

Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Ludwig-Maximilians-Universität München

Neue $\{\text{RuNO}\}^6$ - und
Ruthenium(II)-Komplexe
mit Bioliganden

Helene Giglmeier
aus
Traunstein

2010

Erklärung:

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Prof. Dr. Peter Klüfers betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 16.07.2010

.....
Helene Giglmeier

Dissertation eingereicht am 16.07.2010

1. Gutachter Prof. Dr. P. Klüfers

2. Gutachter Prof. Dr. K. Karaghiosoff

Mündliche Prüfung am 03.09.2010

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2007 bis Juli 2010 am Department für Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität unter Anleitung von Prof. Dr. P. Klüfers durchgeführt.

Meinen Eltern

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
1.1	Ruthenium	1
1.2	Stickstoffmonoxid	2
1.3	PLI-Effekt und NO-release	3
1.4	Rutheniumnitrosylkomplexe	5
1.5	Zielsetzung	5
2	Ergebnisse	6
2.1	Umsetzungen mit $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$	10
2.1.1	Oxalsäure	11
2.1.2	Glycolsäure	14
2.1.3	rac-Milchsäure	16
2.1.4	Äpfelsäure	18
2.1.5	Xylarsäure	21
2.1.6	Umsetzungen mit weiteren α -Hydroxycarbonsäuren	26
2.1.7	Anhydroerythrit	28
2.1.8	Ethylenglycol	29
2.1.9	rac-Threit	31
2.1.10	Umsetzungen mit weiteren Polyolen	34
2.1.11	Umsetzungen mit Methylglycosiden	35
2.2	Umsetzungen mit $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bipyr})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$	37
2.2.1	Oxalsäure	37
2.2.2	Glycolsäure	38
2.2.3	rac-Äpfelsäure	39
2.2.4	Umsetzungen mit weiteren α -Hydroxycarbonsäuren	41
2.3	Umsetzungen mit $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpma})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$	43
2.3.1	Oxalsäure	43
2.3.2	Umsetzungen mit α -Hydroxycarbonsäuren	45
2.4	2,6-Bispyrrolidinyipyridin	49
2.4.1	Oxalat	51
2.4.2	α -Hydroxycarbonsäuren	52
2.4	Umsetzungen mit $\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpy})\text{Cl}_3$	54
2.4.1	Oxalsäure	55
2.4.2	Umsetzung mit Xylarsäure	57
2.4.3	Umsetzungen mit weiteren α -Hydroxycarbonsäuren	58
2.4.4	Umsetzungen mit Polyolen	59
2.5	Umsetzungen mit $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpm})\text{Cl}_3]$	61

2.5.1 Oxalsäure.....	63
2.5.2 Umsetzungen mit α -Hydroxycarbonsäuren und Polyolen	64
2.6 Ru(II)-Komplexe mit Aminosäuren und Glycosen	66
2.6.1 D-Ribose	67
2.6.2 D-Arabinose	68
2.6.3 D-Galactose.....	68
2.6.4 D-Mannosamin	68
2.6.5 L-Alanin.....	69
2.6.6 Nitrosylierung des Ru(II)-Alanin-Komplexes	69
2.7 PLI- und photo-release-Untersuchungen an $\{\text{RuNO}\}^6$ -Verbindungen.....	70
2.7.1 $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{GlyacH}_2)]\text{BPh}_4$	71
2.7.2 $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{rac-LacH}_2)]\text{BPh}_4$	72
2.7.3 Weitere Untersuchungen an $[\text{Ru}(\text{terpy})]$ -Komplexen	73
2.7.4 Photountersuchungen an $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bipyr})]$ -Komplexen.....	74
3 Diskussion	76
3.1 Dreizählige Hilfsliganden.....	76
3.1.1 Reaktivität	76
3.1.2 α -Hydroxycarbonsäuren.....	76
3.1.3 Dirole, Polyole und Methylglycoside	77
3.1.4 Chelatfünf- versus Chelatsechsringe	78
3.1.5 Umsetzungen mit aliphatischen Stickstoffliganden	78
3.1.6 Kristallisationsneigung.....	79
3.1.7 NMR-spektroskopische Untersuchungen an $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexen	79
3.1.8 IR-spektroskopische Untersuchungen an $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexen	80
3.2 Zweizählige Hilfsliganden	81
3.3 Ru(II)-Komplexe	81
3.3.1 Reaktionen mit Glycosen und Glycosaminen	81
3.3.2 Nitrosylierung von Ruthenium(II)-Komplexen.....	83
3.4 Photoinduzierte Ereignisse an $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexen.....	83
3.4.1 Photoinduzierte Bindungsisomerie	83
3.4.2 Photorelease	84
4 Zusammenfassung	85
5 Experimenteller Teil.....	90
5.1 Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechniken.....	90
5.2 Analytische Methoden.....	90
5.3 Reagenzien	90
Anmerkungen	93
5.4 Darstellung und Charakterisierung der Ausgangsverbindungen.....	94
5.4.1 Synthese von Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat	94

5.4.2	Synthese von 2,6-Bispyrazolylypyridin	95
5.4.3	Synthese von 2,6-Bis-pyrrolidin-1-ylmethyl-pyridin.....	96
5.4.4	Synthese von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})\text{Cl}_2]\text{PF}_6^{[48]}$	97
5.4.5	Synthese von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})\text{Cl}_2]\text{Cl}$	98
5.4.6	Synthese von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bipyr})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$	99
5.4.7	Synthese von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpma})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$	100
5.4.8	Synthese von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpp})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$	101
5.4.9	Synthese von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpy})\text{Cl}_3]$	102
5.4.10	Synthese von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpm})\text{Cl}_3]$	103
5.4.11	Synthese von $[\text{Ru}(\text{Cl}_2)(\text{PPh}_3)(\text{terpy})]$	104
5.5	Umsetzungen mit $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})\text{Cl}_2]^+$	105
5.5.1	$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{ox})]\text{PF}_6 \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ (1)	105
5.5.2	$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{ox})]\text{oxH} \cdot 0.5 \text{ oxH}_2 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$ (2).....	105
5.5.3	$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{GlyacH}_2)]\text{BPh}_4$ (3).....	106
5.5.4	$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{GlyacH}_2)]\text{PF}_6$ (4).....	107
5.5.5	$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{rac-LacH}_2)]\text{PF}_6$ (5).....	108
5.5.6	rac-Milchsäure	108
5.5.7	$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{rac-MalH}_2)]\text{PF}_6$ (6).....	109
5.5.8	rac-Äpfelsäure.....	109
5.5.9	$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{L-MalH}_2)]\text{PF}_6$ (7)	111
5.5.10	Xylarsäure (8).....	111
5.5.11	Xylarsäure-Zweikernkomplex.....	112
5.5.12	D-Gluconsäure	112
5.5.13	D-Galacturonsäure	113
5.5.14	D-Glucuronsäure.....	114
5.5.15	L-Weinsäure.....	114
5.5.16	$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{AnErytH}_2)]\text{BPh}_4$ (9)	116
5.5.17	$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{EthdH}_2)]\text{BPh}_4$ (10)	117
5.5.18	$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{rac-Thre1,2H}_2)]\text{BPh}_4$ (11)	118
5.5.19	D-Arabit	119
5.5.20	Xylit.....	119
5.5.21	Ribit.....	120
5.5.22	Methyl- β -D-ribofuranosid.....	120
5.5.23	Methyl- α -D-glucofuranosid	121
5.5.24	Methyl- β -D-xylopyranosid	122
5.5.25	Methyl- α -D-mannopyranosid	122
5.6	Umsetzungen mit $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bipyr})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$	124
5.6.1	$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bipyr})(\text{ox})]\text{PF}_6$ (12)	124
5.6.2	$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bipyr})(\text{GlyacH}_2)]\text{BPh}_4$ (13).....	125

5.6.3 rac-Milchsäure	126
5.6.4 [Ru(NO)(bipyr)(rac-malH ₋₁)]PF ₆ (14)	126
5.6.5 rac-Äpfelsäure.....	127
5.6.6 D-Gluconsäure	127
5.6.7 D-Chinasäure	128
5.6.8 Xylarsäure	129
5.6.9 D-Maltobionsäure	129
5.7.10 D-Galacturonsäure	130
5.8 Umsetzungen mit Ru(NO)(bmpa)Cl ₂]PF ₆	131
5.8.1 Oxalsäure (15)	131
5.8.2 Glycolsäure.....	132
5.8.3 rac-Milchsäure	132
5.8.4 rac-Äpfelsäure.....	133
5.8.5 L-Weinsäure.....	134
5.8.6 Xylarsäure	135
5.8.7 Xylarsäure-Zweikernkomplex.....	135
5.8.8 D-Lactobionsäure.....	136
5.8.9 D-Gluconsäure	137
5.8.10 R(-)-Citramalsäure.....	137
5.8.11 D-Chinasäure	138
5.8.12 D-Galacturonsäure	139
5.9 Umsetzungen mit [Ru(NO)(bpp)Cl ₂]PF ₆	140
5.9.1 Oxalsäure (17)	140
5.9.2 Glycolsäure.....	140
5.10 Umsetzungen mit [Ru(NO)(bpy)Cl ₃]	141
5.10.1 Oxalsäure (18)	141
5.10.2 Glycolsäure.....	141
5.10.3 rac-Milchsäure	141
5.10.4 rac-Äpfelsäure.....	142
5.10.5 D-Chinasäure	142
5.10.6 Xylarsäure (19).....	142
5.10.7 Xylit.....	143
5.10.8 Ribit.....	143
5.10.9 Mannit	143
5.11 Umsetzungen mit [Ru(NO)(bpm)Cl ₃]	145
5.11.1 Oxalsäure (21)	145
5.11.2 Glycolsäure.....	145
5.11.3 Umsetzung mit Zitronensäure	145
5.11.4 Xylit.....	146

5.12 Umsetzungen mit [Ru(terpy)(PPh ₃)Cl ₂].....	147
5.12.1 D-Ribose	147
5.12.2 D-Arabinose.....	147
5.12.3 D-Galactose.....	147
5.12.4 D-Mannosamin	148
5.12.5 L-Alanin.....	148
5.13 NMR-Spektroskopie.....	149
5.14 Röntgenstrukturanalyse	149
6 Anhang	151
6.1 Zellplots.....	151
6.2 Angaben zu den Strukturbestimmungen	172
7 Literaturverzeichnis.....	183

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1:	Bei der Olefinmetathese verwendete Grubbs-Katalysatoren.	1
Abbildung 2:	Molekülorbitalschema von Stickstoffmonoxid.	2
Abbildung 3:	PLI-Effekt am Beispiel Natriumnitroprussid.	3
Abbildung 4:	Übersicht der verwendeten Stickstoff-Hilfsliganden.	6
Abbildung 5:	Verwendete Liganden bei der Umsetzung mit $\{\text{RuNO}\}^6$ -Precursorn.....	9
Abbildung 6:	ORTEP-Darstellung von 1	11
Abbildung 7:	ORTEP-Darstellung von 2	12
Abbildung 8:	ORTEP-Darstellung von 3	14
Abbildung 9:	ORTEP-Darstellung von 4	15
Abbildung 10:	ORTEP-Darstellung von 5	17
Abbildung 11:	ORTEP-Darstellung von 6	18
Abbildung 12:	MERCURY-Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen in 6	19
Abbildung 13:	ORTEP-Darstellung von 7	20
Abbildung 14:	Bindungsmuster an der Xylarsäure.	21
Abbildung 15:	^{13}C -NMR Spektren der Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ mit Xylarsäure.	24
Abbildung 16:	ORTEP-Darstellung von 8	25
Abbildung 17:	^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ mit D-Galacturonsäure.....	26
Abbildung 18:	ORTEP-Darstellung von 9	28
Abbildung 19:	ORTEP-Darstellung von 10	29
Abbildung 20:	MERCURY-Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystem in 10	30
Abbildung 21:	^{13}C -NMR-Spektren von freien rac-Threit (oben) und $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{rac-ThreH}_{-2})\text{BPh}_4]$	31
Abbildung 22:	ORTEP-Darstellung von 11	33
Abbildung 23:	MERCURY-Darstellung des Wasserstoffbrückensystems in 11	34
Abbildung 24:	Bindungsmuster an Ribit.	35
Abbildung 25:	Isomere aus der Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ mit Methyl- β -D-ribofuranosid.	35
Abbildung 26:	Übersicht der Bindungsmuster in Methyl- α -D-glucofuranosid, Methyl- α -D-mannopyranosid und Methyl- β -D-xylopyranosid.	36
Abbildung 27:	ORTEP-Darstellung von 12	38
Abbildung 28:	ORTEP-Darstellung von 13	39
Abbildung 29:	ORTEP-Darstellung von 14	41
Abbildung 30:	ORTEP-Darstellung von 15	44
Abbildung 31:	MERCURY-Darstellung der klassischen Wasserstoffbrückenbindung in 15 ...	43

Abbildung 32: Ausschnitte aus den ^{13}C -NMR-Spektren von freier Xylarsäure (oben) und den Umsetzungen mit $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpma})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ im Verhältnis 10 : 1 (Mitte) und 1 : 2 (unten) in d_6 -DMSO.....	47
Abbildung 33: Bindungsmuster an der Xylarsäure.....	46
Abbildung 34: ORTEP-Darstellung von 16	50
Abbildung 35: ORTEP-Darstellung von 17	52
Abbildung 36: Isomere von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpy})\text{Cl}_3]$	54
Abbildung 37: ^{13}C -NMR-Spektrum von $\text{mer}(\text{Cl})\text{-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpy})\text{Cl}_3]$ und $\text{fac}(\text{Cl})\text{-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpy})\text{Cl}_3]$	54
Abbildung 38: ORTEP-Darstellung von 18	55
Abbildung 39: MERCURY-Darstellung der klassischen Wasserstoffbrückenbindung in 18 ...	56
Abbildung 40: ORTEP-Darstellung von 19	58
Abbildung 41: ORTEP-Darstellung von 20	62
Abbildung 42: ORTEP-Darstellung von 21	63
Abbildung 43: ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpm})\text{Cl}_3]$ mit Zitronensäure.....	65
Abbildung 44: Übersicht der verwendeten Liganden.....	66
Abbildung 45: Isomerenverteilung der D-Ribose in wässriger Lösung.....	67
Abbildung 46: IR-Spektren von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{GlycH}_2)]\text{BPh}_4$	71
Abbildung 47: NO-Gehalt in $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{rac-LacH}_2)]\text{BPh}_4$	73
Abbildung 48: IR-Spektren von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bipy})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$	75
Abbildung 49: SCHAKAL-Darstellung von 1	151
Abbildung 50: SCHAKAL-Darstellung von 2	152
Abbildung 51: SCHAKAL-Darstellung von 3	153
Abbildung 52: SCHAKAL-Darstellung von 4	154
Abbildung 53: SCHAKAL-Darstellung von 5	155
Abbildung 54: SCHAKAL-Darstellung von 6	156
Abbildung 55: SCHAKAL-Darstellung von 7	157
Abbildung 56: SCHAKAL-Darstellung von 8	158
Abbildung 57: SCHAKAL-Darstellung von 9	159
Abbildung 58: SCHAKAL-Darstellung von 10	160
Abbildung 59: SCHAKAL-Darstellung von 11	161
Abbildung 60: SCHAKAL-Darstellung von 12	162
Abbildung 61: SCHAKAL-Darstellung von 13	163
Abbildung 62: SCHAKAL-Darstellung von 14	164
Abbildung 63: SCHAKAL-Darstellung von 15	165
Abbildung 64: SCHAKAL-Darstellung von 16	166
Abbildung 65: SCHAKAL-Darstellung von 17	167
Abbildung 66: SCHAKAL-Darstellung von 18	168

Abbildung 67: SCHAKAL-Darstellung von 19	169
Abbildung 68: SCHAKAL-Darstellung von 20	170
Abbildung 69: SCHAKAL-Darstellung von 21	171

Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Wasserstoffbrückenbindungen in 1	11
Tabelle 2: Wasserstoffbrückenbindungen in 2	13
Tabelle 3: Wasserstoffbrückenbindungen in 3	15
Tabelle 4: Wasserstoffbrückenbindungen in 4	16
Tabelle 5: Wasserstoffbrückenbindungen in 5	17
Tabelle 6: Wasserstoffbrückenbindungen in 6	19
Tabelle 7: Wasserstoffbrückenbindungen in 7	20
Tabelle 8: ¹³ C-NMR-chemische Verschiebungen der freien Xylarsäure, der monometallierten und dimetallierten Spezies.....	22
Tabelle 9: Wasserstoffbrückenbindungen in 8	23
Tabelle 10: ¹³ C-NMR-chemische Verschiebungen der freien und der komplexierten α -Hydroxycarbonsäuren.....	27
Tabelle 11: Wasserstoffbrückenbindungen in 10	30
Tabelle 12: ¹³ C-NMR-chemische Verschiebungen von freiem und komplexiertem rac-Threit.....	32
Tabelle 13: Wasserstoffbrückenbindungen in 11	32
Tabelle 14: Wasserstoffbrückenbindungen in 12	37
Tabelle 15: Wasserstoffbrückenbindungen in 13	39
Tabelle 16: Wasserstoffbrückenbindungen in 14	40
Tabelle 17: ¹³ C-NMR-chemische Verschiebungen der freien und der komplexierten α -Hydroxycarbonsäuren.....	42
Tabelle 18: Wasserstoffbrückenbindungen in 15	44
Tabelle 19: ¹³ C-NMR-chemische Verschiebungen der freien und der komplexierten α -Hydroxycarbonsäuren.....	45
Tabelle 20: Wasserstoffbrückenbindungen in 16	49
Tabelle 21: Wasserstoffbrückenbindungen in 17	51
Tabelle 22: Wasserstoffbrückenbindungen in 18	56
Tabelle 23: Wasserstoffbrückenbindungen in 19	57
Tabelle 24: ¹³ C-NMR-chemische Verschiebungen der freien und der komplexierten α -Hydroxycarbonsäuren.....	59
Tabelle 25: Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in 20	61
Tabelle 26: Abstände und Winkel der Wasserstoffbrückenbindungen in 21	64
Tabelle 27: ¹³ C-NMR-chemische Verschiebungen von freier und der komplexierter α -D-Ribopyranose.....	67
Tabelle 28: Photorelease-Untersuchungen an 3	72
Tabelle 29: Photorelease-Untersuchungen an [Ru(NO)(terpy)(rac-LacH ₂)]BPh ₄	73

Tabelle 30: Photorelease-Untersuchungen an Ru(NO)(bipyridyl)-Komplexen.....	75
Tabelle 31: Zusammenfassung der kristallin erhaltenen Verbindungen.	85
Tabelle 32: Strukturdaten der kristallinen Verbindungen.	86
Tabelle 33: Zusammenfassung der NO-Photorelease-Untersuchungen.....	89
Tabelle 34: Kristallographische Daten von 1 und 2	172
Tabelle 35: Kristallographische Daten von 3 und 4	173
Tabelle 36: Kristallographische Daten von 5 und 6	174
Tabelle 37: Kristallographische Daten von 7 und 8	175
Tabelle 38: Kristallographische Daten von 9 und 10	176
Tabelle 39: Kristallographische Daten von 11 und 12	177
Tabelle 40: Kristallographische Daten von 13 und 14	178
Tabelle 41: Kristallographische Daten von 15 und 16	179
Tabelle 42: Kristallographische Daten von 17 und 18	180
Tabelle 43: Kristallographische Daten von 19 und 20	181
Tabelle 44: Kristallographische Daten von 21	182

