

Schrittweiser Aufbau von $[(C_5H_5)_4(C_5Me_5)_4Co_4Rh_4(CN)_{12}]^{4+}$, einem „metallorganischen Kasten“**

Kevin K. Klausmeyer, Thomas B. Rauchfuss* und Scott R. Wilson

Festkörper-Koordinationspolymere^[1] und molekulare Koordinationsverbände^[2–4] werden üblicherweise durch bifunktionelle organische Liganden wie 4,4'-Bipyridin aufgebaut, wobei die Knotenpunkte der Verbindungen oft quadratisch-planar oder tetraedisch koordinierte Metallzentren sind. Ein großer Fortschritt auf diesem Gebiet wäre es, wenn man die bei Übergangsmetallkomplexen am weitesten verbreitete Geometrie einbeziehen könnte: die oktaedrische. Durch die Verwendung oktaedrischer Bausteine ließen sich würfelförmige Strukturen erhalten. Hier berichten wir über die Verwirklichung dieses Ziels durch die Synthese einer kubischen Anordnung aus über Cyangruppen verbundenen^[5] Metalloktaedern, einer Untereinheit der polymeren Hexacyanometallate. Die als Preußischblau^[6] bezeichneten Substanzen wie $Fe_4[Fe(CN)_6]_3$ sind infolge der sechsfachen Verbrückung der oktaedrischen $\{M(CN)_6\}^{n-}$ -Untereinheiten polymer. Bei unserem Ansatz haben wir drei dieser Cyangruppen durch einen Cyclopentadienyl-Liganden ersetzt, der eine Fläche des Metall-Oktaeders blockiert. Dadurch wird die Polymerisation verhindert, und es resultiert eine Klasse von Käfigverbindungen mit einer kastenartigen Architektur.

Zunächst wurde mit den Tricyanometallaten $Et_4N-[Cp^*Rh(CN)_3]^-$ **1**^[7] und $K[CpCo(CN)_3]$ **2**^[8] eine Reihe molekularer Quadrate hergestellt ($Cp^* = C_5Me_5$, $Cp = C_5H_5$). So reagierten **1** und $[(Cp^*RhCl_2)_2]$ (CH_2Cl_2 -Lösung, 25 °C, 2 h) zu **3**, das nach Reinigung über Sephadex LH-20 in Form von orangefarbenen Kristallen isoliert wurde (Schema 1). Das zwei Linien enthaltende ¹H-NMR-Spektrum von **3** weist darauf hin, daß die Rh-C-Bindungen beim Aufbau des Quadrats erhalten bleiben. Andere $\{M(CN)_4\}$ -Quadrate sind zwar bekannt,^[9] doch ist diese $(2M(CN)_2 + 2M')$ -Synthese-

route neu.^[10] $[(Cymol)RuCl_2]_2$ ($Cymol = 4\text{-Isopropyltoluol}$; $C_{10}H_{14}$) und **1** reagieren zu **4**. Das ¹H-NMR-Signal der C_5Me_5 -Gruppe von **4** ist in Einklang mit einem der bei **3** registrierten Signale und wird der $\{Cp^*Rh(\mu-CN)_2(CN)\}$ -Einheit zugeordnet. In analoger Weise wurde mit $[CpCo(CN)_3]^-$ das Co_2Rh_2 -Quadrat **5** hergestellt, wobei hier das Cyanidion über das Stickstoffatom an Rh gebunden ist. Eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse bestätigte die Struktur von **3** (Abb. 1).^[11]

