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1984**, 302–303; b) M. Stebler-Röthlisberger, W. Hummel, P.-A. Pittet, H.-B. Bürgi, A. Ludi, A. E. Merbach, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1358–1363.
 [4] E. A. Ganja, T. B. Rauchfuss, C. L. Stern, *Organometallics*, **1991**, *10*, 270–275.
 [5] L. O. Spreer, I. Shah, *Inorg. Chem.* **1981**, *20*, 4025–4027.
 [6] U. Kölle, B. Fuss, *Chem. Ber.* **1984**, *117*, 753–762.
 [7] U. Kölle, W. Kläui, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 75–83.
 [8] U. Kölle, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1990**, *292*, 217–229.
 [9] Vergleiche D. V. McGrath, R. H. Grubbs, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 3611–3613.
 [10] W. Weber, P. C. Ford, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 1088–1092.
 [11] P. Bernhard, H.-B. Bürgi, J. Hauser, H. Lehmann, A. Ludi, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 3936–3941.
 [12] M. Stebler-Röthlisberger, A. Salzer, H.-B. Bürgi, A. Ludi, *Organometallics* **1986**, *5*, 298–302.
 [13] Nach unserer Beobachtung disproportioniert **2** in Wasser bei gelindem Erwärmen ($E^0(3\text{Ru}^{2+} \rightarrow 2\text{Ru}^{3+} + \text{Ru}) = -0.014\text{ V}$ (berechnet anhand der Standardpotentiale aus *Handbook of Chemistry and Physics*, 64th Ed., CRC Press, Boca Raton, FL, USA, **1983**, S. D 156)).
 [14] Siehe W. Kläui, *Angew. Chem.* **1990**, *102*, 661–670; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, *29*, 627–637.
 [15] G. Laurenczy, L. Helm, A. Ludi, A. E. Merbach, *Helv. Chim. Acta* **1991**, *74*, 1236–1238.
 [16] Strukturdaten: Raumgruppe *Pmmn* (Nr. 59), $a = 6.931(1)$, $b = 24.911(6)$, $c = 7.516(2)\text{ Å}$, $V = 1.9277(8)\text{ nm}^3$, $Z = 8/4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.832\text{ g cm}^{-3}$, Kristalldimensionen $0.4 \times 0.3 \times 0.2\text{ mm}$, ENRAF-Nonius CAD4, $\text{MoK}\alpha$, $\lambda = 0.7093\text{ Å}$, 293 K, $\omega/2\theta$ -Scan, $0 < \omega < 30^\circ$, Extinktionskoeffizient verfeinert zu 0.610×10^{-6} , empirische Absorptionskorrektur nach der ψ -Scan-Methode, 5485 Reflexe, davon 4381 mit $I > 3\sigma(I)$, 1724 unabhängige Reflexe mit $I > 3\sigma(I)$ und $\theta < 30^\circ$ in Strukturlösung und Verfeinerung; Nichtwasserstoffatome anisotrop, H-Atome der Aqua-Liganden und an Cl isotrop, übrige H-Atome nicht verfeinert, sondern in die Strukturfaktorrechnung einbezogen. 107 Parameter, $R = 0.024$, $R_w = 0.038$ (statistische Wichtung). Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, W-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-55845, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
 [17] Strukturdaten: Raumgruppe *P2₁/c*, $a = 12.515(2)$, $b = 12.410(3)$, $c = 23.719(5)\text{ Å}$, $\beta = 101.36(1)^\circ$, $V = 3.612(2)\text{ nm}^3$, $Z = 4$, $\rho_{\text{ber}} = 1.585\text{ g cm}^{-3}$, ENRAF-Nonius CAD4, $\text{MoK}\alpha$, 293 K, ω -Scan, $3^\circ < \theta < 25^\circ$, 5989 Reflexe, Extinktionskorrektur, empirische Absorptionskorrektur nach der ψ -Scan-Methode; mit 3589 unabhängigen Reflexen mit $I > 2\sigma(I)$ verfeinert, 434 Parameter, $R = 0.046$, $R_w = 0.047$ (statistische Wichtung). Perchlorat fehlgeordnet um eine Cl-O-Bindung, Wasserstoffbrückenbindungen $\text{ClO}_4\text{-H}_2\text{O}$. Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung siehe Lit. [16].
 [18] k_1 für den Wasseraustausch in $[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+} = 1.8 \times 10^{-2}\text{ s}^{-1}$ [11]; in $[(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+} = 11\text{ s}^{-1}$ [3 b]; k für den Wasseraustausch in $[\text{CpCr}(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+} \approx 10\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$ [5]; k für die Reaktion $[\text{Cp}^*\text{M}(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})]^{2+} + \text{SCN}^- \rightarrow [\text{Cp}^*\text{M}(\text{bpy})(\text{SCN})]^+ = 1.05\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$, $\text{M} = \text{Co}$; $111\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$, $\text{M} = \text{Rh}$; $325\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$, $\text{M} = \text{Ir}$ (J. Schneider, H. Elias, U. Kölle, *J. Serb. Chem. Soc.* **1990**, *55*, 695–700).
 [19] W. Luginbühl, P. Zbinden, P. A. Pittet, T. Armbruster, H.-B. Bürgi, A. E. Merbach, A. Ludi, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2350–2355.