Nummerierte Verbindungen

Nummer	Verbindung	Messnummer
1	[Ru(NO)(terpy)(ox)]PF ₆ · 0.5 H ₂ O	nn197
2	[Ru(NO)(terpy)(ox)]oxH · 0.5 oxH ₂ · 3 H ₂ O	nn347
3	[Ru(NO)(terpy)(GlyacH ₋₂)]BPh ₄ · DMSO · H ₂ O	nn039
4	[Ru(NO)(terpy)(GlyacH ₋₂)]PF ₆ · 0.5 H ₂ O	nn204
5	[Ru(NO)(terpy)(rac-LacH ₋₂)]PF ₆ · 2 H ₂ O	nn295
6	[Ru(NO)(terpy)(rac-MalH ₋₂)]PF ₆	nn081
7	[Ru(NO)(terpy)(L-MalH ₋₂)]PF ₆	nn243
8	[Ru(NO)(terpy)(Xyl1,5A1,2H ₋₃)] · 3 d ₆ -DMSO	nn534
9	[Ru(NO)(terpy)(AnErytH ₋₂)]BPh ₄ · H ₂ O	mn117
10	[Ru(NO)(terpy)(EthdH ₋₂)]BPh ₄ · 0.5 C ₃ H ₆ O	mn284
11	[Ru(NO)(terpy)(ThreH ₋₂)]BPh ₄	mn269
12	[Ru(NO)(bipy)(ox)]PF ₆ · H ₂ O	nn231
13	[Ru(NO)(bipy)(GlyacH ₋₂)]BPh ₄ · H ₂ O	nn016
14	[Ru(NO)(bipy)(rac-MalH ₋₂)]PF ₆ · H ₂ O	nn101
15	[Ru(NO)(bpma)(ox)]PF ₆	on012
16	[Ru(NO)(bpp)Cl ₂]PF ₆	mn310
17	[Ru(NO)(bpp)(ox)]PF ₆	nn489
18	[Ru(NO)(bpy)(ox)(oxH)]	nn399
19	[{Ru(NO)(bpy)} ₂ (Xyl1,5A1,2;4,5H ₋₄)]	nn457
20	[Ru(NO)(bpm)Cl ₃] · DMSO	nn191
21	[Ru(NO)(bpm)(ox)(oxH)]	nn241

Abkürzungsverzeichnis

A	Akzeptor
AnEryt	Anhydroerythrit
bipyr	2,6-Bispyrazolylpyridin
bpm	1,1'-Bispyrazolylmethan
bpma	Bis(2-pyridylmethyl)amin (Di-(2-pycolyl)methylamin)
bpp	2,6-Bis-pyrrolidin-1-ylmethyl-pyridin
bpy	2,2'-Bipyridin
br	breit
CIF	Crystallographic Information File
CIS	Coordination-Induced Shift
COSY	Correlated spectroscopy
Cy	Cyclohexyl
D	Donor
d	Duplett
DEPT	Distortionless enhancement by polarization transfer
DMF	N,N-Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonukleinsäure
ESI	Electrospray Ionisation
Ethd	1,2-Ethandiol
Et	Ethyl
fac	facial
FAB	Fast Atom Bombardment
Glc	Glucose
Glyac	Glycolsäure
IR	infrared
Lac	Milchsäure
m	medium (bei IR-Banden), Multiplett (bei NMR-Signalen)
Mal	Äpfelsäure
Me	Methyl
mer	meridional
Mes	Mesityl (1,3,5-Trimethylbenzyl)
MS	Massenspektrum
MSI	metastabiles MSI-Strukturisomer (Isonitrosylkomplex)
MSII	metastabiles MSII-Strukturisomer (side-on-Komplex)
NMR	Nuclear Magnetic Resonance

OEP	Octaethylporphyrin
ox	Oxalat
PaPy	N,N-Bis(2-pyridylmethyl)amin-N-ethyl-2-pyridin-2-carboxamid
Ph	Phenyl
PLI	Photo Induced Linkage Isomerizm (Photoinduzierte Bindungsisomerie)
ppm	parts per million
py	Pyridin
rac	racemisch
s	stark
salen	N,N'-Ethylenbis(salicylimin)
SNP	sodium nitroprusside (Dinatriumpentacyanonitrosylferrat)
terpy	2,2':6',2''-Terpyridin
Thre	Threit
TTP	Tetratoluylporphyrin
UV/Vis	ultraviolett/visible
w	weak
Xyl	Xylose

1 Einleitung

1.1 Ruthenium

Ruthenium ist ein seltenes Metall der Platingruppe, welches mit 0.02 ppm in der Erdkruste vorkommt. Es kann die Oxidationsstufen +II bis +VI und +VIII einnehmen und verfügt deshalb über eine reichhaltige Chemie.^[1] Rutheniumverbindungen haben zahlreiche Anwendungsmöglichkeiten, beispielsweise in verschiedenen Legierungen, in Katalysatoren für unterschiedliche Reaktionen und auch in der Medizin.

Chauvin, Schrock und Grubbs erhielten 2005 den Nobelpreis für Chemie für die Entwicklung der Olefinmetathese, welche in der organischen Synthese angewendet wird.^[2,3,4] Die Katalysatoren für diese Olefinmetathesereaktionen beinhalten als Zentralmetall häufig Ruthenium, beispielsweise in den in Abbildung 1 dargestellten Grubbs-Katalysatoren I und II.^[5]

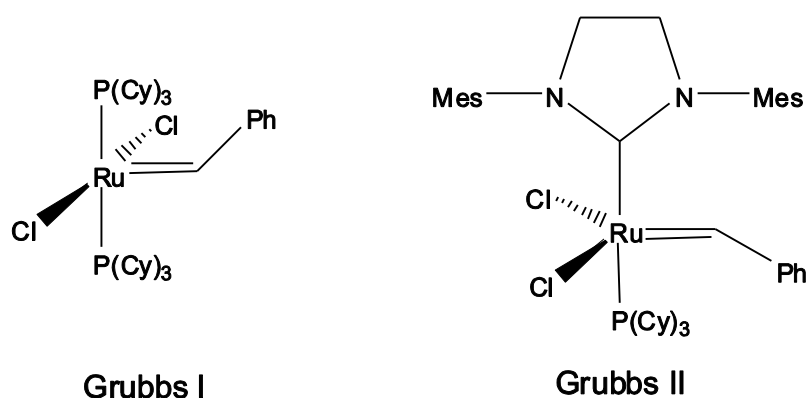


Abbildung 1: Bei der Olefinmetathese verwendete Grubbs-Katalysatoren.

Auch bei der Hydrierung von ungesättigten Carbonsäuren^[6] und der Synthese von primären Aminen aus Alkoholen und Ammoniak^[7] dient Ruthenium als Katalysator. Rutheniumtetroxid wird bei der Oxidation von Alkoholen zu Carbonsäuren und bei der cis-Hydroxylierung von Doppelbindungen verwendet.^[8]

Seit der Entdeckung der Antitumor-Eigenschaften von Cisplatin 1965 herrscht großes Interesse an weiteren metallhaltigen Wirkstoffen, welche die Vorteile des Platinreagenzes besitzen, aber nicht seine hohe Toxizität. Aufgrund seiner reichhaltigen Chemie und seiner bei physiologischen Bedingungen zugänglichen Oxidationszuständen stellt Ruthenium eine Alternative dar.^[9,10] In seiner Fähigkeit zur Bindung an Biomoleküle ähnelt Ruthenium dem Eisen. Da der Eisenbedarf in sich teilenden Zellen wie Krebszellen erhöht ist, werden auch Ruthenium-haltige Reagenzien effektiver in diese Zellen transportiert. Daraus ergibt sich eine geringere Toxizität als für Platin-haltige Medikamente.^[11,12] So wurden in den vergangenen

Jahren zahlreiche Ruthenium-Komplexe auf ihre Antitumor-Eigenschaften hin untersucht. Unter anderem zeigten in vitro- und in vivo-Untersuchungen an Komplexen mit Polypyridylliganden wie mer-[Ru(terpy)Cl₃], dass die Verbindung in der Lage ist, mit der DNA wechselzuwirken.^[13,14] Dimethylsulfoxidkomplexe wie trans-[Ru(DMSO)₄Cl₂] hemmen die Metastasen-Bildung und erhöhen die Lebensdauer bei leukämiekranken Mäusen.^[15,16] Auch Aryl-tragende Rutheniumkomplexe scheinen cytotoxische Wirksamkeit zu besitzen. So zeigt eine in vitro-Untersuchung, dass [(η⁶-C₆H₆)Ru(DMSO)Cl₂] die Aktivität der Topoisomerase II hemmt und die Vermehrung von Zellen verhindert.^[17]

1.2 Stickstoffmonoxid

Stickstoffmonoxid ist ein radikalisches Molekül, welches sich bei Raumtemperatur in der Gasphase befindet. Bei tiefen Temperaturen liegt es als Dimer, Distickstoffdioxid, vor. An Luft reagiert es umgehend zu Stickstoffdioxid. Die technische Darstellung erfolgt mit dem Ostwald-Verfahren aus Ammoniak, welcher katalytisch zu Stickstoffmonoxid oxidiert wird. Das ungepaarte Elektron des Moleküls befindet sich im π*-Orbital und kann leicht abgegeben werden (siehe Abbildung 2). Dadurch wird NO zum Nitrosylkation oxidiert und die Bindungsordnung von 2.5 auf 3 erhöht. Das Nitrosylkation ist isoelektronisch zu Cyanid, Distickstoff und Kohlenmonoxid.^[1]

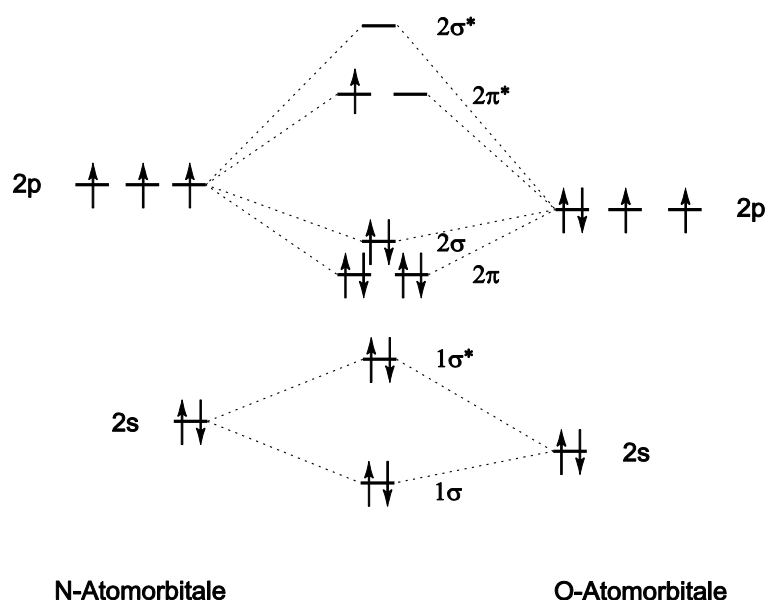


Abbildung 2: Molekülorbitalschema von Stickstoffmonoxid.^[18]

Stickstoffmonoxid ist metastabil und zog schon vor Jahrzehnten großes Interesse auf sich, da es im Körper an einer Vielzahl biologischer Prozesse beteiligt ist. Es wird katalytisch von der NO-Synthase (NOS) aus L-Arginin synthetisiert. Im Organismus dient es zur

Gefäßerweiterung, als Signalstoff, der die Gehirn- und Magen-Darm-Funktionen beeinflusst, und zur Aktivierung der Immunantwort bei Infektionen.

In der Medizin werden zahlreiche organische und anorganische Reagenzien verwendet, aus denen NO freigesetzt werden kann. Zum einen sind es Übergangsmetallnitrosyle wie Natriumnitroprussid $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$ zur schnellen Senkung des Blutdrucks bei Operationen. Des weiteren werden organische Nitrite und Nitrate bei Bluthochdruck und Angina Pectoris verwendet.^[19] Nitrosothiole scheinen in der Lage zu sein, die Immunantwort zu regulieren^[20], und gewisse Diazeniumdiolate scheinen die Erregungsübertragung zwischen Nervenzellen zu verbessern.^[21] Außerdem wird die Wirkung von NO als Antikrebs-Therapeutikum erforscht. Großes Interesse herrscht an der gezielten Freisetzung des NOs am gewünschten Wirkungsort, zum Beispiel durch Bestrahlen mit Licht.

1.3 PLI-Effekt und NO-release

In Nitrosylkomplexen der verschiedensten Metalle können bei tiefen Temperaturen durch Bestrahlen mit Licht bestimmter Wellenlängen metastabile Zustände erzeugt werden, die sich vom Grundzustand durch die Konnektivität des NO-Ligandens unterscheiden. Zum einen kann sich ein Isonitrosylkomplex, der metastabile Zustand I (MSI) bilden, in dem der Ligand über das Sauerstoffatom an das Metall koordiniert. Zum anderen ist die Bildung eines side-on-gebundenen NO-Liganden möglich, der metastabile Zustand II (MSII). Diese Art der Isomerisierung nennt man photoinduzierte Bindungsisomerie (PLI – photo-induced linkage isomerism). Diese metastabilen Zustände besitzen bei tiefen Temperaturen eine unendliche Lebensdauer, bei Bestrahlen mit bestimmten Wellenlängen oder beim Erwärmen schaltet der Ligand wieder in den Grundzustand zurück.

Das am besten untersuchte Beispiel für eine Verbindung, welche den PLI-Effekt zeigt, ist das Natriumnitroprussid $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5]$ (Abbildung 3). Die besonderen Eigenschaften wurden 1977 zufällig bei Mössbauer-spektroskopischen Untersuchungen entdeckt.^[22] Die metastabilen Zustände des Komplexes konnten röntgenographisch bestätigt werden.^[23]

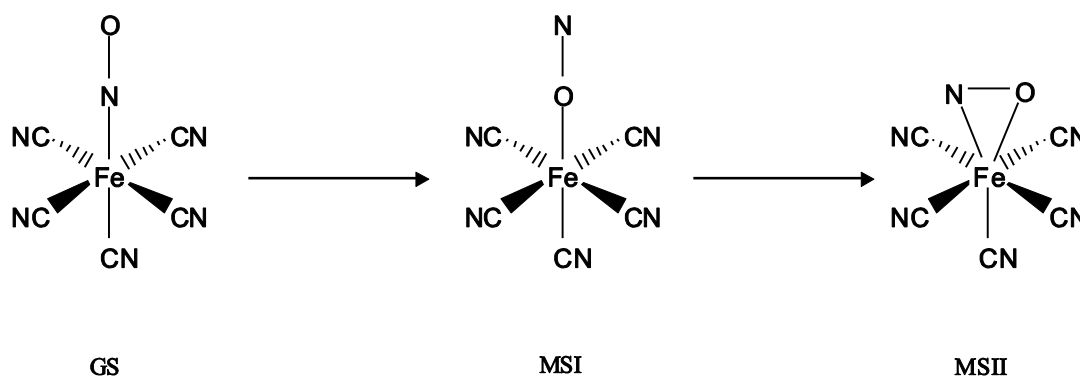


Abbildung 3: PLI-Effekt am Beispiel des Anions in Natriumnitroprussid (ohne Ladung).

Weitere Nitrosylkomplexe, welche den PLI-Effekt zeigen, sind unter Anderem $\text{NiNO}(\eta^5\text{-Cp})^{[24]}$ und $\text{NiNO}(\eta^5\text{-Cp}^*)^{[25]}$, sowie $[\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})_3]^{[26]}$ und $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NO})]^{[27]}$. Auch $[\text{Fe}(\text{TTP})\text{NO}]$ und $[\text{Fe}(\text{OEP})\text{NO}]$ zeigen bei tiefen Temperaturen die Ausbildung eines Isonitrosylzustandes.

Eine mögliche Anwendung als holographische Datenspeicher von Materialien, welche den PLI-Effekt zeigen, ergibt sich aus den unterschiedlichen Brechungsindices von Grundzustand, MSI und MSII.^[28, 29] Dabei ist die Population der metastabilen Zustände entscheidend, also der Anteil an NO, der den metastabilen Zustand einnimmt und bei welcher Temperatur die MSI- oder MSII-Zustände wieder in den Grundzustand zurückschalten. Für eine Anwendung ist das Verhalten bei Raumtemperatur entscheidend. Aus diesem Grund wurde sich um Komplexe mit einer hohen Lebensdauer des MSI-Zustands bei Raumtemperatur bemüht. Die besten Ergebnisse bezüglich der Lebensdauer zeigt $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}^{[30]}$, die Verbindung mit der höchsten Population der beiden metastabilen Zustände ist $\text{trans-}[\text{Ru}(\text{NO})(\text{py})_4\text{Cl}](\text{PF}_6)_2 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}^{[31]}$.

Eine weitere Anwendung von Nitrosylkomplexen liegt im medizinischen Bereich, wobei nicht der PLI-Effekt ausschlaggebend ist, sondern die gezielte Freisetzung von NO aus Verbindungen, was durch Bestrahlen mit Licht einer bestimmten Wellenlänge hervorgerufen werden kann. Dieser sogenannte Photorelease wurde an verschiedenen Molekülen in Lösung untersucht. So entsteht beim Bestrahlen einer wässrigen Lösung von Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat mit UV-Licht eine paramagnetische Verbindung, in welcher der Nitrosylligand durch einen Aqualiganden ersetzt wurde.^[32] Diese und ähnliche Rutheniumnitrosylkomplexe erweisen sich aber als ungeeignet für Anwendungen im medizinischen Bereich, da sie spontan Chlorido-Liganden abgeben, Redoxreaktionen eingehen oder neue Bindungen zu Biomolekülen wie der DNA ausbilden.^[33, 34] Untersuchungen an Porphyrinverbindungen wie $[\text{Ru}(\text{TPP})(\text{NO})(\text{Cl})]$ und $[\text{Ru}(\text{OEP})(\text{NO})(\text{Cl})]$ haben gezeigt, dass aus diesen Molekülen NO beim Belichten mit UV-Licht freigesetzt wird, aber eine schnelle Rekombination zur Ausgangsverbindung stattfindet.^[35, 36] Dies führte zu Untersuchungen an $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexen mit mehrzähligen nicht-Häm-Liganden wie $[\text{Ru}(\text{salen})(\text{NO})(\text{X})]$ ($\text{X} = \text{Cl}^-, \text{ONO}^-, \text{H}_2\text{O}$), dabei findet in Lösemitteln wie Acetonitril der Photorelease statt und die Rekombination erfolgt deutlich langsamer als in den Porphyrinkomplexen.^[37] Bei $\{\text{RuNO}\}^6$ -Verbindungen mit Carboxamid-Liganden, wie $[(\text{PaPy}_3)\text{Ru}(\text{NO})]^+$, gelang es, durch Bestrahlen mit UV-Licht NO auf Myoglobin oder Cytochrom c zu übertragen. Diese Verbindungen haben den Vorteil, dass sie unter physiologischen Bedingungen stabil sind und ihren Nitrosylliganden schon bei Bestrahlen mit niedriger Intensität abgeben. Zudem findet keine Rekombination statt.^[38, 39]

Um solche NO-freisetzenden Moleküle als Phototherapeutika einsetzen zu können ist es von Nöten, dass der Photorelease bei Wellenlängen im sichtbaren oder IR-Bereich stattfindet. So kann eine Schädigung des Gewebes vermieden werden.

1.4 Rutheniumnitrosylkomplexe

Stickstoffmonoxid geht mit vielen Metallen Koordinationsverbindungen ein. Besonders stabile Verbindungen entstehen, wenn das Metall in der Lage ist, eine Rückbindung zum Liganden aufzubauen. Da es in vielen Nitrosylkomplexen schwierig ist, dem Metall und dem Ligand physikalische Oxidationsstufen zuzuordnen, wird die Enemark-Feltham-Notation verwendet.^[40] Dabei wird das Metallnitrosylfragment in seiner Gesamtheit als $\{M(NO)_x\}^n$ -Einheit betrachtet. In dieser Darstellung bezeichnet x die Anzahl der bindenden Nitrosylliganden und n die Summe aus der Anzahl der d -Elektronen des Metalls und der Elektronen im π^* -Orbitals des Liganden.

Die meisten bekannten $\{RuNO\}^6$ -Verbindungen enthalten neben dem Nitrosyl- aromatische Chelatliganden oder tragen einzähnig koordinierende Gruppen wie Halogenido-Liganden. Umsetzungen mit aliphatischen Sauerstoff- oder Stickstoffchelatoren sind bisher nur in wenigen Fällen untersucht worden. So hat Barth $\{RuNO\}^6$ -Komplexe mit den Hilfsliganden 1,4,7-Triazacyclononan (tacn) und Diethylentriamin (dien) synthetisiert und diese Verbindungen weiter mit Diolen und Polyolen, sowie Methylglycosiden umgesetzt.^[41, 42]

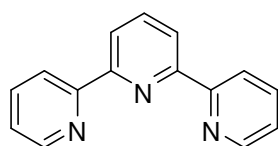
1.5 Zielsetzung

Ziel der vorliegenden Arbeit war die Synthese und Charakterisierung neuer $\{RuNO\}^6$ -Komplexe mit zwei- und dreizähnigen Stickstoff-Neutralliganden und chelatisierenden Sauerstoffliganden. Die neuen Koordinationsverbindungen sollten auf ihre Photoreaktivität hin untersucht werden.

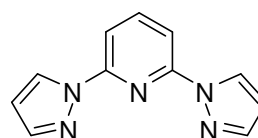
Aus diesem Ziel ergab sich auch der Themenbereich der Umsetzung von Ruthenium(II)-Komplexen mit reduzierenden Zuckern, was im Rahmen dieser Arbeit zum ersten Mal zum Erfolg führte.