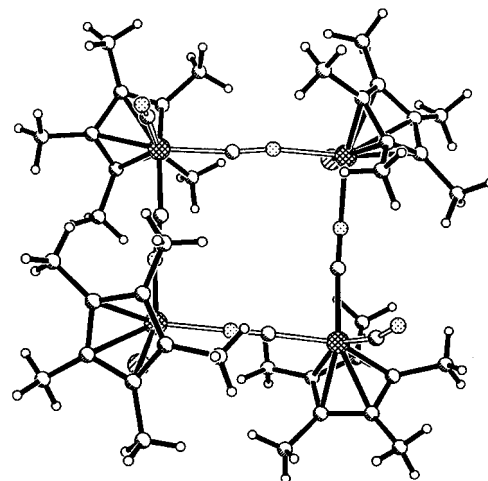
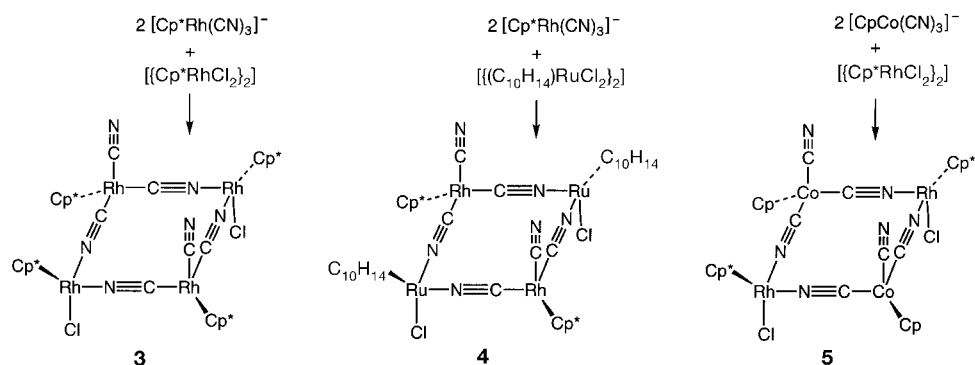


Abb. 1. ORTEP-Darstellung der Struktur von **3** im Kristall; thermische Ellipsoide für 50% Wahrscheinlichkeit.

Vermutlich könnten viele Arten derartiger molekularer Objekte hergestellt werden, wenn man $[(C_5R_5)M(CN)_3]^-$ für den Einbau der Sperrliganden einsetzt. Von besonderem Interesse ist ein „molekularer Kasten“ vom Typ $[(C_5R_5)_8M_8(\mu-CN)_{12}]$, bei dem Metallzentren die acht Ecken besetzen. Molekülmodellen zufolge sollten die sterischen Wechselwirkungen zwischen zwei Cp^* -Einheiten den Aufbau des würfelförmigen Käfigs $[Cp^*_8M_8(CN)_{12}]$ verhindern; solche kastenartigen Architekturen könnten jedoch verwirklicht werden, wenn man die Hälfte der Cp^* -Liganden durch die kleineren Cp -Gruppen ersetzen würde.

Die Synthese des Kasten-förmigen Komplexes **6** gelang durch Abspaltung der Chlorid-Liganden von **5** mit $AgPF_6$ ($MeCN$ -Lösung, 25 °C, 12 h; Schema 2). NMR-Messungen zufolge verläuft die Umsetzung nahezu quantitativ. Es sei darauf hingewiesen, daß alle zwölf $\mu-CN$ -Einheiten von

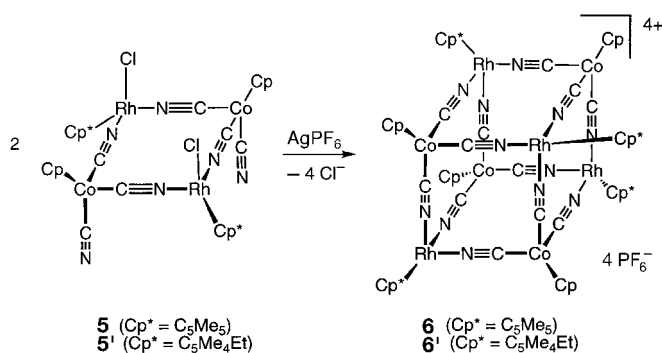


Schema 1. Aufbau der $M_2M_2(CN)_4$ -Quadrate.

[*] Prof. T. B. Rauchfuss, Dr. K. K. Klausmeyer, Dr. S. R. Wilson
School of Chemical Sciences, University of Illinois
Urbana, IL 61801 (USA)
Fax: (+1) 217-333-2685
E-mail: Rauchfuz@uiuc.edu

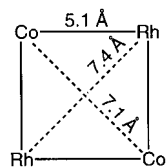
[**] Diese Arbeit wurde vom U.S. Department of Energy unterstützt.

den zwei $[Co_2Rh_2(CN)_6]$ -Eduktmolekülen zur Verfügung gestellt werden und keine M-C-Bindungen aufgebrochen werden müssen. Das bei 500 MHz aufgenommene ¹H-NMR-Spektrum des Produktes ist sehr einfach: Es enthält je ein Signal für Cp und Cp^* im Intensitätsverhältnis 1:3. Die Einfachheit des ¹H-NMR-Spektrums weist auch darauf hin,

Schema 2. Synthese von **6**-4PF₆ und **6'**-4PF₆.