Molekulare Maschinen: Molekülstruktur von $[(p\text{-Tol}_3\text{P})_{10}\text{Au}_{13}\text{Ag}_{12}\text{Cl}_8](\text{PF}_6)^-$ – ein Cluster mit einem ikosaedrischen, rotorähnlichen Metallgerüst und einer ungewöhnlichen Anordnung von Brückenliganden**

Von Boon K. Teo* und Hong Zhang

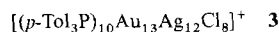
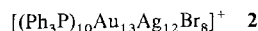
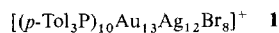
Die weitere Miniaturisierung ist eine große Herausforderung für die Mikroelektronik^[1]. Fortschritte können nur

[*] Prof. Dr. B. K. Teo, Hong Zhang
 Department of Chemistry, University of Illinois at Chicago
 Chicago, IL 60680 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde durch die U.S. National Science Foundation (Grant-Nr. 9115278) gefördert. Wir danken Prof. P. Pykkö, Helsinki, für den Hinweis auf die Wichtigkeit relativistischer Effekte.

über die Herstellung von Komponenten im Nanometerbereich erzielt werden („Nanotechnologie“, molekulare Maschinen, molekulare Computer usw.^[2, 3]). Für deren Aufbau gibt es prinzipiell zwei Möglichkeiten: die Miniaturisierung bestehender Technologien in der Mikroelektronik („Top-down“-Methode)^[1] und der Aufbau molekularer oder supramolekularer Einheiten mit spezifischen Funktionen und Eigenschaften („Bottom-up“-Methode)^[4–7]. Diese organisierten und funktionalen Übermoleküle und -komplexe^[4] können entweder durch direkte Synthese oder durch Selbstorganisation konstruiert werden, und sie sind Prototypen für kompliziertere molekulare Funktionseinheiten^[5]. Das von uns entwickelte Konzept der „Cluster von Clustern“^[8–10] zum Aufbau großer Clusteraggregate aus kleineren Clustern läßt sich zur Konzeption und Synthese von „Überclustern“ nutzen, die dann als Modelle für molekulare Maschinen wohldefinierter Struktur fungieren könnten. Die Triebkraft einer solchen spontanen Clusterbildung ist das in der Natur häufig beobachtete Prinzip der „Selbstorganisation/Selbstähnlichkeit“^[8, 11, 12]. Wir berichten hier über einen neuen, aus 25 Atomen bestehenden Cluster, der zusammen mit zwei weiteren, kürzlich beschriebenen Clustern dieser Serie als molekularer Rotor mit zwei eckenverknüpften Metall-Ikosaedern angesehen werden kann. Dieser Übercluster kann deshalb auch als „biikosaedrischer Rotor“ bezeichnet werden. Das ellipsoide (gestreckte) Metallgerüst mißt ungefähr $1 \times 1 \times 1.5\text{ nm}^3$, so daß diese Clusterserie als Prototyp für Nanometer-Rotoren betrachtet werden kann.

Unsere jüngsten Arbeiten über Synthese und Struktur von Phosphan-Au-Ag-Halogenidclustern lieferten eine Serie von Clustern, die als eckenverknüpfte Polyikosaeder bezeichnet werden können^[8–10]. Zentraler Baustein ist ein aus 13 Metallatomen (Au_7Ag_6) bestehendes Ikosaeder, und der Aufbau wird über die Eckenverknüpfung diktiert^[8, 9]. Der erste Cluster in dieser Serie war das aus 25 Metallatomen bestehende Kation **1** (als PF_6^- -Salz isoliert), das aus zwei goldzentrierten Au_7Ag_6 -Ikosaedern mit einem gemeinsamen Au-Atom besteht (Anzahl der Metallatome: $2 \times 13 - 1 = 25$)^[10b]. Die benachbarten Metallatom-Fünfecke in **1** stehen auf Lücke zueinander (staggered, *s*), wodurch drei ikosaedrische (oder doppelt überdachte pentagonal-antiprismatische) Käfige resultieren (*sss*-Konformation). Kürzlich wurde für das SbF_6^- -Salz des Clusterkations **2** auch die neuartige auf Lücke/ekliptisch/auf Lücke-Konformation (*ses*) gefunden^[10c]. In diesem Fall stehen die beiden mittleren Ag_5 -Fünfecke ekliptisch (*e*) zueinander, was zu einem zentralen doppelt überdachten pentagonal-prismatischen Käfig führt. Das Kation **3** hat nun eine neue Metallgerüstkonformation, die ungefähr zwischen der von **1** und **2** liegt, und weist eine ungewöhnliche Anordnung der Brückenliganden auf, wie sie auch von **1** und **2** nicht bekannt ist. Größere Cluster dieser



Serie sind das aus 37 Metallatomen aufgebaute Kation $[(p\text{-Tol}_3\text{P})_{12}\text{Au}_{18}\text{Ag}_{19}\text{Br}_{11}]^{2+}$ ^[10e] sowie die 38- und 46kernigen Komplexe $[(p\text{-Tol}_3\text{P})_{12}\text{Au}_{18}\text{Ag}_{20}\text{Cl}_{14}]$ ^[10f, g] bzw. $[(\text{Ph}_3\text{P})_{12}\text{Au}_{24}\text{Ag}_{22}\text{Cl}_{10}]$ ^[10h]. In diesen Strukturen sind die ikosaedrischen Einheiten anstatt durch (sich durchdringende) Ikosaeder (wie in der *sss*-Konformation) durch (sich durchdringende) doppelt überdachte pentagonale Prismen (wie in der *ses*-Konformation) verbunden^[10h]. Auf anderen Strukturelementen basierende und nach anderen Aufbauprinzipien konstruierte Cluster sind in großer Zahl bekannt^[13–19].