2 Ergebnisse

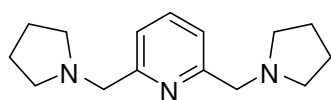
Im Rahmen dieser Arbeit werden neue $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe mit verschiedenen Hilfsliganden und Bioliganden synthetisiert. Als Hilfsliganden dienen dabei zweizählige und dreizählige Stickstoff-Neutralliganden (Abbildung 4). Auf diese wird in den einzelnen Unterkapiteln eingegangen. Es werden nur Neutralliganden mit aromatischen Anteilen verwendet, welche im Falle der dreizähligen Stickstoffchelatoren ausschließlich meridional an das Ruthenium koordinieren.



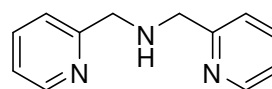
2,2':6',2''-Terpyridin (terpy)



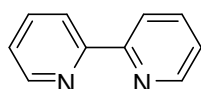
2,6-Bispyrazolylpyridin (bipyr)



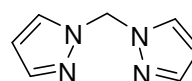
2,6-Bispyrrolidin-1-ylmethylpyridin (bpp)



Di-(2-picolyl)amin (bpma)



2,2'-Bipyridin (bpy)

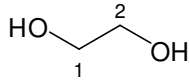


1,1'-Bispyrazolylmethan (bpm)

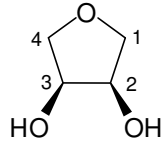
Abbildung 4: Übersicht der verwendeten Stickstoff-Hilfsliganden mit den in dieser Arbeit benutzten Abkürzungen.

Diese Stickstoffliganden werden zunächst mit Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat oder Rutheniumnitrosylchlorid zu Precursorverbindungen vom Typ $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{N}_3)\text{Cl}_2]^+$, beziehungsweise $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{N}_2)\text{Cl}_3]$ umgesetzt, bevor die verbleibenden Chlorido-Liganden durch Chelat-Sauerstoffliganden substituiert werden. Dabei sind, abhängig von der Art des Hilfsliganden, Umsetzungen mit α -Hydroxycarbonsäuren, Diolen, Polyolen und Methylglycosiden erfolgreich. Eine Übersicht der verwendeten Liganden ist in Abbildung 5 gezeigt. Des Weiteren wird versucht, Verbindungen zu synthetisieren, in denen der Nitrosylligand als letzter in den Komplex eingeführt wird. Dies führte nicht zum Erfolg, die

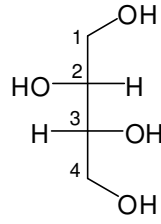
Vorstufen werden in Kapitel 2.6 erläutert. Einige der synthetisierten $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe mit dreizähligen Hilfliganden werden auf ihre Photoreaktivität hin untersucht.



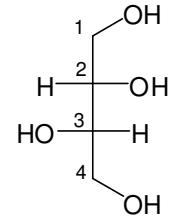
1,2-Ethandiol
(Ethd)



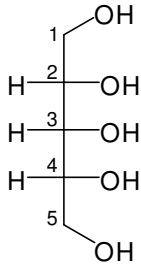
1,4-Anhydroerythrit
(AnEryt)



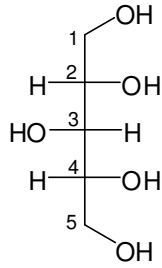
D-Threit
(D-Thre)



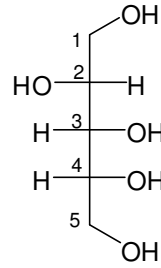
L-Threit
(L-Thre)



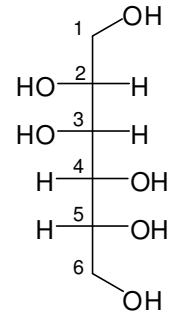
Ribit



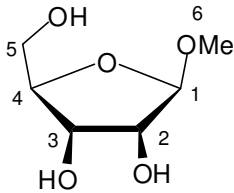
Xylit



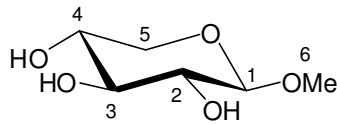
D-Arabit



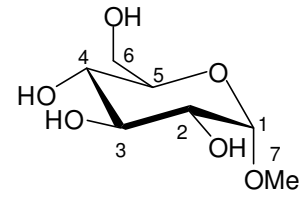
D-Mannit



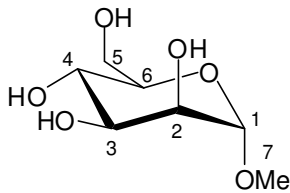
Methyl-β-D-ribofuranosid



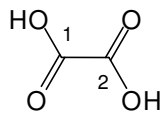
Methyl-β-D-xylopyranosid



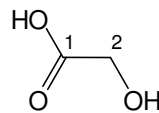
Methyl-α-D-glucopyranosid



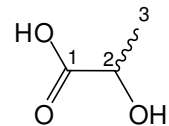
Methyl-α-D-mannopyranosid



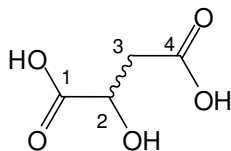
Oxalsäure
(oxH₂)



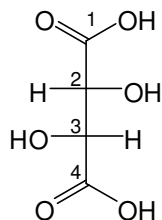
Glycolsäure
(Glyac)



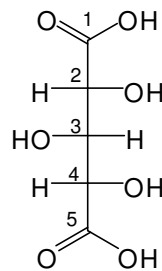
rac-Milchsäure
(Lac)



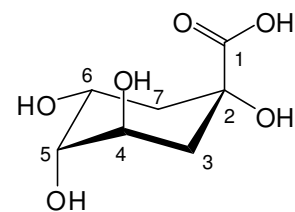
rac-Äpfelsäure
(Mal)



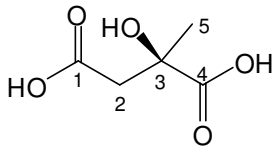
L-Weinsäure



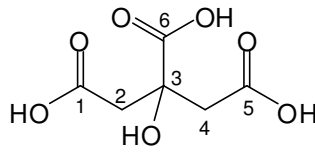
Xylarsäure
(Xyl1,5A)



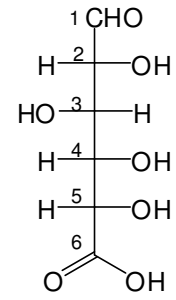
D-Chinasäure



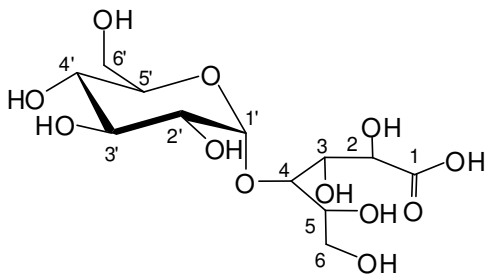
R(-)-Citramalsäure



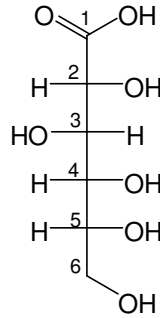
Zitronensäure



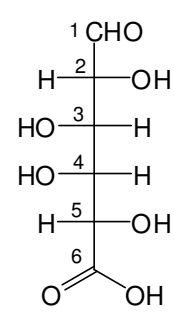
D-Glucuronsäure



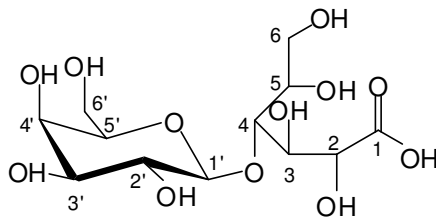
D-Maltobionsäure



D-Gluconsäure



D-Galacturonsäure



D-Lactobionsäure

Abbildung 5: Verwendete Liganden bei der Umsetzung mit $\{\text{RuNO}\}^6$ -Precursoren mit den in den kristallinen Verbindungen benutzten Abkürzungen (Abkürzungen beziehen sich auf die nicht-deprotonierte Form).

2.1 Umsetzungen mit $[Ru(NO)(terpy)Cl_2]PF_6$

2,2':6,2''-Terpyridin (terpy) ist ein dreizähliger Neutralligand, welcher über seine Stickstoffatome an Metalle koordiniert. Durch die Planarität des Liganden ist nur eine meridionale Koordination möglich. Mit terpy sind bereits zahlreiche Komplexe mit Übergangsmetallen wie Kupfer^[43], Platin^[44], Palladium^[45] oder Cobalt^[46], und auch mit Ruthenium^[47] bekannt. Das in dieser Arbeit verwendete Edukt $[Ru(trans-Cl_2)(NO)(terpy)]PF_6$ wurde bereits von Oi et al. synthetisiert und charakterisiert.^[48] Diese Verbindung wurde weiter mit einzähligen Liganden wie Azid, Bromid oder auch Methanolat umgesetzt.^[49] In Untersuchungen an menschlichen Eierstock-Krebszellen konnte gezeigt werden, dass die Verbindung eine höhere Cytotoxizität als Cisplatin besitzt.^[50] In diesem Kapitel werden die Reaktionen von $[Ru(NO)(terpy)Cl_2]PF_6$ mit verschiedenen zweizähligen koordinierenden Sauerstoffliganden behandelt. Dabei werden die Chloridoliganden abgespalten und die Liganden um das Metallzentrum lagern sich so um, dass sich der Nitrosylligand cis-ständig zur terpy-Ebene anordnet.

Als Liganden werden deprotonierte α -Hydroxycarbonsäuren, Diole, Polyole und Methylglycoside verwendet. Es gelingt nicht, Glycosen oder Aminosäuren zu koordinieren, da diese dabei oxidiert werden. Der Mechanismus der Reaktion ist nicht geklärt, es entsteht dabei aber eine paramagnetische Spezies, vermutlich Ruthenium(III)-Verbindungen. Der Eduktkomplex ist in Wasser schwerlöslich, reagiert aber in einer Suspension mit den eingesetzten Liganden und Zugabe von Base zu größtenteils wasserlöslichen Produkten. Diese werden zum Einen mit Tetraphenylborat als schwerlöslicher Feststoff gefällt, zum Anderen aus der Reaktionslösung durch langsames Verdampfen des Lösungsmittels als Hexafluoridophosphat-Salz erhalten. Alle so erhaltenen Produkte sind monokationische Verbindungen.

2.1.1 Oxalsäure

Bei der Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ mit einem zehnfachen Überschuss der Oxalsäure ohne Zugabe von Base erhält man nach einer Stunde eine gelbe Lösung, aus der nach wenigen Tagen rote Blöcke von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{ox})]\text{PF}_6 \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**1**) auskristallisieren.

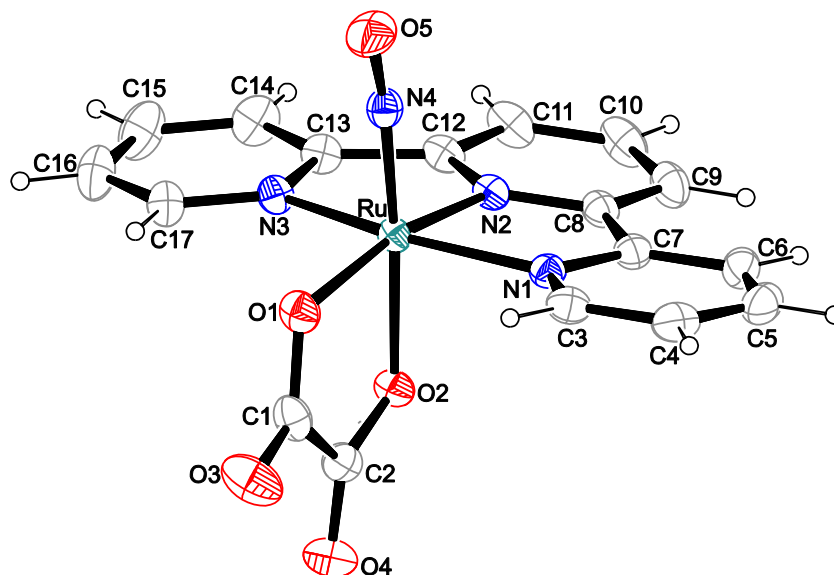


Abbildung 6: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{ox})]^+$ in Kristallen von **1**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %. Abstände (Å) und Winkel (°): Ru–O1 2.0590(14), Ru–O2 1.9967(14), Ru–N1 2.0730(17), Ru–N2 1.9764(16), Ru–N3 2.0949(19), Ru–N4 1.7509(17), O5–N4 1.137(2), O1–Ru–O2 80.58(6), N1–Ru–N2 80.22(7), N2–Ru–N3 79.62(7), Ru–N4–O5 170.34(16). Torsionswinkel (°): O1–C1–C2–O2 7.6(3).

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Die asymmetrische Einheit von **1** enthält eine Formeleinheit $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{ox})]\text{PF}_6$ und 0.5 Wassermoleküle.

Tabelle 1: Abstände (Å) und Winkel (°) der klassischen und nicht-klassischen Wasserstoffbrückenbindungen in **1**. Berücksichtigt sind nur Wechselwirkungen, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.2 Å unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage.

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
O99	H99	O4 ⁱ	3.9450(19)	0.75(3)	2.30(3)	170(3)
C17	H17	O1 ⁱⁱ	3.122(2)	0.93	2.34	142
C15	H15	F1 ⁱⁱ	3.272(4)	0.93	2.43	151
C11	H11	O4 ⁱⁱⁱ	3.315(4)	0.93	2.42	161

Symmetrieschlüssel: ⁱ $x, -1 + y, z$; ⁱⁱ $-x, y, \frac{1}{2} - z$; ⁱⁱⁱ $-x, 1 - y, 1 - z$.

Diese verbrücken jeweils zwei benachbarte Komplexkationen über die Sauerstoffatome O4. Der Ru–N–O-Winkel weicht um circa 10° von 180° ab, das NO neigt sich zum Oxalato-Liganden hin und von der terpy-Einheit weg. Im ¹³C-NMR-Spektrum der aufgelösten Kristalle sieht man für den Oxalato-Ligand nur ein Signal, welches in den terpy-Bereich hochfeldverschoben ist. Deshalb ist keine Angabe des CIS-Werts möglich.

Setzt man anstatt des Hexafluoridophosphat-Edukts das Chlorid ein, erhält man nach einigen Wochen Kristalle von [Ru(NO)(terpy)(ox)]oxH · 0.5 oxH₂ · 3 H₂O (**2**) aus der Reaktionslösung. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁/c. Die asymmetrische Einheit enthält [Ru(NO)(terpy)(ox)]⁺, ein Hydrogenoxalat-Anion und ein halbes Molekül freier Oxalsäure.

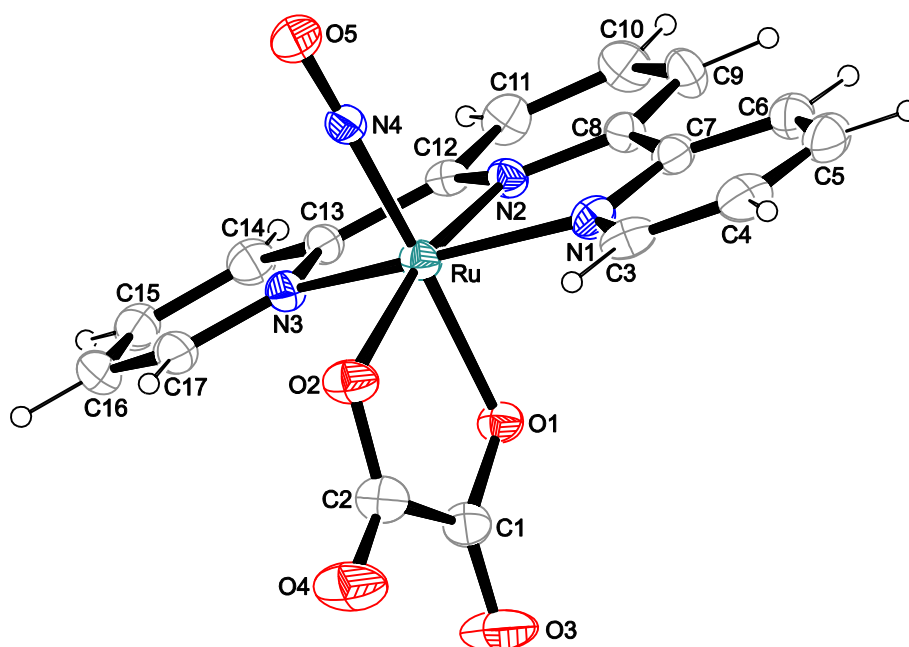


Abbildung 7: ORTEP-Darstellung des Komplexkations [Ru(NO)(terpy)(ox)]⁺ in Kristallen von **2**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Abstände (Å) und Winkel (°): Ru–O1 2.008(3), Ru–O2 2.061(2), Ru–N1 2.074(3), Ru–N2 1.981(3), Ru–N3 2.091(3), Ru–N4 1.750(4), O5–N4 1.140(5), O1–Ru–O2 80.57(11), N1–Ru–N2 80.22(11), N2–Ru–N3 80.22(11), Ru–N4–O5 176.7(3). Torsionswinkel (°): O1–C1–C2–O2 3.5(5).

Die Bindungslängen und -winkel des Wasserstoffbrückenbindungssystems von **2** sind in Tabelle 2 angegeben.

ERGEBNISSE

Tabelle 2: Abstände (Å) und Winkel (°) der klassischen und nicht-klassischen Wasserstoffbrückenbindungen in **2**. Berücksichtigt sind nur Wechselwirkungen, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.2 Å unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage.

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
O6	H86	O98	2.593(5)	0.84	1.78	162.6
O9	H89	O11	2.687(4)	0.84	2.21	116.5
O9	H89	O11 ⁱ	2.677(4)	0.84	2.00	137.0
O97	H97A	O8 ⁱⁱ	2.875(4)	0.79	2.21	142.2
O97	H97A	O10 ⁱⁱ	3.069(4)	0.79	2.39	145.4
O97	H97B	O1 ⁱⁱⁱ	2.892(4)	0.78	2.14	162.6
O98	H98A	O10 ^{iv}	2.700(4)	0.77	1.96	160.2
O98	H98B	O11 ⁱ	2.781(5)	0.77	2.07	154.5
O99	H99A	O98	3.077(4)	0.80	2.34	153.7
O99	H99B	O97 ^v	2.756(4)	0.79	1.98	167.2
C4	H4	O4 ^{vi}	3.291(5)	0.95	2.46	146.7
C5	H5	O99 ^{iv}	3.201(5)	0.95	2.28	164.1
C6	H6	O7 ^{iv}	3.135(5)	0.95	2.42	132.1
C9	H9	O6 ^{vii}	3.351(4)	0.95	2.42	168.5
C11	H11	O9 ^{viii}	3.293(5)	0.95	2.34	178.3
C14	H14	O8 ^{viii}	3.198(5)	0.95	2.46	134.8
C16	H16	O2 ^{ix}	3.249(5)	0.95	2.51	134.9
C17	H17	O3 ^x	3.268(5)	0.95	2.40	151.7

Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 – x, – y, 1 – z; ⁱⁱ 1 + x, y, z; ⁱⁱⁱ 1 + x, y, – 1 + z; ^{iv} 1 + x, y, z; ^v x, y, 1 + z; ^{vi} 1 + x, ½ – y, ½ + z; ^{vii} 1 – x, – y, 2 – z; ^{viii} – 1 + x, y, z; ^{ix} – 1 + x, ½ – y, – ½ + z; ^x x, ½ – y, – ½ + z.

2.1.2 Glycolsäure

Bei der Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ mit einem zehnfachen Überschuss an Glycolsäure und 3.5 Äquivalenten Natronlauge erhält man nach zwei Stunden eine gelbe Lösung, aus der mit Tetraphenylborat ein Feststoff gefällt werden kann. Kristalle von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{GlycH}_2)]\text{BPh}_4 \cdot \text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**3**) werden aus einer konzentrierten Lösung in DMSO erhalten. **3** kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$, die asymmetrische Einheit enthält $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{GlyacH}_2)]\text{BPh}_4$, ein fehlgeordnetes DMSO-Molekül und ein Molekül Kristallwasser. Die Hydroxyfunktion koordiniert trans zum NO-Liganden, der NO-Ligand neigt sich von dem Hilfsliganden weg hin zur Carboxylat-Funktion der Glycolsäure.