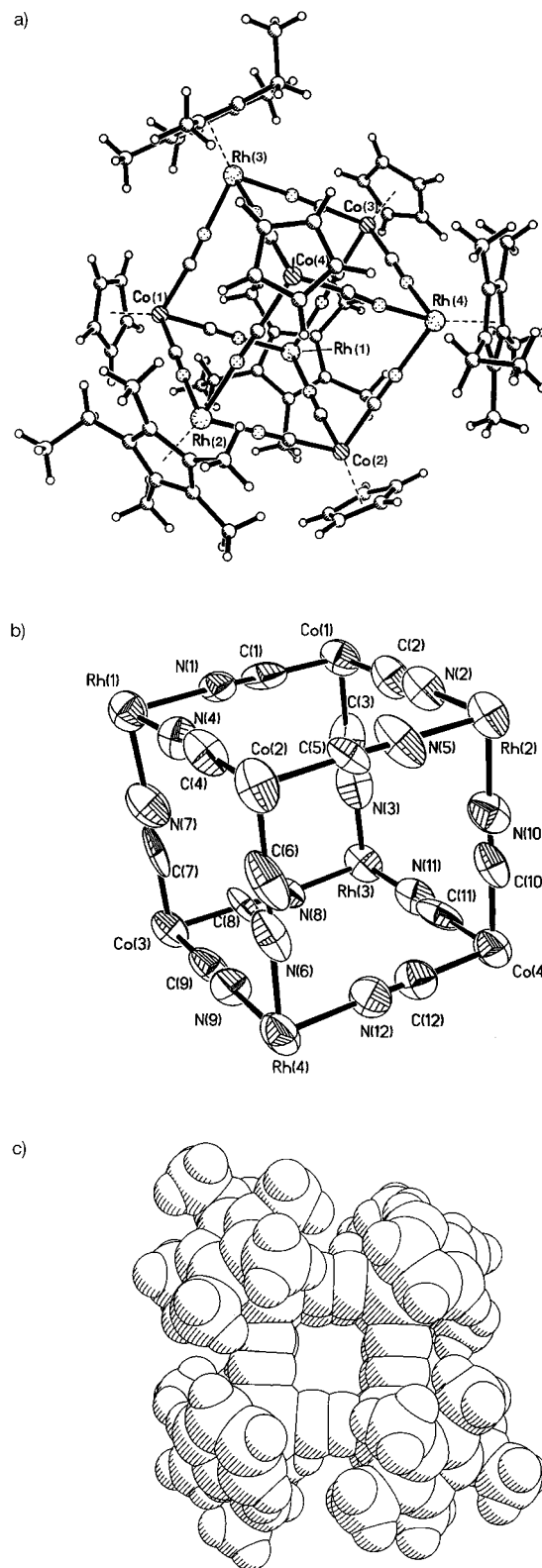
daß die Co-C-Verbindungen erhalten bleiben; der Käfig ist also idealisiert T_d -symmetrisch. Der Kastenkomplex **6** wurde auch anhand seines Elektrospray-Massenspektrums charakterisiert, das einen Peak für das Molekülion von $[(\text{Cp}^*\text{Rh})_4][(\text{CpCo}(\mu\text{-CN})_3)_4]^{4+}$ (P^{4+}) bei $m/z = 440.5$ und auch Signale der erwarteten Addukte bei 1025 ($[\text{P} \cdot 2(\text{PF}_6)]^{2+}$) und 2195 ($[\text{P} \cdot 3(\text{PF}_6)]^+$) enthält. Wir haben auch das mit **6** verwandte – und einfacher zu kristallisierende – Derivat **6'** charakterisiert, das aus dem entsprechenden Quadrat **5'** erhalten wurde. An **5'** und **6'** haben wir ^{13}C -NMR-Messungen (Isotopenanreicherung durch Verwendung von 30 % $^{13}\text{CN}^-$ bei der Synthese) durchgeführt, um die Symmetrie der Metallzentren zu untersuchen. Bei **5'** registrierten wir CN-Signale bei $\delta = 130.2$ und 120 im Intensitätsverhältnis 2:1, wie man es für $\mu\text{-CN}$ und endständige CN-Liganden erwartet; bei **6'** registrierten wir ein intensives CN-Signal bei $\delta = 132.4$.

Den Röntgenstrukturanalysen nach ist das Kation **6'** (Abb. 2) hochsymmetrisch;^[12] es enthält acht oktaedrische Metallzentren (die Positionen sind alternierend von Co und Rh besetzt), die von zwölf CN-Liganden überbrückt werden. Die Metall-Ligand-Abstände und Winkel weisen auf eine Verbindung ohne sterische Spannungen hin, was mit dem einfachen Aufbau prozess in Einklang steht. Die Regelmäßigkeit des würfelförmigen Käfigs äußert sich darin, daß alle C-Co-C-Winkel im Bereich von 90–95° und die N-Rh-N-Winkel im Bereich von 85–89° liegen. Der Unterschied dieser Bereiche spiegelt die relativen Größen beider Typen von Cyclopentadienyl-Liganden wider. Sechs MeCN-Lösungsmittelmoleküle befinden sich in der Nähe der sechs Flächen des Kastens, sind aber weder an den Käfig gebunden, noch befinden sie sich im Innenraum. Die Größe des Clusters kann aus den Abmessungen der nahezu quadratischen Flächen abgeschätzt werden (Schema 3). Wenn man einen idealen Würfel annimmt, dessen Winkel alle 90° betragen und dessen Kanten 5.1 Å lang sind, dann beträgt das Kastenvolumen ca. 133 Å³.

Schema 3. Dimensionen der Rh₂Co₂-Flächen von **6'**.

Wir haben hiermit würfelförmige Molekülkäfige hergestellt, deren kastenartiger Kern an die Untereinheiten der Gitterstruktur von Preußischblau erinnert. Das recht große Kastenvolumen weckt das Interesse, das Wirt-Gast-Verhalten dieser Verbindungen zu untersu-

chen. Vermutlich läßt sich die beschriebene Synthesemethode an die Herstellung verwandter organometallischer Cyano-metallate anpassen.

Abb. 2. a) ORTEP-Darstellung der Struktur von **6'** im Kristall; thermische Ellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit. b) Das innere [Co₄Rh₄(CN)₁₂]-Gerüst; thermische Ellipsoide für 50 % Wahrscheinlichkeit. c) Kalottenmodell des kationischen Käfigs mit Blick auf eine Quadratfläche.

Experimentelles

6'-4PF₆: Eine Lösung von 0.105 g (0.107 mmol) **5'** in 20 mL CH₃CN wurde zu einer Lösung von 0.054 g (0.214 mmol) AgPF₆ in 2 mL CH₃CN gegeben. Nach 12 h wurde die Suspension 15 min bei 5000 U min⁻¹ zentrifugiert. Die überstehende Flüssigkeit wurde 24 h aufbewahrt. Nach Entfernung des Lösungsmittels wurde ein gelbes Öl erhalten (weiteres AgCl wurde durch Filtration über Celite entfernt). Das Öl wurde mit ≈ 3 mL CH₃CN extrahiert. Nach Zugabe von 50 mL Et₂O wurden 0.078 g Produkt erhalten (60 % bezogen auf **5'**). ¹H-NMR (500 MHz, [D₃]CH₃CN, 22 °C, TMS): δ = 5.71 (s, 20H; C₅H₅), 2.34 (q, 8H; CH₃CH₂), 1.77 (d, 48H; (CH₃)₄C₅), 1.17 (t, 12H; CH₃CH₂); ¹³C-NMR (125 MHz, [D₃]CH₃CN, 22 °C, TMS; auf 30 % ¹³C angereicherte Probe): δ = 132.4 (s; CN). IR (KBr): ν̄ = 2180 cm⁻¹ (C≡N); C,H,N-Analyse (zwei Chargen): ber. für C₇₆H₈₈Co₄F₂₄N₁₂P₄Rh₄: C 38.09, H 3.70, N 7.01; gef.: Charge A: C 37.61, H 3.74, N 6.51; Charge B: C 37.75, H 3.75, N 6.40.