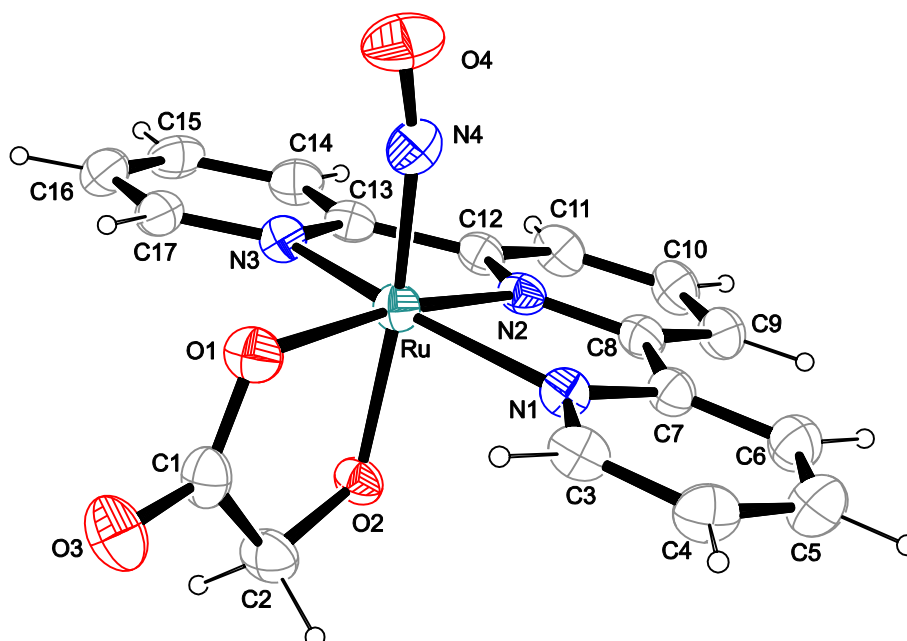


Abbildung 8: ORTEP-Darstellung des Komplexations $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{GlyacH}_2)]^+$ in Kristallen von **3**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %. Abstände (Å) und Winkel (°): Ru–O1 2.039(2), Ru–O2 1.939(2), Ru–N1 2.082(3), Ru–N2 1.977(2), Ru–N3 2.089(3), Ru–N4 1.750(3), O4–N4 1.157(5), O1–Ru–O2 82.76(10), N1–Ru–N2 80.20(13), N2–Ru–N3 79.52(13), Ru–N4–O4 167.1(3). Torsionswinkel (°): O1–C1–C2–O2 $-3.1(5)$.

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der Verbindung zeigt für die koordinierte Glycolsäure nur zwei Signale, es liegt also auch in Lösung nur das trans-Alkoxido-Isomer vor. Dabei ist das Signal von C1 bezüglich des freien Liganden um 7.3 ppm ins Tieffeld verschoben, das Signal von C2 um 12.4 ppm.

Tabelle 3: Abstände (Å) und Winkel (°) der nicht-klassischen Wasserstoffbrückenbindungen in **3**. Berücksichtigt sind nur Wechselwirkungen, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.2 Å unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage. (C99A betrifft das fehlgeordnete DMSO-Molekül)

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
C10	H10	O3 ⁱ	3.338(4)	0.95	2.46	153.2
C11	H11	O2 ⁱⁱ	3.187(4)	0.95	2.37	143.7
C17	H17	O3 ⁱⁱⁱ	2.957(4)	0.95	2.48	110.9
C99A	H99A	O4 ^{iv}	3.168(10)	0.98	2.41	133.5

Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 + x, y, z; ⁱⁱ 2 – x, 1 – y, – z; ⁱⁱⁱ 1 – x, 1 – y, – z; ^{iv} ½ + x, y, ½ – z.

Fällt man das Komplektion nicht mit Tetraphenylborat, sondern lässt das Lösemittel langsam abdampfen, erhält man nach einer Woche rote Kristalle von [Ru(NO)(terpy)(GlyacH₂)]PF₆ · 0.5 H₂O (**4**).

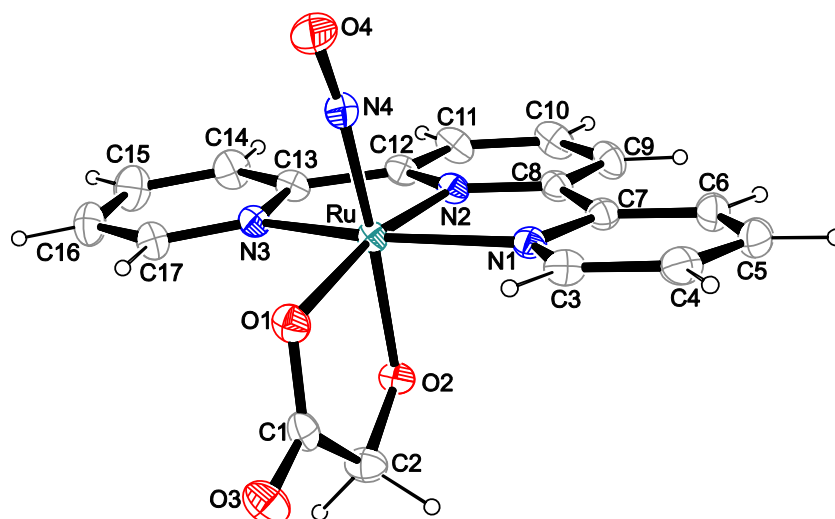


Abbildung 9: ORTEP-Darstellung des Komplexkations [Ru(NO)(terpy)(GlyacH₂)]⁺ in Kristallen von **4**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %. Abstände (Å) und Winkel (°): Ru–O1 2.0605(16), Ru–O2 1.9363(15), Ru–N1 2.0792(19), Ru–N2 1.9753(18), Ru–N3 2.105(2), Ru–N4 1.7565(18), O4–N4 1.149(3), O1–Ru–O2 82.05(6), N1–Ru–N2 80.38(8), N2–Ru–N3 79.58(8), Ru–N4–O4 169.81(18). Torsionswinkel (°): O1–C1–C2–O2 –0.6(3). Faltungswinkel^[51]: Ru–O1–C1–C2–O2: Q₂ = 0.1010(16) Å, φ₂ = 175.8(14) (E_{Ru}).

4 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe C2/c, die asymmetrische Einheit enthält [Ru(NO)(terpy)(GlyacH₂)]PF₆ mit einem halben Wassermolekül. Dieses verbrückt zwei Komplexkationen über O3. Wie bei **3** neigt sich der NO-Ligand zur Carboxylatgruppe hin. Der Chelatfünfring weist eine Briefumschlag-Konformation auf.

Tabelle 4: Abstände (Å) und Winkel (°) der klassischen und nicht-klassischen Wasserstoffbrückenbindungen in **4**. Berücksichtigt sind nur Wechselwirkungen, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.2 Å unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage.

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
O99	H99	O3 ⁱ	2.970(3)	0.81(4)	2.20(3)	157.3(16)
C2	H2A	F2 ⁱⁱ	3.289(3)	0.99	2.44	143.9
C9	H9	F6 ⁱⁱⁱ	3.361(3)	0.95	2.45	161.3
C11	H11	O2 ^{iv}	3.106(4)	0.95	2.34	137.8
C15	H15	F6 ^v	3.278(4)	0.95	2.41	151.8
C17	H17	O1 ^{vi}	3.101(3)	0.95	2.31	140.1

Symmetrieschlüssel: ⁱ $x, -1 + y, z$; ⁱⁱ $1/2 - x, 1/2 - y, 1 - z$; ⁱⁱⁱ $x, 1 - y, 1/2 + z$; ^{iv} $-x, 1 - y, 1 - z$; ^v $-1/2 + x, -1/2 + y, z$; ^{vi} $-x, y, 1/2 - z$.

2.1.3 *rac*-Milchsäure

Bei der Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ mit einem zehnfachen Überschuss des Liganden und 3.3 Äquivalenten Natronlauge erhält man nach einer Stunde eine gelbe Lösung, aus der nach wenigen Tagen rote Blöcke von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{rac-LacH}_2)]\text{PF}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**5**) kristallisieren. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$, die asymmetrische Einheit enthält $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{LacH}_2)]^+$ mit einem Molekül Hexafluoridophosphat und zwei Molekülen Wasser. Jeweils zwei der Komplexkationen sind über eine nicht-klassische Wasserstoffbrückenbindung so miteinander verknüpft, dass sich die terpy-Einheiten parallel zueinander anordnen und die NO-Liganden voneinander wegweisen. Diese Dimere sind über die Wassermoleküle verknüpft, dabei stehen die benachbarten Dimere ungefähr im rechten Winkel zueinander. Die Bindungslängen und -winkel der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 5 angegeben. Die Chelatfünfringe der beiden Isomere liegen bei L-Milchsäure in der Briefumschlag-Konformation vor, in der D-Milchsäure in der Twist-Konformation.

Fällt man aus der Reaktionslösung das Produkt mit Tetraphenylborat, erhält man einen gelben Feststoff, der NMR-spektroskopisch untersucht wird. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind für die komplexierte Milchsäure nur drei Signale zu sehen. Folglich liegt in Lösung nur ein Konstitutionsisomer vor, die beiden Konformere sind nicht zu unterscheiden, da die ^{13}C -NMR-spektroskopischen Verschiebungen von koordinierter L- und D-Milchsäure identisch sind.

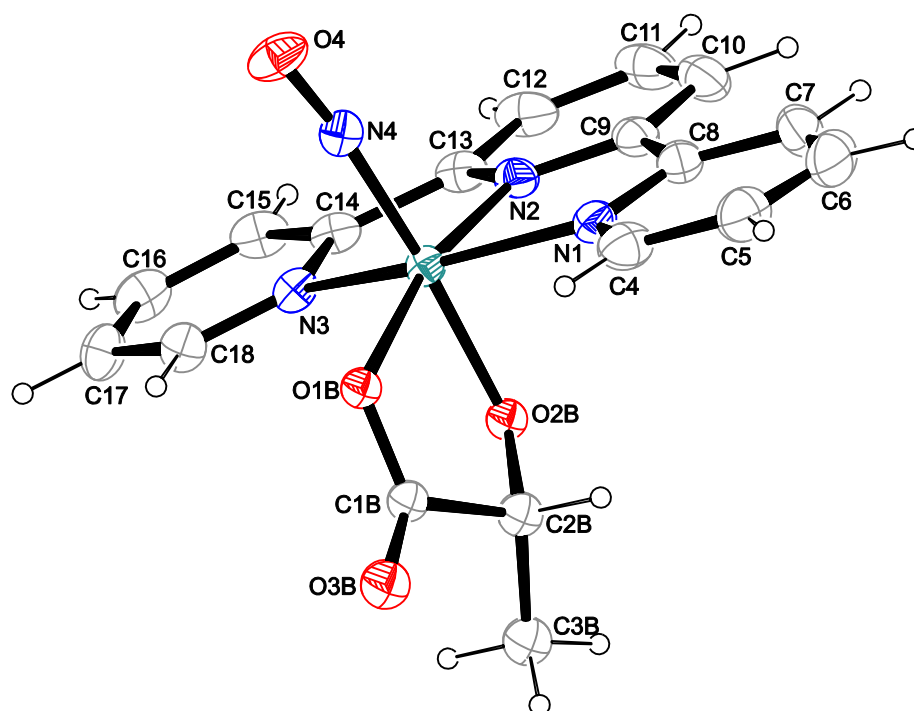


Abbildung 10: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{LacH}_2)]^+$ in Kristallen von **5**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %. Abgebildet ist nur die Hauptform der fehlgeordneten Milchsäure (D-Milchsäure). Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Ru–O1B 2.0793 [Ru–O1A 2.056(12)], Ru–O2B 1.9206 [Ru–O2A 1.970(15)], Ru–N1 2.084(4), Ru–N2 1.978(5), Ru–N3 2.092(5), Ru–N4 1.764(3), O4–N4 1.147(5), O1B–Ru–O2B 81.32 [O1A–Ru–O2A 81.4(6)], N1–Ru–N2 80.55(19), N2–Ru–N3 79.67(17), Ru–N4–O4 172.3(4). Torsionswinkel ($^\circ$): O1B–C1B–C2B–O2B -30.00 , [O2A–C2A–C1A–O1A 31.3(19)]. Faltungsparameter^[51]: Ru–O1B–C1B–C2B–O2B $Q_2 = 0.2994(88)\text{Å}$ $\phi_2 = 125.9(15)^\circ$ ($^{C2B}T_{O2B}$) [Ru–O1A–C1A–C2A–O2A $Q_2 = 0.2556(154)\text{Å}$, $\phi_2 = 288(3)^\circ$ (E_{C2A})].

Tabelle 5: Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$) der klassischen und nicht-klassischen Wasserstoffbrückenbindungen in **5**. Berücksichtigt sind nur Wechselwirkungen, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.2Å unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage. (O2B und O3B betreffen die fehlgeordneten Milchsäure).

D	H	A	D \cdots A	D–H	H \cdots A	D–H \cdots A
O98	H98A	F5	2.848(8)	0.83	2.02	174.4
O98	H98B	O3B ⁱ	2.8519	0.81	2.13	148.5
O99	H99A	O98	3.007(7)	0.82	2.19	173.9
O99	H99B	O98 ⁱⁱ	2.847(9)	0.81	2.05	171.0
C11	H11	O99 ⁱⁱⁱ	3.357(9)	0.95	2,41	174.0
C12	H12	O2B ^{iv}	3.2736	0.95	2.46	144.1

Symmetrieschlüssel: ⁱ $-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} + y, z$, ⁱⁱ $-x, y, \frac{1}{2} - z$, ⁱⁱⁱ $x, 1 - y, -\frac{1}{2} + z$, ^{iv} $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} - y, -z$.

2.1.4 Äpfelsäure

[Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ wird mit einem zehnfachen Überschuss an rac-Äpfelsäure und Zugabe von 3.3 Äquivalenten Natronlauge bei 80 °C umgesetzt. Die Hälfte der entstandenen Lösung wird abfiltriert und das Lösungsmittel langsam abgedampft, bis man Kristalle von **6** erhält. Die zweite Hälfte wird mit Natriumtetraphenylborat versetzt, worauf sich ein gelber Niederschlag bildet. Dieser wird in DMSO gelöst und ¹³C-NMR-spektroskopisch untersucht.

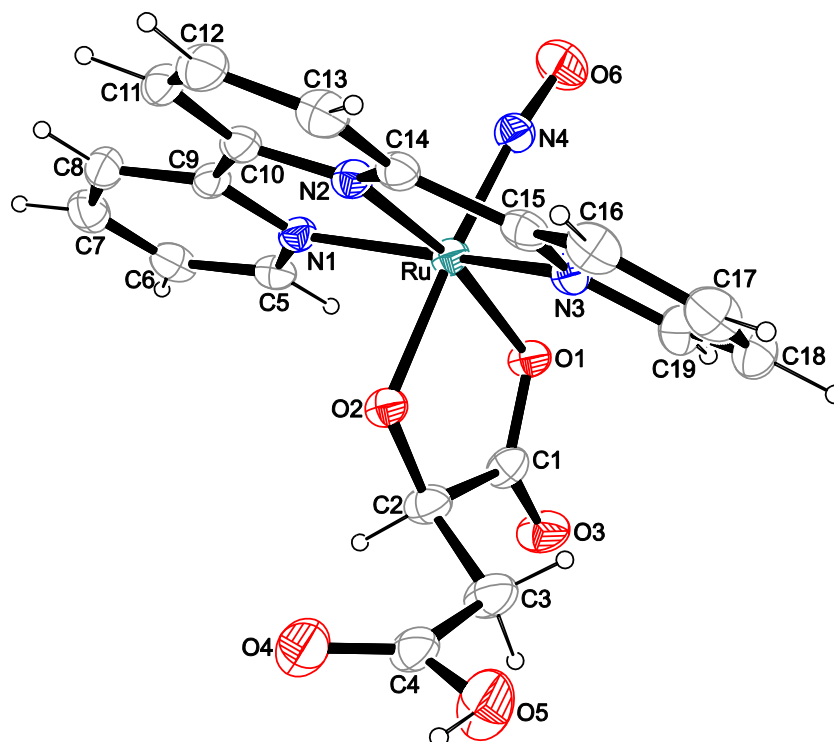


Abbildung 11: ORTEP-Darstellung des Komplexkations [Ru(NO)(terpy)(D-MalH₂)]⁺ in Kristallen von **6**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %. Abstände (Å) und Winkel (°): Ru–O1 2.058(2), Ru–O2 1.936(2), Ru–N1 2.087(3), Ru–N2 1.980(3), Ru–N3 2.079(3), Ru–N4 1.754(3), O6–N4 1.156(4), O1–Ru–O2 81.68(9), N1–Ru–N2 80.18(11), N2–Ru–N3 80.21(11), Ru–O6–N4 169.9(3). Torsionswinkel (°): O1–C1–C2–O2 4.0(5), N1–C9–C10–N2 –3.0(4), N2–C14–C15–N3 3.7(4).

6 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, die asymmetrische Einheit enthält [Ru(NO)(terpy)(MalH₂)]⁺ und ein Hexafluoridophosphation. Wie bei **3**, **4** und **5** koordiniert die Alkoxygruppe trans zum Nitrosylliganden, welcher sich zur Carboxyfunktion der α -Hydroxycarbonsäure neigt. Der terpy-Ligand ist nicht wie in den vorhergehenden Fällen annähernd planar, sondern leicht vom Nitrosylliganden weggebogen. So ist der Ring um N1 12.8° bezüglich des Pyridinrings verkippt, der Ring um N3 um 8.5°. Wie in Abbildung 12 dargestellt, sind die Komplexkationen über Wasserstoffbrücken zu endlosen Ketten in [100]-Richtung verknüpft. Jeweils zwei dieser Ketten sind miteinander über nicht-klassische

Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft. Bindungslängen und -winkel sind Tabelle 6 zu entnehmen.

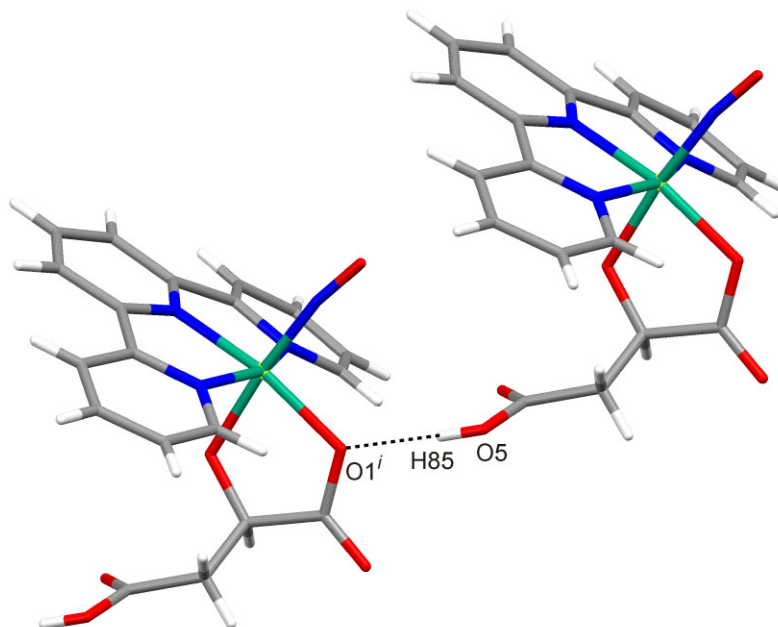


Abbildung 12: MERCURY-Darstellung der Wasserstoffbrückenbindungen in **6**. Bindungslängen und -winkel, sowie der Symmetrischlüssel, sind Tabelle 6 zu entnehmen.

Tabelle 6: Abstände (Å) und Winkel (°) der klassischen und nicht-klassischen Wasserstoffbrückenbindungen in **6**. Berücksichtigt sind nur Wechselwirkungen, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.2 Å unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage.

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
O5	H85	O1 ⁱ	2.699(4)	0.84	1.87	169.5
C5	H5	O3 ⁱⁱ	2.973(4)	0.95	2.49	111.8
C6	H6	F1 ⁱⁱⁱ	3.255(5)	0.95	2.37	154.4
C8	H8	O4 ⁱⁱⁱ	3.103(5)	0.95	2.47	124.1
C13	H13	F5	3.179(5)	0.95	2.28	157.0

Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 + x, y, z; ⁱⁱ 1 – x, 2 – y, 1 – z, ⁱⁱⁱ 1 – x, 1 – y, 1 – z.

Im ¹³C-NMR-Spektrum des mit Tetraphenylborat gefällten, isolierten Produkts sieht man nur eine Komplexspezies, so dass auch in Lösung nur das trans-Alkoxido-Isomer vorliegt. Die komplexierte Carboxylatfunktion erfährt dabei einen CIS von 6.5 ppm, die α-Hydroxyfunktion wird um 10.5 ppm tieffeldverschoben.

Bei der analogen Umsetzung mit L-Äpfelsäure erhält man aus der abfiltrierten Reaktionslösung nach mehreren Tagen rote Kristalle von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{L-MalH}_2)]\text{PF}_6$ (**7**).

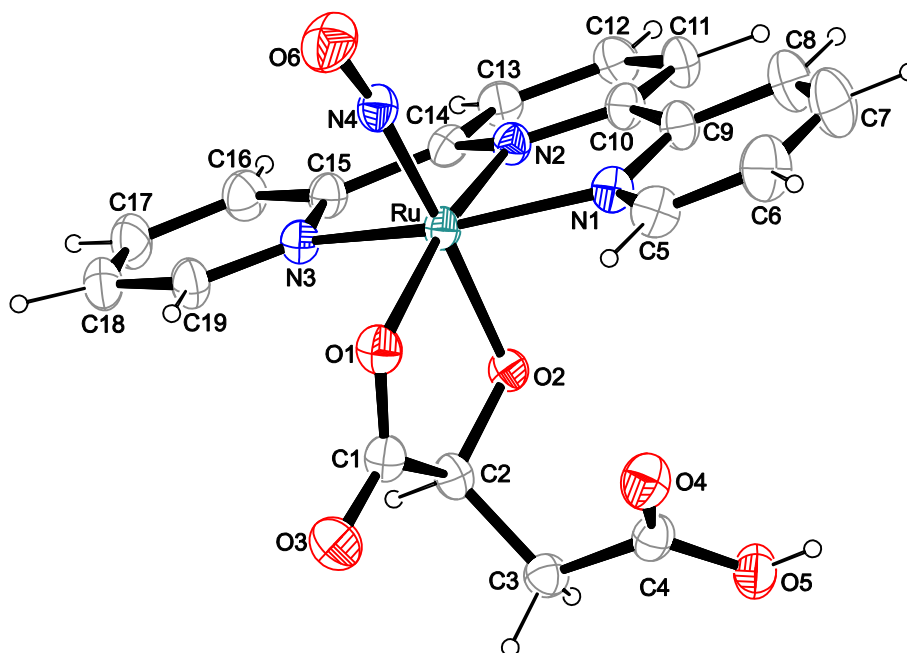


Abbildung 13: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{L-malH}_{-1})]^+$ in Kristallen von **7**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %. Abstände (Å) und Winkel (°): Ru–O1 2.054(2), Ru–O2 1.934(2), Ru–N1 2.094(3), Ru–N2 1.974(3), Ru–N3 2.082(3), Ru–N4 1.760(3), O6–N4 1.130(4), O1–Ru–O2 82.29(9), N1–Ru–N2 79.88(9), N2–Ru–N3 80.50(10), Ru–N4–O6 170.5(3). Torsionswinkel (°): O1–C1–C2–O2 6.5(3), N1–C9–C10–N2 7.5(4), N2–C14–C15–N3 –5.3(4). Faltungsparameter^[51]: Ru–O1–C1–C2–O2: $Q_2 = 0.2281(21)$ Å, $\phi_2 = 345.8(7)$ ($^{O2}T_{\text{Ru1}}$).

Tabelle 7: Abstände (Å) und Winkel (°) der klassischen und nicht-klassischen Wasserstoffbrückenbindungen in **7**. Berücksichtigt sind nur Wechselwirkungen, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.2 Å unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage.

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
O5	H85	O3 ⁱ	2.687(4)	0.84	1.90	155.5
C6	H6	F5 ⁱⁱ	3.274(6)	0.94	2.38	157.3
C11	H11	F2 ⁱ	3.067(4)	0.95	2.31	135.9
C12	H12	O6 ⁱⁱⁱ	3.046(4)	0.95	2.47	118.9
C13	H13	O4 ^{iv}	3.132(4)	0.95	2.19	173.5
C16	H16	O4 ^{iv}	3.431(5)	0.95	2.49	169.5
C19	H19	F4 ^v	3.111(4)	0.95	2.42	128.9

Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 – x, – ½ + y, 1 – z; ⁱⁱ – 1 + x, y, z; ⁱⁱⁱ – x, – ½ + y, 2 – z; ^{iv} x, y, 1 + z; ^v 1 – x, ½ + y, 1 – z.

7 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1$. Die asymmetrische Einheit enthält $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{L-MalH}_{-2})]\text{PF}_6$. Der terpy-Ligand ist dabei leicht verzerrt, seine drei Pyridin-Ringe liegen nicht in einer Ebene, was durch die für ein planares System großen Torsionswinkel gezeigt wird. Die Komplexkationen sind miteinander über Wasserstoffbrücken verknüpft, zu den Hexafluoridophosphat-Anionen bilden sich nicht-klassische Wasserstoffbrückenbindungen aus. Die Bindungslängen und -winkel der Wasserstoffbrückenbindungen sind in Tabelle 7 zusammengefasst.

2.1.5 Xylarsäure

Xylarsäure ist eine nicht-reduzierende Zuckersäure, die durch die Oxidation von Xylose entsteht.^[52] Sie wird mit $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ einmal im Molverhältnis 1 : 10 und einmal im Verhältnis 1 : 2 umgesetzt. Bei der Umsetzung mit einem Überschuss an Xylarsäure erhält man $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{Xyl}_{1,5}\text{A}_{1,2}\text{H}_{-2})]^+$, welches mit Tetraphenylborat ausgefällt wird. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sieht man fünf Signale für den komplexierten Liganden, die Symmetrie des Liganden ist durch die Koordination aufgehoben. Da C1 und C2 den größten CIS erfahren, ist davon auszugehen, dass die Koordination an das Ruthenium über diese Kohlenstoffatome stattfindet. Die Verschiebungen sind in Tabelle 8 zusammengefasst. Bei der Umsetzung von Xylarsäure mit $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ im Molverhältnis 1 : 2 erhält man ein ^{13}C -NMR-Spektrum, in dem für die Xylarsäure nur drei Signale zu sehen sind, folglich ist das erhaltene Produkt symmetrisch, sodass von der Bildung eines zweikernigen Komplexes auszugehen ist. Dabei erfährt C1/C5 einen CIS von 7.9 ppm, C2/C4 8.8 ppm und C3 wird um 1.9 ppm ins Tieffeld verschoben (Abbildung 15).

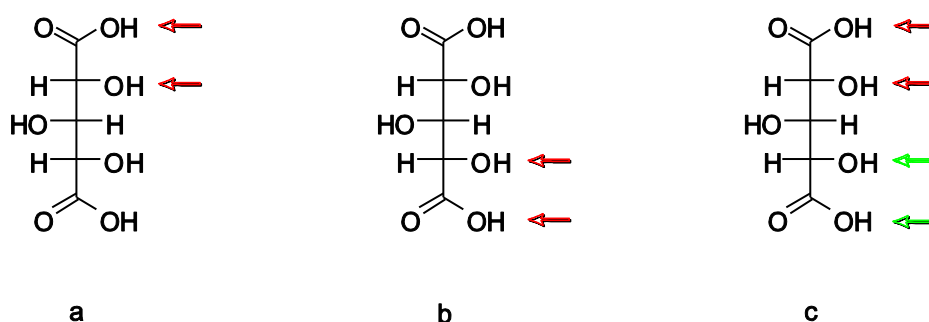


Abbildung 14: Bindungsmuster an der Xylarsäure (dargestellt in der Fischer-Projektion) im einkernigen (a und b) und zweikernigen (c) Komplex. Nummerierung der Moleküle siehe Abbildung 5.

Tabelle 8: ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen der freien Xylarsäure, der monometallierten und dimetallierten Spezies (in ppm) in d_6 -DMSO. Der CIS ($\Delta\delta$ in ppm) der Kohlenstoffatome wird gemäß $\delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{freier Ligand}}$ berechnet.

	C1	C2	C3	C4	C5
δ Xylarsäure	174.1	71.1	72.9	71.1	174.1
δ Einkernkomplex	182.4	80.5	73.3	70.2	174.3
$\Delta\delta$	8.3	9.4	0.4	-0.9	0.2
δ Zweikernkomplex	182.0	80.0	74.8	80.0	74.8
$\Delta\delta$	7.9	8.9	1.9	1.9	8.9

Als Nebenprodukt der Umsetzung zum einkernigen Komplex kann nach wenigen Tagen aus einer Lösung in deuteriertem DMSO der Neutralkomplex $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(1,2\text{Xyl}1,5\text{AH}_{-3})] \cdot 3 \text{d}_6 \text{DMSO}$ (**8**) erhalten werden. Dabei ist die nicht an der Koordination teilnehmende Säurefunktion deprotoniert und dient als Akzeptor, zu dem O4 eine intramolekulare Wasserstoffbrücke ausbildet. **8** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, die asymmetrische Einheit enthält $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{Xyl}1,5\text{A}1,2\text{H}_{-3})]$ mit drei Molekülen d_6 -DMSO, von denen eines fehlgeordnet ist. Durch die Inversion der asymmetrischen Einheit ergibt sich das zweite Isomer, in dem die Xylarsäure über C4 und C5 koordiniert. Die Ausbildung von nicht-klassischen Wasserstoffbrückenbindungen von O3 zu H14 und H17 des nächsten Moleküls führt zu einer Kette in [100]-Richtung (Tabelle 9). Diese ist mit einer zweiten Kette über zwei nicht-klassische Wasserstoffbrückenbindungen von O6 zu H12 und O7 zu H9 verbunden. Jeweils zwei dieser Doppelschichten werden durch die Lösungsmittelmoleküle voneinander getrennt. Die Nitrosylliganden der Doppelschichten weisen dabei zur Lösungsmittelschicht. Die einzelnen Ketten enthalten entweder nur 1,2- oder 4,5-koordinierte Xylarsäure.

Tabelle 9: Abstände (Å) und Winkel (°) der klassischen und nicht-klassischen Wasserstoffbrückenbindungen in **8**. Berücksichtigt sind nur Wechselwirkungen, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.2 Å unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage.

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
O4	H84	O6	2.610(5)	0.84	1.96	133.4
O5	H85	O60A	2.755(10)	0.84	1.97	154.3
C40	D40C	O50 ⁱ	3.337(11)	0.98	2.43	153.5
C41	D41C	O50 ⁱ	3.360(10)	0.98	2.45	152.8
C50	D50A	O1 ⁱⁱ	3.437(6)	0.98	2.50	160.6
C50	D50B	O5	3.209(7)	0.98	2.35	145.6
C9	H9	O7 ⁱⁱⁱ	3.298(6)	0.95	2.37	165.4
C12	H12	O6 ⁱⁱⁱ	3.125(6)	0.95	2.31	143.6
C14	H14	O3 ^{iv}	3.272(6)	0.95	2.34	165.7
C17	H17	O3 ^{iv}	3.176(6)	0.95	2.30	153.3

Symmetrieschlüssel: ⁱ x, -1 + y, z; ⁱⁱ -x, 1 - y, -z; ⁱⁱⁱ 1 - x, 1 - y, 1 - z; ^{iv} 1 + x, y, z.

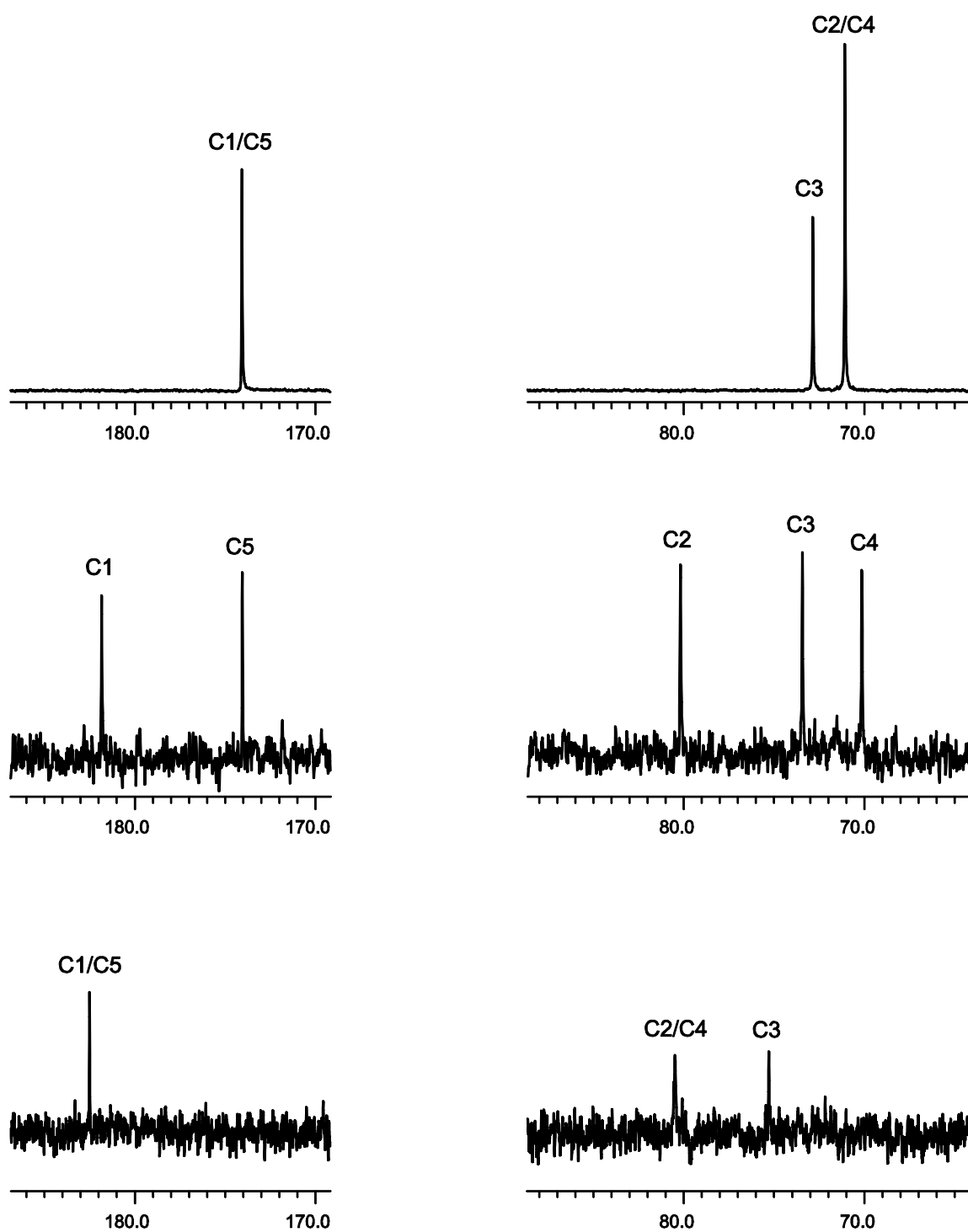


Abbildung 15: ^{13}C -NMR Spektren der Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ mit Xylarsäure im Molverhältnis 1 : 10 (Mitte), im Verhältnis 2 : 1 (unten) und der freien Xylarsäure (oben) in DMSO-d_6 .

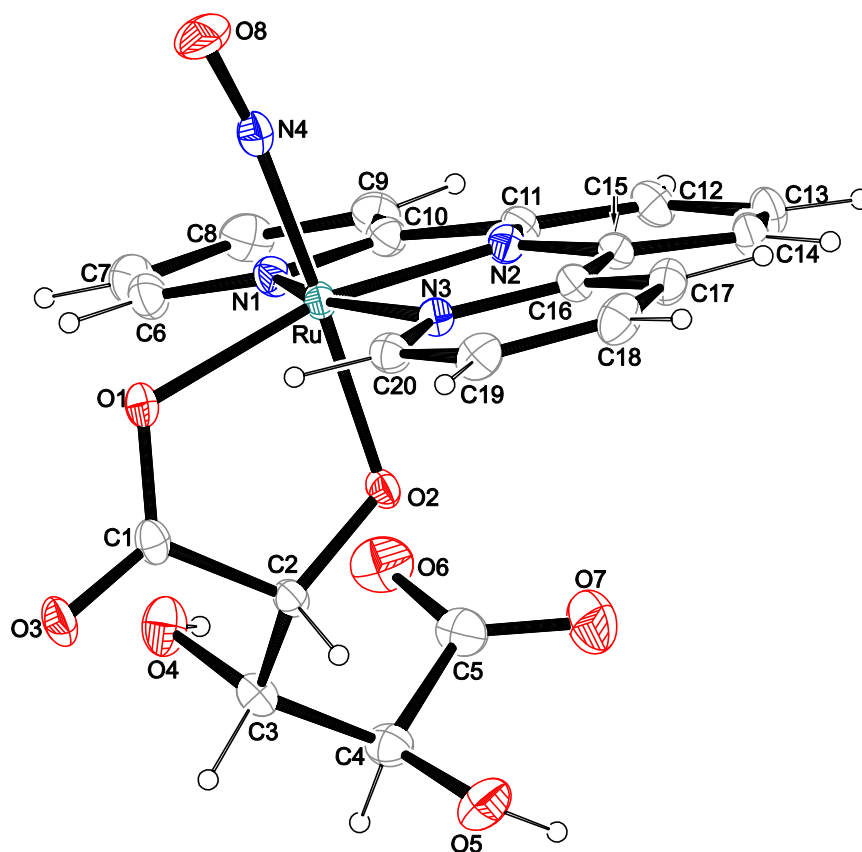


Abbildung 16: ORTEP-Darstellung des Komplexes $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{Xyl}1,5\text{A}1,2\text{H}_3)]$ in Kristallen von **8**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): Ru–O1 2.053(3), Ru–O2 1.929(3), Ru–N1 2.088(4), Ru–N2 1.973(4), Ru–N3 2.078(4), Ru–N4 1.768(4), O8–N4 1.147(6), O1–Ru–O2 82.51(13), N1–Ru–N2 80.07(16), N1–Ru–N3 160.27(15), N1–Ru–N4 95.36(17), N2–Ru–N3 80.50(16), Ru–N4–O8 169.9(4). Torsionswinkel ($^\circ$): O1–C1–C2–O2 $-1.1(5)$, N1–C10–C11–N2 $-5.6(5)$, N2–C15–C16–N3 $7.5(5)$.

2.1.6 Umsetzungen mit weiteren α -Hydroxycarbonsäuren

[Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ wird mit einem zehnfachen Überschuss der jeweiligen α -Hydroxycarbonsäure und Zugabe von 3.3 Äquivalenten Natronlauge bei 80 °C umgesetzt. Die Produkte werden mit Tetraphenylborat gefällt. Die ¹³C-NMR-spektroskopischen Verschiebungen aller komplexierter, sowie die der freien α -Hydroxycarbonsäuren und die Differenz der Verschiebungen sind in Tabelle 10 zusammengefasst. Alle verwendeten Liganden koordinieren über die deprotonierte Säurefunktion und die benachbarte Hydroxyfunktion. In den ¹³C-NMR-Spektren der Umsetzungen ist jeweils nur eine Komplexspezies zu sehen.

Im Fall der D-Galacturonsäure ist die koordinierende Spezies nur über 2D-spektroskopische Untersuchungen zu ermitteln. Diese zeigen, dass die Koordination über die 5,6-Positionen erfolgt und der Ring in der β -Furanoseform vorliegt. Aufgrund der Unlöslichkeit der Galacturonsäure in DMSO können keine CIS-Werte angegeben werden.

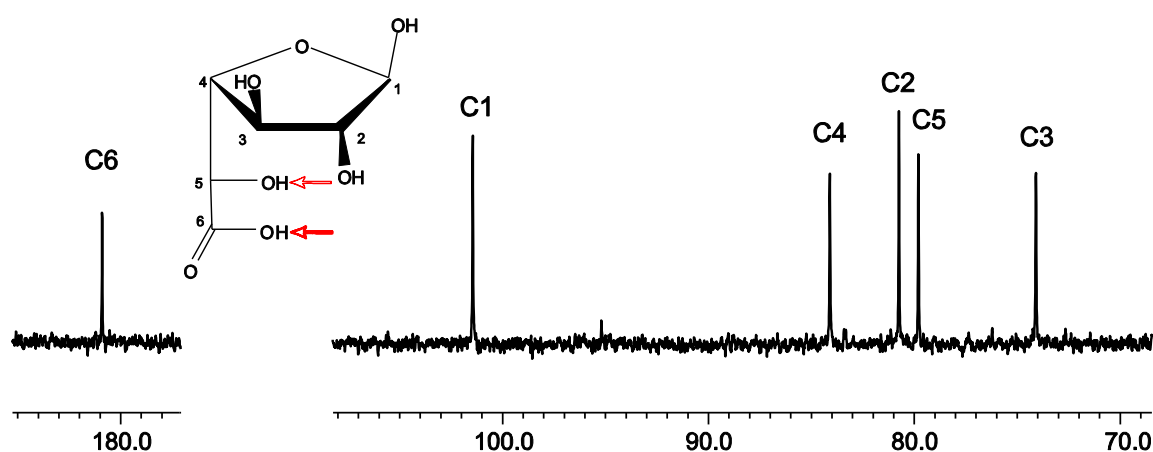


Abbildung 17: ¹³C-NMR-Spektrum der Umsetzung von [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ mit D-Galacturonsäure. Die koordinierenden Sauerstoffatome des Liganden sind mit roten Pfeilen gekennzeichnet.