Eingegangen am 27. Februar 1998 [Z11368]

Stichwörter: Cobalt • Käfigverbindungen • Koordinationschemie • Rhodium

noklin, $P2_1/c$: $a = 15.177700(10)$, $b = 49.7980(6)$, $c = 16.1562(2)$ Å, $\beta = 116.1830(10)^\circ$; $Z = 4$; $V = 10957.7(2)$ Å³; $\rho_{\text{ber.}} = 1.602$ g cm⁻³; 32 454 Reflexe ($R_{\text{int}} = 0.1116$), 5656 beobachtete ($I > 2\sigma(I)$) Reflexe; GOF auf $F^2 = 1.048$; R_I (beobachtete Daten) = 0.122, $wR_2 = 0.2835$. Die PF₆⁻-Gegenionen sind fehlgeordnet.

[13] Datensammlung auf einem Siemens-CCD-Diffraktometer, Strukturlösung mit Direkten Methoden (SHELX suite). Die kristallographischen Daten (ohne Strukturaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Strukturen wurden als „supplementary publication no. CCDC-101 173“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ (Fax: (+44) 1223-336-033; E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

Mehrfachkoordination an Arene: die Koordination von sechs Rutheniumatomen an Naphthalin-1,8-diyl in [Ru₆(μ₆-C₁₀H₆)(μ₃-PPh)(CO)₁₄]**

Antony J. Deeming* und Caroline M. Martin

Die Untersuchungen zum Einbau von Arenen in Clusterverbindungen werden durch die mögliche Verwendung dieser Verbindungen als Modelle für die Chemisorption an Metalloberflächen und durch den Wunsch, die Struktur und Reaktivität von Arenen zu modifizieren, stimuliert.^[1,2] Die Reaktionen von Benzol mit Metallclustern wurden daher in den letzten Jahren umfassend erforscht.^[3] Die vorherrschenden Koordinationsarten sind η⁶-Koordination am einzelnen Metallatom, μ₃-η², η², η²-Koordination über eine dreieckige Clusterseite und Kombinationen dieser beiden Typen mit σ-M-C-Bindungen wie in Phenyl- und ortho-Phenyl(1,2-Didehydrobenzol)-Systemen. Einige dieser Bindungsarten ähneln der Chemisorption von Benzol an einer (111)-Metalloberfläche oder an Stufenversetzungen auf diesen Oberflächen.^[4] Es wurden jedoch nur relativ wenige Cluster beschrieben, die komplexere, polycyclische Arene wie Naphthalin oder Anthracen enthalten. Untersuchungen zu diesen Verbindungen werden oft durch die schwierige Einführung des polycyclischen Arens in die Koordinationssphäre des Clusters erschwert. Sie beschränkten sich daher bisher hauptsächlich auf mono- und dinucleare Verbindungen mit Wechselwirkungen durch σ-Bindungen wie in [Fe(C₁₀H₇)₄][LiOEt₂]₂^[5] oder häufiger durch π-Komplexierung über η²-, η⁴-, η⁶- oder bisallylische η³:η³-Wechselwirkungen wie in den Verbindungen [Rh₂(C₅Me₅)₂(1,2-η²-3,4-η²-C₁₀H₈)(PMe₃)₂]₂^[6] [RhCp(η⁴-C₁₄H₁₀)]₂^[7] [Ru(η⁴-C₈H₁₂)(η⁶-C₁₀H₈)]₂^[8] und [Fe₂(CO)₆(μ-η³:η³-C₁₄H₁₀)]₂^[9]. Eines unserer derzeitigen Ziele ist deshalb,