Bei der Umsetzung mit D-Glucuronsäure erhält man dagegen zwei Produktspezies. Eine exakte Zuordnung der Signale im ¹³C-NMR-Spektrum mittels 2D-NMR-spektroskopischer Methoden ist aufgrund starker Überlagerungen im ¹H-NMR-Spektrum nicht möglich. Es liegt aber nahe, dass der Ligand sowohl in der Furanose-, als auch in der Pyranoseform koordiniert, da bei ca. 100 ppm und auch bei ca. 95 ppm ein Signal zu sehen ist.

Tabelle 10: ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen der freien und der komplexierten α -Hydroxycarbonsäuren in d_6 -DMSO (in ppm). Der CIS ($\Delta\delta$ in ppm) der Kohlenstoffatome wird gemäß $\delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{freier Ligand}}$ berechnet.

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
δ Glycolsäure	174.4	59.7					
δ Produkt	181.6	72.0					
$\Delta\delta$	7.2	12.3					
δ rac-Milchsäure	176.4	65.8	20.5				
δ Produkt	182.9	77.1	22.2				
$\Delta\delta$	6.5	11.3	1.7				
δ L-Weinsäure	173.1	72.2	72.2	173.1			
δ Produkt	180.5	83.3	72.5	173.4			
$\Delta\delta$	7.4	11.1	0.3	0.3			
δ rac-Äpfelsäure	174.8	67.2	39.4	172.1			
δ Produkt	181.4	77.8	40.7	171.4			
$\Delta\delta$	7.4	10.6	1.3	-0.7			
δ Xylarsäure	174.1	71.1	72.9	71.1	174.1		
δ Produkt	181.8	80.2	73.3	70.2	174.1		
$\Delta\delta$	7.7	9.1	0.4	-0.9	0.0		

2.1.7 Anhydroerythrit

Bei der Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ mit Anhydroerythrit bei stark basischen Bedingungen erhält man nach zwei Stunden eine grün-braune Lösung, aus der das Produkt mit Tetraphenylborat ausgefällt werden kann. Kristalle von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{AnErytH}_2)]\text{BPh}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**9**) erhält man nach mehreren Wochen aus einer konzentrierten Lösung in DMSO.

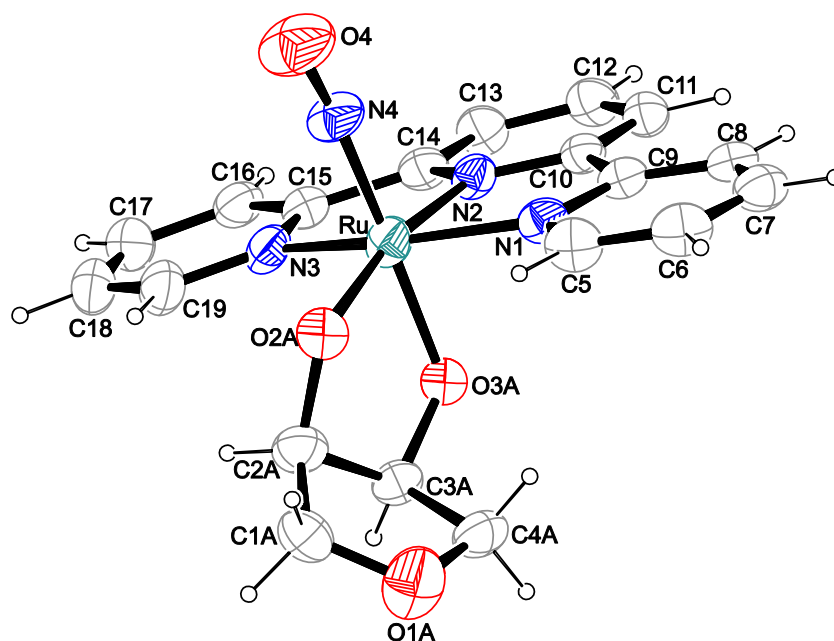


Abbildung 18: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{AnErytH}_2)]^+$ in Kristallen von **9**. Abgebildet ist nur die Hauptform des fehlgeordneten Anhydroerythrits (70 %). Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %. Abstände (Å) und Winkel (°): Ru–O2A 2.032(7), Ru–O3A 1.892(7), Ru–N1 2.080(4), Ru–N2 1.988(4), Ru–N3 2.099(4), Ru–N4 1.764(5), O4–N4 1.140(6), O2A–Ru–O3A 82.6(3), N1–Ru–N2 79.53(16), N2–Ru–N3 79.77(16), Ru–N4–O4 170.5(4). Torsionswinkel (°): O2A–C2A–C3A–O3A $-30.2(8)$. Faltungsparameter^[51]: Ru–O2A–C2A–C3A–O3A: $Q_2 = 0.2852(80)$ Å, $\phi_2 = 55.6(13)^\circ$ ($^{O2A}T_{C2A}$). O1A–C1A–C2A–C3A–C4A: $Q_2 = 0.3163(88)$ Å, $\phi_2 = 107.5(15)^\circ$ (EC3A). Ru–O2B 2.013(19), Ru–O3B 2.037(18), O2B–Ru–O3B 83.6(7). Faltungsparameter^[51]: O1B–C1B–C2B–C3B–C4B $Q_2 = 0.3409(354)$ Å, $\phi_2 = 55.6(13)^\circ$ ($^{O2A}T_{C2A}$). O1A–C1A–C2A–C3A–C4A: $Q_2 = 0.3163(88)$ Å, $\phi_2 = 157(5)^\circ$ ($^{C4B}T_{O1B}$).

10 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, die asymmetrische Einheit enthält $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{AnErytH}_2)]\text{BPh}_4$ mit einem Molekül Wasser, dessen Protonen nicht lokalisiert werden können. Die Struktur enthält zwei Isomere, in Abbildung 18 ist nur das zu 70 % vorliegende Hauptisomer dargestellt. In diesem koordiniert O3 trans zum Nitrosylliganden, in dem anderen Isomer nimmt O2 diese Position ein. Im Hauptisomer liegt der Furanosering in der Briefumschlag-Konformation, in der Nebenspezies in der Twist-Konformation vor.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum des gefällten Produkts sieht man für den Liganden vier Signale, die im Vergleich zum Eduktspektrum stark ins Tieffeld verschoben sind. 2D-NMR-spektroskopischen Untersuchungen zeigen, dass in Lösung nur ein Isomer vorliegt. Die CIS-Werte betragen an den CH-Gruppen 20.0 und 16.7 ppm, die CH_2 -Gruppen sind um 3.9 und 2.0 ppm verschoben.

2.1.8 Ethylenglycol

Die Synthese der Verbindung erfolgt analog zu der von **9**. Kristalle von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{EthdH}_2)]\text{BPh}_4 \cdot 0.5 \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (**10**) werden nach einigen Wochen aus Aceton erhalten. **10** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$, die asymmetrische Einheit enthält $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{EthdH}_2)]\text{BPh}_4$ mit einem halben Molekül Aceton.

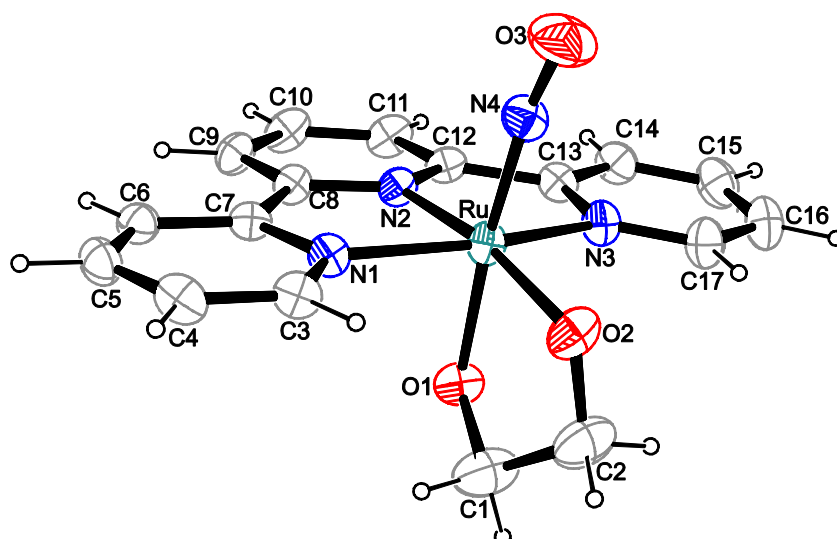


Abbildung 19: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{EthdH}_2)]^+$ in Kristallen von **10**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): Ru–O1 1.939(2), Ru–O2 2.024(2), Ru–N1 2.079(2), Ru–N2 1.996(2), Ru–N3 2.100(2), Ru–N4 1.750(2), O3–N4 1.151(4), O1–Ru–O2 83.76(9), N1–Ru–N2 79.81(9), N2–Ru–N3 79.74(9), N2–Ru–N4 99.65(10), Ru–N4–O3 171.0(3). Torsionswinkel ($^\circ$): O1–C1–C2–O2 44.7(4). Faltungsparameter^[51]: Ru–O1–C1–C2–O2: $Q_2 = 0.3517(39) \text{\AA}$, $\phi_2 = 267.9(4)^\circ$.

Die Komplexkationen bilden, wie in Abbildung 20 dargestellt, in $[001]$ -Richtung unendliche Ketten, welche über nicht-klassische Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft sind. Die Bindung von O1 des einen zu C11 eines zweiten Moleküls führt zu Dimeren, in denen die terpy-Ebenen parallel zueinander und die Nitrosylliganden entgegengesetzt angeordnet sind. Durch die Bindung von O2 zu H3 des nächsten Moleküls ordnen sich diese Dimere so an, dass eine Zickzackkette entsteht. Zwischen diesen Ketten liegen Schichten aus Aceton- und Tetraphenylborat-Molekülen.

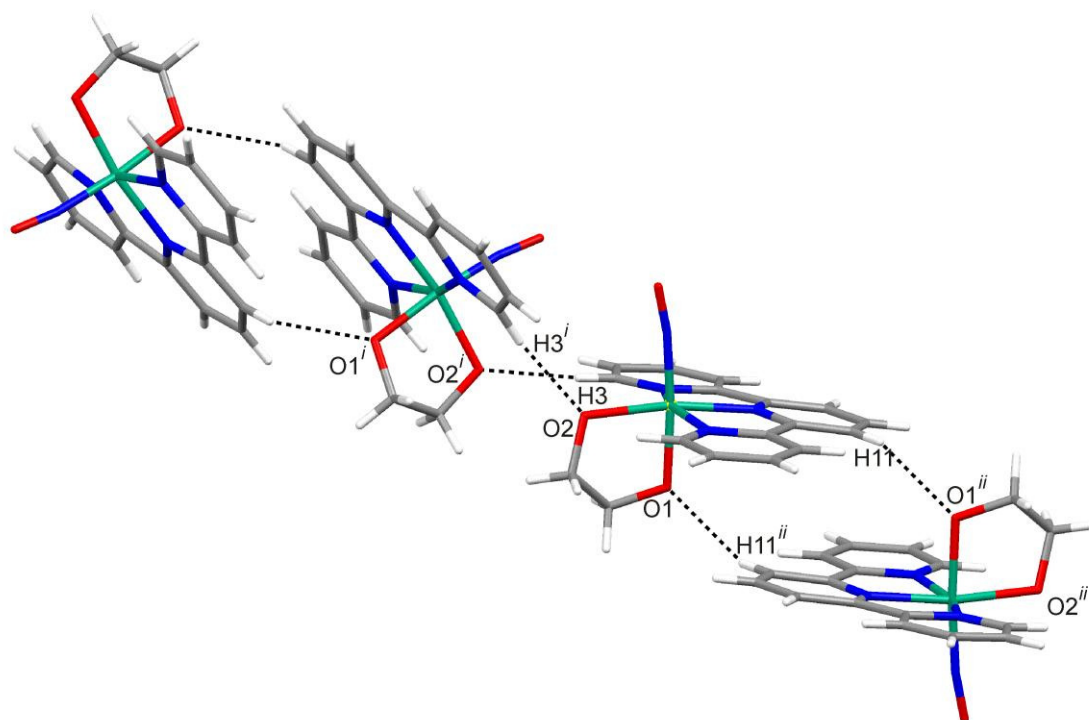


Abbildung 20: MERCURY-Darstellung des Wasserstoffbrückenbindungssystem in **10** in Blickrichtung [100]. Bindungslängen und –winkel, sowie der Symmetrieschlüssel, siehe Tabelle 11.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum sieht man für das koordinierte Ethandiol zwei Signale, welche bezüglich des freien Edukts um 13.7, beziehungsweise 11.0 ppm verschoben sind.^[53] Die Symmetrie des Liganden wird folglich durch die Koordination aufgehoben.

Tabelle 11: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in **10**. Berücksichtigt sind nur Wechselwirkungen, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.2 Å unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage.

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
C3	H3	O2 ⁱ	3.126(4)	0.95	2.33	141.8
C11	H11	O1 ⁱⁱ	3.120(4)	0.95	2.49	123.9

Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 – x, y, ½ – z; ⁱⁱ 1 – x, 1 – y, – z.

2.1.9 *rac*-Threit

Threit ist ein Zuckeralkohol, der durch die Reduktion der Tetrose Threose synthetisiert wird. Bei der Reaktion von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ mit einem zehnfachen Überschuss an *rac*-Threit im stark basischen Milieu wird nach Fällung mit Tetraphenylborat ein grün-braunes Pulver erhalten. Im ^{13}C -NMR-Spektrum des erhaltenen Feststoffes sind im Threit-Bereich acht Signale zu sehen, man erhält also zwei Produktisomere. Die in Abbildung 21 rot gefärbten Signale zeigen bezüglich des Eduktspektrums stark ins Tieffeld verschobene CH-Gruppen, es liegt also die 2,3-koordinierte Spezies vor (Isomer 1). Bei den schwarz gefärbten Signalen handelt es sich um ein Isomer, bei dem die Koordination über eine CH_2 - und eine CH-Gruppe stattfindet (Isomer 2).

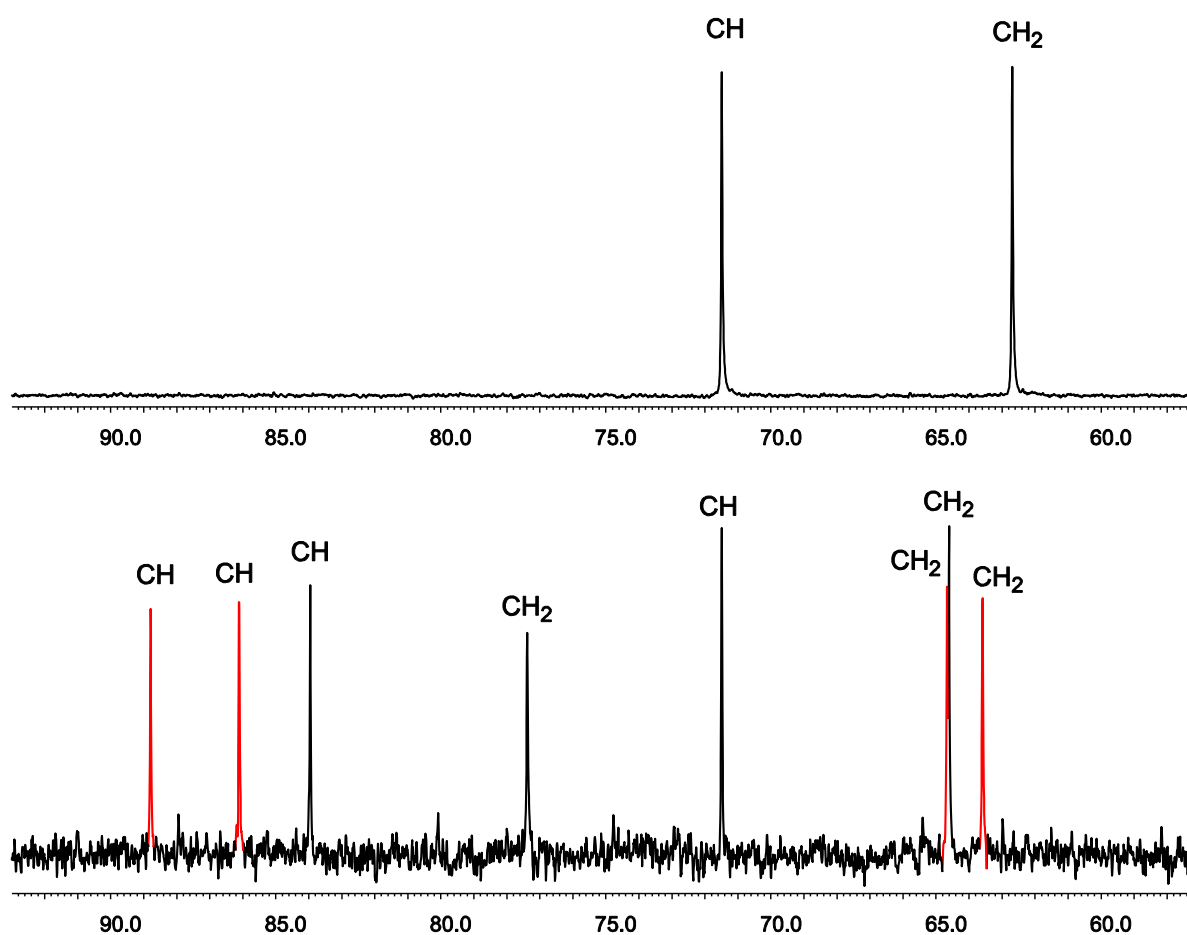


Abbildung 21: ^{13}C -NMR-Spektren von freier *rac*-Threit (oben) und $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{rac-ThreH}_2)]\text{BPh}_4$ in d_6 -DMSO. (Isomer 1: rot, Isomer 2: schwarz).

Tabelle 12: ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen von freiem und komplexiertem rac-Threit (in ppm) in d_6 -DMSO. Der CIS ($\Delta\delta$ in ppm) der Kohlenstoffatome wird gemäß $\delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{freier Ligand}}$ berechnet.

	C1	C2	C3	C4
δ rac-Threit	62.69	71.49	71.49	62.69
δ Isomer1	64.65	88.10	86.10	63.58
$\Delta\delta$	1.0	16.6	14.6	0.9
δ Isomer2	77.37	83.93	71.48	64.59
$\Delta\delta$	14.7	12.4	0.0	1.9

Aus einer Lösung des Produkts in DMSO werden nach wenigen Tagen Kristalle von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{rac-Thre1,2H}_2)]\text{BPh}_4$ (**11**) erhalten. **11** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{rac-Thre1,2H}_2)]$ und ein Tetraphenylborat-Ion, der Ligand weist eine Fehlordnung auf, da zu 50 % jeweils D- und L-Threit koordiniert. Beide Enantiomere weisen eine 1,2-Koordination auf. Die einzelnen Komplexkationen bilden zunächst Dimere über eine Wasserstoffbrückenbindung zwischen O3 und dem Nitrosylsauerstoffatom. Diese Dimere bilden unendliche Ketten in [100]-Richtung über Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den nicht-koordinierten OH-Gruppen des Liganden (Abbildung 23). Die Bindungslängen und -winkel der Wasserstoffbrückenbindungen können Tabelle 13 entnommen werden.

Tabelle 13: Abstände (Å) und Winkel (°) der Wasserstoffbrückenbindungen in **11**. Berücksichtigt sind nur Wechselwirkungen, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.2 Å unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
O3A	H3A	O5 ⁱ	2.893(9)	0.85	2.04	179.4
O4A	H4A	O3A ⁱⁱ	2.825	0.85	1.98	179.1
O3B	H3B	O5 ⁱ	2.892(9)	0.85	2.04	177.7
O4B	H4B	O3B ⁱⁱ	2.825	0.85	1.97	179.6

Symmetrieschlüssel: ⁱ - x + 1, - y + 1, - z, ⁱⁱ - x, - y + 1, - z.

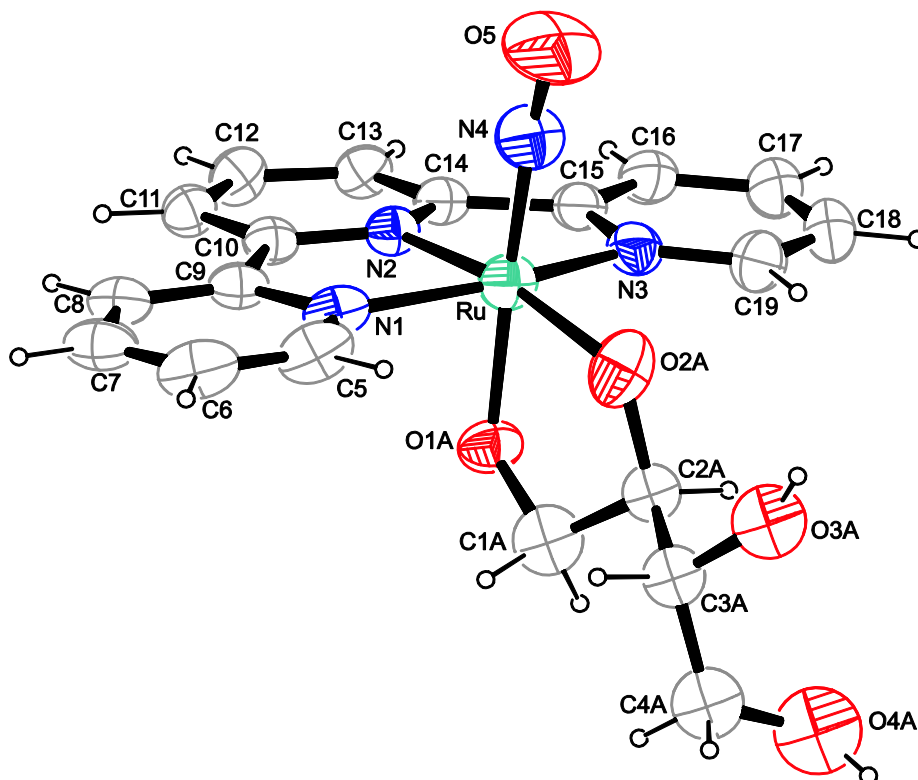


Abbildung 22: ORTEP-Darstellung des Komplexeskations $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{D-Thre1,2H-}_2)]$ in Kristallen von **11**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %. Abgebildet ist nur ein Isomer. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): Ru–O1A 1.930(5) [Ru–O1B 1.930(5)], Ru–O2A 2.032(5) [Ru–O2B 2.032(5)], Ru–N1 2.095(5), Ru–N2 1.990(4), Ru–N3 2.097(5), Ru–N4 1.759(7), O5–N4 1.152(10), O1A–Ru–O2A 82.1(2) [O1B–Ru–O2B 82.1(2)], N1–Ru–N2 79.38(17), N2–Ru–N3 79.84(19), Ru–N4–O5 173.0(6). Torsionswinkel ($^\circ$): O1A–C1A–C2A–O2A–33.5(10) [O1B–C1B–C2B–O2B $-9.1(14)$]. Faltungswinkel^[51]: Ru–O1A–C1A–C2A–O2A: $Q_2 = 0.2797(98) \text{ \AA}$, $\phi_2 = 282.2(12)^\circ$ (E_{C2A}) [Ru–O1B–C1B–C2B–O2B: $Q_2 = 0.1282(80) \text{ \AA}$, $\phi_2 = 148(5)^\circ$ (E_{O2B})].

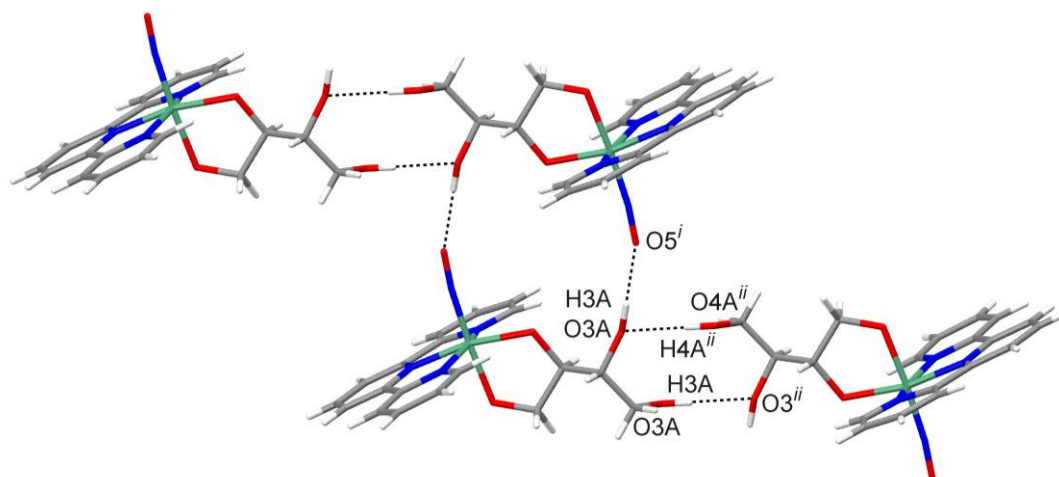


Abbildung 23: MERCURY-Darstellung des Wasserstoffbrückensystems in **11**. Bindungslängen und Symmetrioperationen siehe Tabelle 13.

2.1.10 Umsetzungen mit weiteren Polyolen

Setzt man Ribit mit $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ um, fällt das Produkt als Tetraphenylborat und untersucht es ^{13}C -NMR-spektroskopisch, so erhält man ein Spektrum, in dem insgesamt 20 Signale für den komplexierten Zuckeralkohol zu sehen sind. Davon sind zehn Signale deutlich intensiver als die zehn anderen, demnach entstehen zwei Haupt- und zwei Nebenspezies. Die zwei Hauptisomere sind über eine CH_2 - und eine CH -Gruppe koordiniert, die zwei Nebenisomere ausschließlich über CH -Gruppen. Die starke Überlagerung der Signale im ^1H -NMR-Spektrum lässt keine weitere Zuordnung der Signale über 2D-NMR-spektroskopische Untersuchungen zu. DEPT135-spektroskopische Untersuchungen zeigen bei den beiden Hauptspezies einen starken CIS an den CH_2 -Gruppen, folglich zeigen diese Signalsätze 1,2- und 4,5-koordiniertes, und die weniger intensiven 2,3- und 3,4-koordiniertes Ribit. In den beiden Hauptprodukten erfahren die an der Koordination beteiligten CH_2 -Gruppen einen CIS von 15.5 und 12.8 ppm, die beiden CH -Gruppen sind um 15.3, beziehungsweise 12.7 ppm ins Tieffeld verschoben. In den Nebenprodukten sind ausschließlich CH -Gruppen an der Koordination beteiligt. Sie erfahren CIS-Werte von 15.0, 14.8, 14.5 und 11.2 ppm ins Tieffeld. Bei der analogen Umsetzung mit Xylit erhält man ein ^{13}C -NMR-Spektrum mit zehn Signalen ähnlicher Intensität im Zuckeralkoholbereich, es ist also von der Bildung zweier Komplexspezies auszugehen. Ein Isomer enthält über eine CH_2 - und eine CH -Funktion koordiniertes Xylit, das zweite nur über CH -Funktionen koordiniertes. Die Intensitäten der beiden Komplexspezies sind annähernd gleich. Auch hier lassen die stark überlagerten Signale im ^1H -NMR-Spektrum keine weitere Zuordnung mittels 2D-NMR-spektroskopischer Untersuchung zu. In der 1,2-komplexierten Spezies betragen die CIS-Werte an den an der

Koordination beteiligten Kohlenstoffatomen an der CH₂-Gruppe 14.2 ppm, an der CH-Gruppe 12.7 ppm.

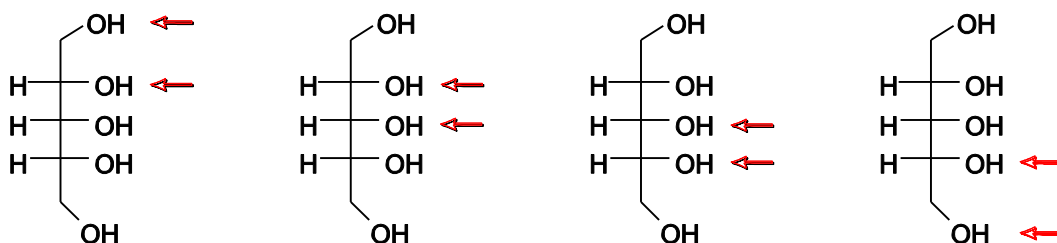


Abbildung 24: Bindungsmuster an Ribit (dargestellt in der Fischer-Projektion). Die jeweiligen Koordinationsstellen sind mit roten Pfeilen gekennzeichnet.

2.1.11 Umsetzungen mit Methylglycosiden

Bei den Umsetzungen von [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ mit Methylglycosiden bei stark basischen Bedingungen werden nach wenigen Stunden grün-braune Lösungen erhalten, aus denen die Produkte mit Tetraphenylborat gefällt werden können.

Wird als Ligand Methyl-β-D-ribofuranosid eingesetzt, erhält man ein ¹³C-NMR-Spektrum, in dem zwölf Signale von ähnlicher Intensität für den komplexierten Zucker zu sehen sind. Da die CH₂-Gruppe keinen bedeutenden CIS erfährt, ist davon auszugehen, dass nur 2,3-Koordination stattfindet und sich der doppelte Signalsatz daraus ergibt, dass in dem einem Fall O2 trans zum Nitrosylliganden koordiniert, in dem anderen O3 (Abbildung 25). Die CIS-Werte der an der Koordination beteiligten Kohlenstoffatome betragen 20.2, 20.5, 17.2 und 17.9 ppm. Wegen der starken Überlagerung der Signale im ¹H-NMR-Spektrum ist eine genauere Zuordnung der Verschiebungen mittels 2D-NMR-spektroskopischer Methoden nicht möglich. Im IR-Spektrum ist für die NO-Valenzschwingung nur eine Bande bei 1825 cm⁻¹ zu sehen.

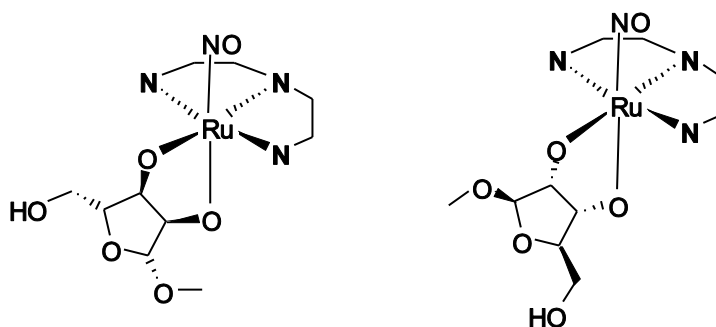


Abbildung 25: Isomere aus der Umsetzung von [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ mit Methyl-β-D-ribofuranosid. Nummerierung des Liganden siehe Abbildung 5.

Setzt man als Ligand Methyl- β -D-xylopyranosid ein, sieht man im ^{13}C -NMR-Spektrum 24 Signale im Glycosidbereich, es entstehen also vier Produktisomere, welche sich jeweils aus der trans- und der cis-Form der 2,3- und 3,4-Koordination ergeben. Eine genaue Zuordnung der Verschiebungen mittels 2D-NMR-Spektren ist auch hier aufgrund starker Überlagerungen im ^1H -NMR-Spektrum nicht möglich. Aus der analogen Reaktion von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ mit Methyl- α -D-glucopyranosid erhält man ein ^{13}C -NMR-Spektrum, in dem im Ligandenbereich 28 Signale von ähnlicher Intensität zu sehen sind. Folglich befinden sich in Lösung vier verschiedene Komplexspezies. Da das DEPT135-NMR-Spektrum der Verbindung zeigt, dass die CH_2 -Gruppe nie direkt an der Koordination beteiligt ist, ist nur die trans- und die cis-Form der 2,3- und 3,4-Koordination möglich. Im IR-Spektrum ist nur eine Bande für die NO-Streckschwingung bei 1832 cm^{-1} zu sehen. Auch bei der Umsetzung mit Methyl- α -D-mannopyranosid erhält man vier Produktisomere, die sich analog zum Methyl- α -D-glucopyranosid ergeben. Auch hier ist die CH_2 -Gruppe nie an der Koordination beteiligt. Durch die Anordnung der OH-Gruppen im Sechsring ist eine 2,4-Komplexierung ausgeschlossen. Im IR-Spektrum ist für die NO-Valenzschwingung nur eine Bande bei 1829 cm^{-1} zu sehen. In Abbildung 26 sind die Bindungsmuster für die Methylglycopyranoside zusammengefasst.

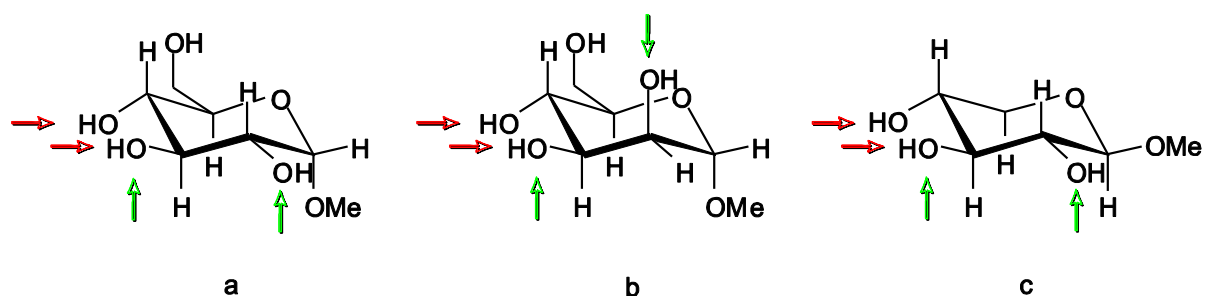


Abbildung 26: Übersicht der Bindungsmuster in Methyl- α -D-glucopyranosid (a), Methyl- α -D-mannopyranosid (b) und Methyl- β -D-xylopyranosid (c). Nummerierung siehe Abbildung 5.

2.2 Umsetzungen mit $[Ru(NO)(bipy)Cl_2]PF_6$

Die Synthese der Eduktverbindung $[Ru(NO)(bipy)Cl_2]PF_6$ erfolgt aus Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat und einer äquimolaren Mengen 2,6-Bispyrazolylpyridin in einem Gemisch aus Ethanol und Wasser und anschließender Fällung mit Hexafluoridophosphat. Der Ligand wird nach Sun et al. hergestellt.^[54] Mit diesem Liganden sind zahlreiche Übergangsmetallkomplexe bekannt, zum Beispiel mit Eisen^[55], Kupfer^[56], Platin^[57] und Cobalt^[58].

2.2.1 Oxalsäure

$[Ru(NO)(bipy)Cl_2]PF_6$ wird mit einem zehnfachen Überschuss Oxalsäure bei 80 °C umgesetzt. Nach wenigen Tagen werden aus der filtrierten Reaktionslösung rote Kristalle von $[Ru(NO)(bipy)(ox)]PF_6 \cdot H_2O$ (**12**) erhalten. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, die asymmetrische Einheit enthält $[Ru(NO)(bipy)(ox)]PF_6$ mit einem Molekül Wasser, dessen Protonen nicht gefunden werden können, so dass keine vollständige Beschreibung des Wasserstoffbrückenbindungssystem gegeben werden kann (Tabelle 14). Der NO-Ligand neigt sich zur cis-gebundenen Carboxylatfunktion hin. Die Ebene, die aus C1, C2, O1, O2, O3 und O4 gebildet wird, ist bezüglich der Ebene aus O1, O2, N3 und N6 um ca. 12° verkippt. Der bipy-Ligand ist nahezu planar und nur leicht vom Nitrosyl-Liganden weggebogen. Die Komplekkationen ordnen sich zu Schichten aus jeweils zwei Strängen an. Zwischen zwei dieser Schichten liegt eine Schicht Hexafluoridophosphat-Anionen.

Tabelle 14: Abstände (Å) und Winkel (°) der nicht-klassischen Wasserstoffbrückenbindungen in **12**. Berücksichtigt sind nur Wechselwirkungen, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.2 Å unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
C5	H5	O99 ⁱ	3.073(6)	0.95	2.22	148.6
C12	H12	O4 ⁱⁱ	3.397	0.95	2.49	158.7
C12	H13	F5 ⁱⁱⁱ	3.138(5)	0.95	2.40	134.2

Symmetrieschlüssel: ⁱ $x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$; ⁱⁱ $-x, 1 - y, 1 - z$; ⁱⁱⁱ $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$

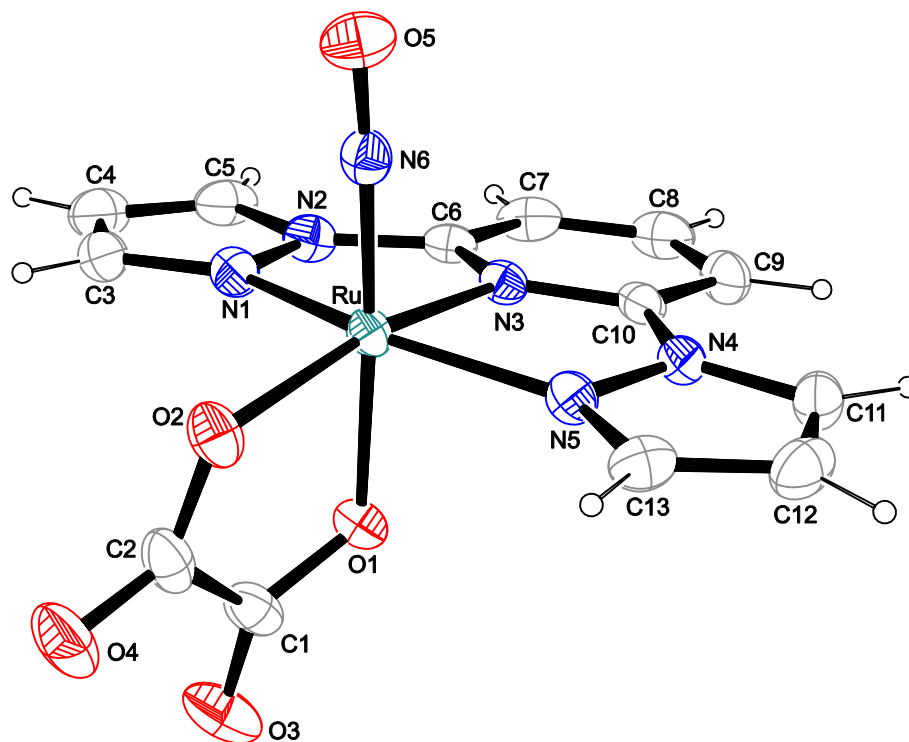


Abbildung 27: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bipy})(\text{ox})]^+$ in Kristallen von **12**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %. Abstände (Å) und Winkel (°): Ru–O1 2.002(2), Ru–O2 2.051(2), Ru–N1 2.058(3), Ru–N3 1.986(2), Ru–N5 2.075(3), Ru–N6 1.757(3), O5–N6 1.134(4), O1–Ru–O2 80.84(8), N1–Ru–N3 79.42(12), N3–Ru–N5 78.53(11), Ru–N6–O5 176.9(2). Torsionswinkel (°): O1–C1–C2–O2 3.1(6), Faltungsparameter^[51]: Ru–O1–C1–C2–O2: $Q_2 = 0.1523(24)$ Å, $\phi_2 = 189.1(14)^\circ$ (${}^{\text{Ru}}T_{\text{O1}}$).

2.2.2 Glycolsäure

$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bipy})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ wird mit einem zehnfachen Überschuss Glycolsäure und 3.3 Äquivalenten Natronlauge bei 80 °C umgesetzt. Anschließend wird das Produkt mit Tetraphenylborat gefällt. Aus einem Aceton/Wasser-Gemisch werden nach wenigen Tagen rote Kristalle von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bipy})(\text{GlyacH}_{-2})]\text{BPh}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**13**) erhalten.

13 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, die asymmetrische Einheit enthält $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bipy})(\text{GlyacH}_{-2})]\text{BPh}_4$ und ein Molekül Wasser, dessen Protonen nicht lokalisiert werden können, so kann das Wasserstoffbrückenbindungssystem der Verbindung nicht vollständig beschrieben werden (Tabelle 15). Im ^{13}C -NMR-Spektrum der amorphen Verbindung sieht man für die komplexierte Glycolsäure nur zwei Signale, es liegt also auch in Lösung nur das trans-Alkoxido-Isomer vor. C1 erfährt dabei einen CIS von 7.1 ppm, C2 ist um 12.2 ppm verschoben.