- [1] a) P. Losier, M. J. Zaworotko, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 2957; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 2779; b) O. M. Yaghi, C. E. Davis, G. M. Li, H. L. Li, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2861, zit. Lit.
- [2] a) M. Fujita, K. Ogura, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *148*, 249; b) P. J. Stang, N. E. Persky, J. Manna, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 4777; c) E. C. Constable, *Nature* **1995**, *374*, 760; E. C. Constable, D. Phillips, *Chem. Commun.* **1997**, 827; d) G. S. Hanan, D. Volkmer, U. Schubert, J.-M. Lehn, G. Baum, D. Fenske; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1929; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1843; e) G. Rapenne, C. O. Dietrich-Buchecker, J. P. Sauvage, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 10932.
- [3] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [4] a) O. M. Yaghi, H. Li, T. L. Groy, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 4239; b) J. Lu, T. Paliwala, S. C. Lim, C. Yu, T. Niu, A. J. Jacobson, *ibid.* **1997**, *36*, 923; c) R. V. Slone, D. I. Yoon, R. M. Calhoun, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 11813.
- [5] a) W. P. Fehlhammer, M. Fritz, *Chem. Rev.* **1993**, *93*, 1243; b) K. R. Dunbar, R. A. Heitz, *Prog. Inorg. Chem.* **1997**, *45*, 283; c) H. Vahrenkamp, A. Geiss, G. N. Richardson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3643.
- [6] Die Chemie von Preußischblau ist altbekannt (aber immer noch aktuell, siehe Lit.[5]): a) *Miscellanea Berolinense ad incrementum scientiarum*, Berlin, **1710**, *I*, 377c; b) C. Brown, *Philos. Trans. R. Soc. London* **1724**, *33*, 17; c) P. J. Macquer, *Mem. Math. Phys.* **1752**, *2*, 87. Aufgrund von Defekten hat Preußischblau eine recht komplizierte Struktur: F. Herne, P. Fischer, A. Luchi, W. Hälg, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 956.
- [7] Eine detaillierte Beschreibung der Synthese von [Cp*M(CN)₃]⁻ (M = Ir, Rh) wird an anderer Stelle vorgestellt werden: S. E. Contakes, K. K. Klausmeyer, T. B. Rauchfuss, unveröffentlichte Ergebnisse.
- [8] J. A. Dineen, P. L. Pauson, *J. Organomet. Chem.* **1972**, *43*, 209.
- [9] a) [closo-{3-PPh₃-3-(μ-CN)-3,1,2-RhC₂B₃H₁₁}]₄: W. C. Kalb, Z. Demidowicz, D. M. Speckman, C. Knobler, R. G. Teller, M. F. Hawthorne, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 4027; b) [(Cp₂*Rh₂(μ-CH₂)₂(μ-CN)₂)₂]²⁺: J. Martinez, H. Adams, N. A. Bailey, P. M. Maitlis, *J. Organomet. Chem.* **1991**, *405*, 393; c) [(Cp₂Ti(μ-CN))₄]: P. Schinnerling, U. Thewalt, *ibid.* **1992**, *431*, 41.
- [10] Diese (2M(CN)₂+2M')-Syntheseroute zu einer quadratischen Verbindung läßt den Schluß zu, daß eine (4M(CN)₃+4M')-Syntheseroute zu einem Kasten möglich ist; Umwandlungen dieser Art werden an anderer Stelle veröffentlicht werden.
- [11] Kristallstrukturanalyse^[13] von **3** (C₄₆H₆₀N₆Cl₂Rh₄): 0.18 × 0.07 × 0.05 mm; $T = 175$ K; $\lambda = 0.71073$ Å; tetragonal, $P4_2/c$; $a = b = 16.8743(8)$ Å, $c = 8.7257$ Å; $Z = 2$; $V = 2484.6(2)$ Å³; $\rho_{\text{ber.}} = 1.577$ g cm⁻³; $\mu = 1.449$ mm⁻¹; 3036 Reflexe; GOF auf $F^2 = 1.146$; $R_I = 0.0570$, $wR_2 = 0.0968$.
- [12] Kristallstrukturanalyse^[13] von **6'-4PF₆·6 MeCN** (C₈₈H₁₀₆N₁₈Co₄F₂₄P₄Rh₄): 0.28 × 0.20 × 0.06 mm; $T = 175$ K; $\lambda = 0.71073$ Å; mo-

[*] Prof. A. J. Deeming
Department of Chemistry, University College London
20 Gordon Street, London, WC1H 0AJ (Großbritannien)
Fax: (+44) 171-380-7463
E-mail: a.j.deeming@ucl.ac.uk
C. M. Martin
University Chemical Laboratory
Cambridge, CB2 1EW (Großbritannien)

[**] Diese Arbeit wurde durch das EPSRC und den University of London Central Research Fund unterstützt.