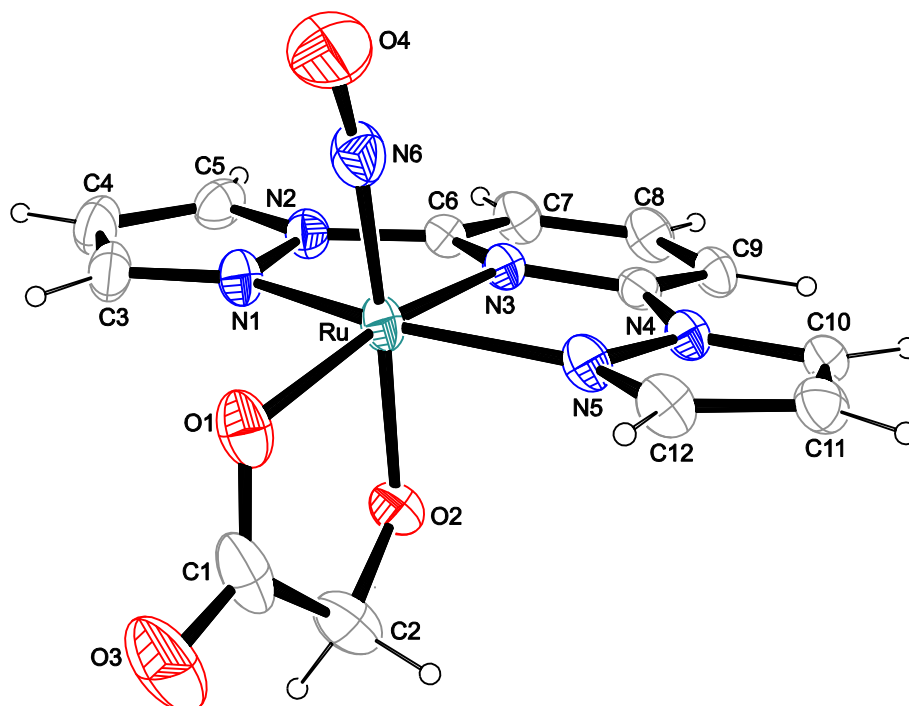


Abbildung 28: ORTEP-Darstellung des Komplexations $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bipy})(\text{GlyacH}_2)]^+$ in Kristallen von **13**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %. Abstände (Å) und Winkel (°): Ru–O1 2.035(2), Ru–O2 1.938(2), Ru–N1 2.073(2), Ru–N3 1.993(2), Ru–N5 2.073(2), Ru–N6 1.765(3), O4–N6 1.153(4), O1–Ru–O2 82.84(9), N1–Ru–N3 78.96(9), N3–Ru–N5 79.14(8), N3–Ru–N6 100.69(12), Ru–N6–O4 169.8(3). Torsionswinkel (°): O1–C1–C2–O2 O1 –13.7(4); N1–N2–C6–N3 –7.8(3), N5–N4–C10–N3 4.3(3). Faltungparameter^[51]: Ru–O1–C1–C2–O2: $Q_2 = 0.1925(28)$ Å, $\phi_2 = 145.8(10)^\circ$ (E_{O_2}).

Tabelle 15: Abstände (Å) und Winkel (°) der nicht-klassischen Wasserstoffbrückenbindungen in **13**. Berücksichtigt sind nur Wechselwirkungen, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.2 Å unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage.

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
C28	H28	O99 ⁱ	3.260(5)	0.93	2.47	143.3
C35	H35	O99 ⁱⁱ	3.153(5)	0.93	2.37	142.1

Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 – x, 1 – y, 1 – z; ⁱⁱ 1 – x, 1 – y, – z.

2.2.3 rac-Äpfelsäure

$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bipy})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ wird mit einem zehnfachen Überschuss rac-Äpfelsäure und 3.5 Äquivalenten Natronlauge bei 80 °C umgesetzt. Anschließend wird das Produkt mit Tetraphenylborat gefällt. Die ¹³C-NMR-spektroskopische Analyse des erhaltenen Feststoffs zeigt für den Liganden nur vier Signale, folglich wird nur eine Komplexspezies erhalten. Da

C1 und C2 eine starke Tieffeldverschiebung erfahren, kann von der Koordination über die Sauerstoffatome dieser Kohlenstoffatome ausgegangen werden. Wird das Produkt nicht mit Tetraphenylborat aus der Reaktionslösung entfernt, sondern das Lösungsmittel langsam abgedampft, so erhält man Kristalle von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bipyr})(\text{MalH}_2)]\text{PF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**14**).

Tabelle 16: Abstände (Å) und Winkel (°) der klassischen und nicht-klassischen Wasserstoffbrückenbindungen in **14**. Berücksichtigt sind nur Wechselwirkungen, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.2 Å unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage.

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
O4	H84	O1 ⁱ	2.709(3)	0.84	1.87	176.7
O99	H991	O3	2.910(3)	0.88(4)	2.07(4)	161(5)
O99	H992	O2 ⁱⁱ	2.910(3)	0.87(5)	2.06(5)	164(5)
C6	H6	O5 ⁱⁱⁱ	3.189(4)	0.95	2.45	134.4
C10	H10	F6 ^{iv}	3.054(4)	0.95	2.36	129.6
C13	H13	F4 ^v	2.993(4)	0.95	2.28	131.3
C14	H14	O99 ^{vi}	3.138(4)	0.95	2.32	143.63

Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 + x, y, z; ⁱⁱ 2 – x, 1 – y, – z; ⁱⁱⁱ x, 1 + y, z; ^{iv} 2 – x, 1 – y, 1 – z; ^v 1 – x, – y, 1 – z; ^{vi} 1 – x, – y, – z.

14 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, die asymmetrische Einheit enthält $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bipyr})(\text{MalH}_2)]\text{PF}_6$ mit einem Molekül Wasser. Die Komplexkationen sind in [100]-Richtung zu Ketten mit der gleichen räumlichen Ausrichtung über Wasserstoffbrückenbindungen verknüpft. Eine zweite, zur ersten antiparallel angeordnete Kette wird über das Kristallwasseremolekül mit der ersten verknüpft (siehe Tabelle 16). Der bipyr-Ligand ist in der Struktur stark aus seiner Planarität gebogen, so ist der Fünfring um N1 um 10.0° bezüglich des Pyridinrings verkippt, der Fünfring um N5 um 4.9°.

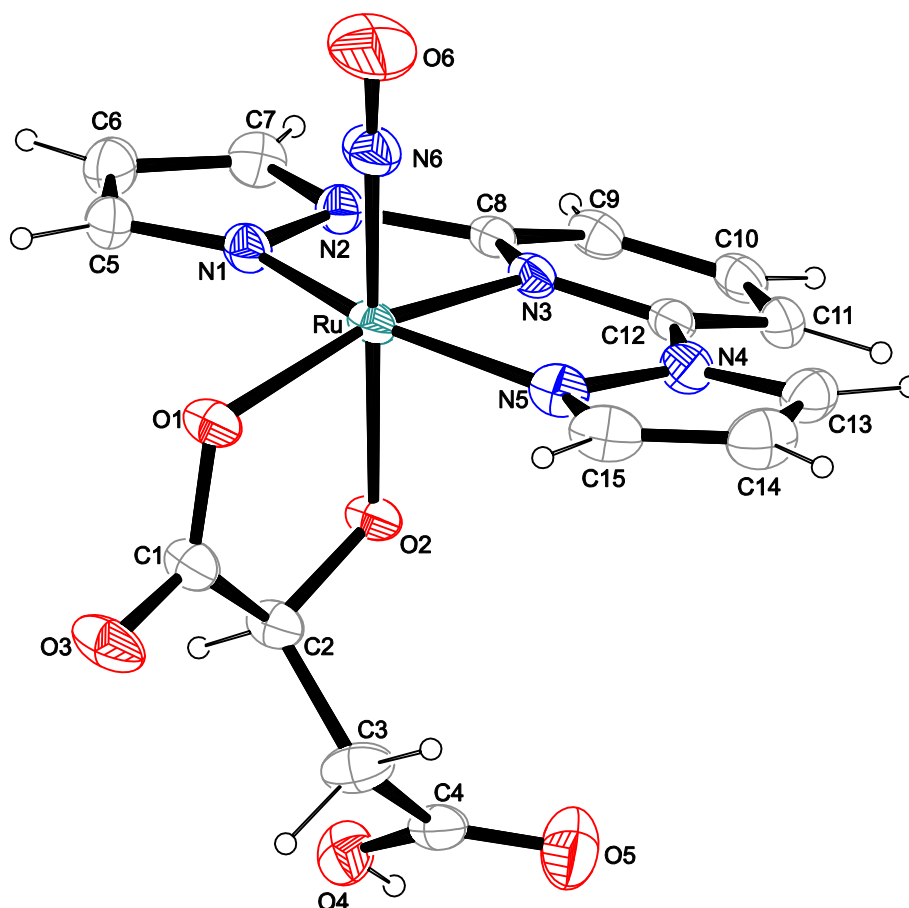


Abbildung 29: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bipyr})(\text{Mal-2})]^+$ in Kristallen von **14**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %. Abstände (Å) und Winkel (°): Ru–O1 2.0574(17), Ru–O2 1.9468(17), Ru–N1 2.072(3), Ru–N3 1.981(2), Ru–N5 2.067(3), Ru–N6 1.757(2), O6–N6 1.134(4), O1–Ru–O2 81.88(7), N1–Ru–N3 79.01(10), N3–Ru–N5 79.62(10), N3–Ru–N6 97.88(10), Ru–N6–O6 173.4(3). Torsionswinkel (°): O1–C1–C2–O2 7.6(4).

2.2.4 Umsetzungen mit weiteren α -Hydroxycarbonsäuren

Es wird ein zehnfacher Überschuss des Liganden eingesetzt und 3.3 Äquivalente Natronlauge zugegeben. Nach der Reaktion werden die Produkte mit Tetraphenylborat gefällt und durch Zentrifugation von der Lösung abgetrennt. Die Aufklärung der Produkte erfolgt in erster Linie ^{13}C -NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch. In Tabelle 17 sind die Verschiebungen der komplexierten denen der freien Liganden gegenübergestellt und die Differenz der Werte berechnet. Alle α -Hydroxycarbonsäuren koordinieren über die Säure- und die benachbarte Alkoxyfunktion an das Ruthenium, es entsteht auch bei mehr als zwei Koordinationsmöglichkeiten kein Isomerenmisch. Auch in den IR-Spektren der erhaltenen Produkte ist jeweils nur eine Bande für die NO-Valenzschwingung zu sehen.

Tabelle 17: ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen in d_6 -DMSO der freien und der komplexierten α -Hydroxycarbonsäuren (in ppm). Der CIS ($\Delta\delta$ in ppm) der Kohlenstoffatome wird gemäß $\delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{freier Ligand}}$ berechnet.

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
δ Glycolsäure	174.35	59.69					
δ Produkt	185.94	70.79					
$\Delta\delta$	11.59	11.10					
δ rac-Milchsäure	176.35	65.80	20.50				
δ Produkt	187.40	77.12	20.99				
$\Delta\delta$	11.05	11.32	0.49				
δ rac-Weinsäure	173.12	72.18	72.18	173.12			
δ Produkt	182.84	83.93	73.56	174.48			
$\Delta\delta$	9.72	11.75	1.18	1.36			
δ rac-Äpfelsäure	174.81	67.22	39.44	172.05			
δ Produkt	184.34	76.12	38.83	173.12			
$\Delta\delta$	9.53	8.90	-0.61	1.07			
δ Xylarsäure	174.09	71.09	72.86	71.09			
δ Produkt	181.73	79.89	73.58	69.88			
$\Delta\delta$	7.64	8.8	0.72	-1.21			
δ D-Chinasäure	175.43	74.64	74.45	69.06	66.54	40.54	37.37
δ Produkt	186.04	87.38	75.87	70.94	67.14	^a	^a
$\Delta\delta$	10.97	12.74	1.42	1.88	0.6		

^a Signale von Lösungsmittelsignalen überlagert.

Weitere α -Hydroxycarbonsäuren, die mit $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bipy})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ erfolgreich umgesetzt werden können, sind die Zuckersäuren D-Gluconsäure, D-Maltobionsäure und D-Galacturonsäure. In den ^{13}C -NMR-Spektren der isolierten Produkte in deuteriertem DMSO ist jeweils nur eine Spezies des koordinierten Liganden zu sehen. D-Maltobionsäure und D-Gluconsäure koordinieren über ihre Säure- und die benachbarte Alkoxyfunktion, die D Galacturonsäure liegt vermutlich wie bei der analogen Reaktion mit $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ in der Furanoseform vor. Da die Ausbeute der Reaktion aber zu gering ist, um die Substanz 2D-NMR-spektroskopisch zu untersuchen, kann keine genauere Aussage über die Struktur des Komplexes getroffen werden. CIS-Werte können für diese Liganden nicht ermittelt werden, da sich die freien Liganden nicht in DMSO lösen, oder sich, wie im Falle der D-Galacturonsäure, zersetzen.

2.3 Umsetzungen mit $[Ru(NO)(bpma)Cl_2]PF_6$

Bis(2-pyridylmethyl)amin ist ein dreizähliger Neutralligand, welcher meridional an Ruthenium koordiniert. Die Synthese von $[Ru(NO)(bpma)Cl_2]PF_6$ erfolgt aus $Ru(NO)Cl_3$ und einer äquimolaren Menge bpma in siedendem Ethanol. Die Struktur der Verbindung wurde bereits von Zangl aufgeklärt.^[59]

2.3.1 Oxalsäure

Wird $[Ru(NO)(bpma)Cl_2]PF_6$ mit einem zehnfachen Überschuss Oxalsäure in Wasser unter Rückfluss umgesetzt, erhält man eine gelbe Lösung, aus der nach wenigen Tagen gelbe Kristalle von $[Ru(NO)(bpma)(ox)]PF_6$ (**15**) erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $Pca2_1$, die asymmetrische Einheit enthält $[Ru(NO)(bpma)(ox)]^+$ mit Hexafluoridophosphat als Gegenanion. Das Ruthenium ist verzerrt oktaedrisch von seinen Liganden umgeben. Da der bpma-Ligand nicht durchgehend aromatisch ist, ist dieser nicht vollständig planar und die Umgebung von N2 ist aus der Ebene in Richtung des Nitrosylliganden gedrückt. Die beiden Fünfringe um dieses Stickstoffatom liegen in der Birefumschlag-Konformation vor. Wie in Abbildung 30 gezeigt, bildet sich von der Aminofunktion des einen Komplexations zu den Carbonylsauerstoffatomen des Oxalato-Ligands des benachbarten Moleküls eine Wasserstoffbrückenbindung aus.

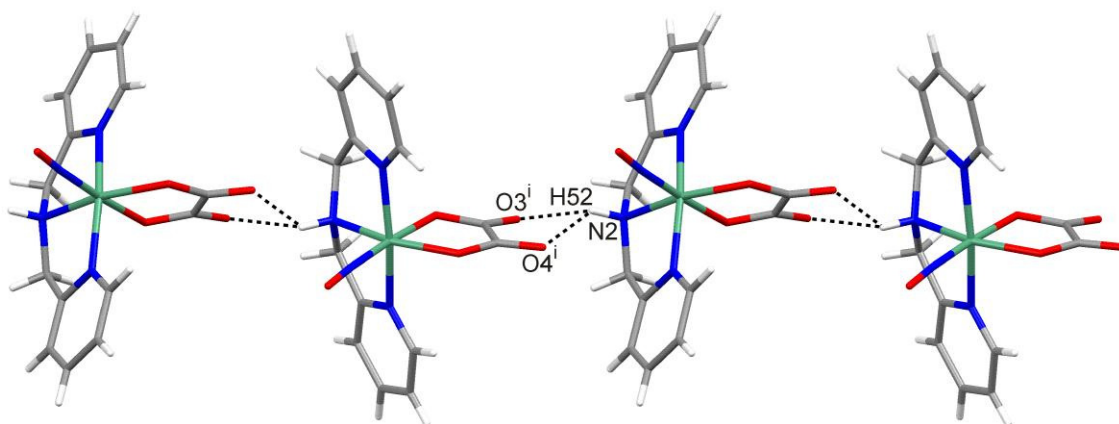


Abbildung 30: MERCURY-Darstellung der klassischen Wasserstoffbrückenbindung in **15** in $[100]$ -Richtung. Bindungslängen und Symmetrieschlüssel siehe Tabelle 18.

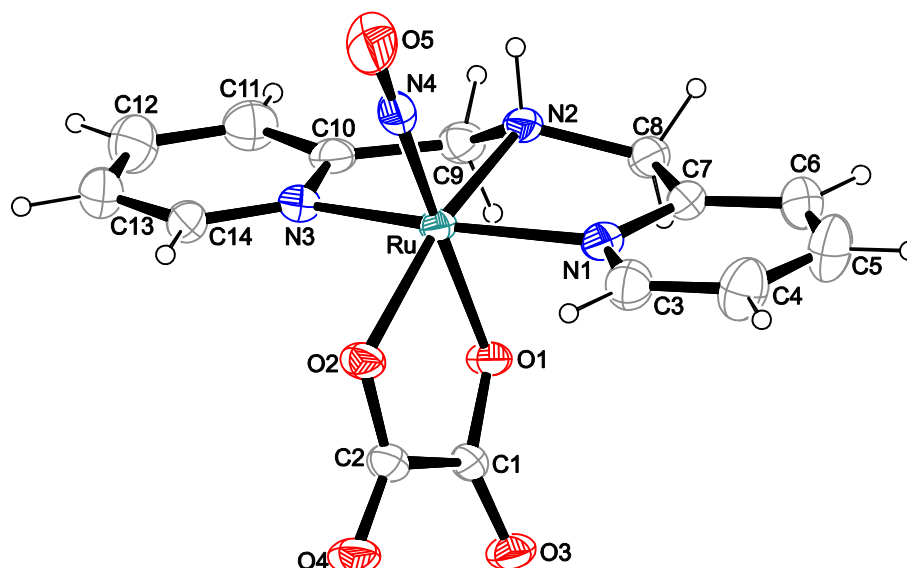


Abbildung 31: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpma})(\text{ox})]^+$ in Kristallen von **15**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Abstände (Å) und Winkel (°): Ru–O1 2.003(2), Ru–O2 2.070(2), Ru–N1 2.067(2), Ru–N2 2.049(2), Ru–N3 2.060(2), Ru–N4 1.745(3), O5–N4 1.142(4), O1–Ru–O2 80.99(7), N1–Ru–N2 83.32(9), N2–Ru–N3 82.79(9), N2–Ru–N4 97.60(10), Ru–N4–O5 176.2(3). Torsionswinkel (°): O1–C1–C2–O2 $-8.6(3)$, N2–C9–C10–N3 $-29.7(3)$, N1–C7–C8–N2 $21.3(3)$. Faltungparameter^[51]: Ru–O1–C1–C2–O2: $Q_2 = 0.1062(22)$ Å, $\phi_2 = 36.5(13)^\circ$ (E_{O1}), Ru–N1–C7–C8–N2: $Q_2 = 0.2895(24)$ Å, $\phi_2 = 324.2(5)^\circ$ (E_{N2}), Ru–N2–C9–C10–N3: $Q_2 = 0.3557(25)$ Å, $\phi_2 = 41.8(4)^\circ$ (E_{N2}).

Tabelle 18: Abstände (Å) und Winkel (°) der klassischen und nicht-klassischen Wasserstoffbrückenbindungen in **15**. Berücksichtigt sind nur Wechselwirkungen, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.2 Å unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage.

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
N2	H2	O3 ⁱ	2.920(3)	0.93	2.34	120.6
N2	H2	O4 ⁱ	2.891(3)	0.93	2.15	136.4
N2	H2	F5 ⁱⁱ	2.980(3)	0.93	2.31	128.2
C5	H5	F2 ⁱⁱⁱ	3.119(5)	0.95	2.36	136.6
C12	H12	F3 ⁱ	3.046(5)	0.95	2.35	129.9
C8	H8A	O3 ⁱ	3.089(4)	0.99	2.42	124.9

Symmetrieschlüssel: ⁱ $-\frac{1}{2} + x, 2 - y, z$; ⁱⁱ $-\frac{1}{2} + x, 1 - y, z$; ⁱⁱⁱ $\frac{1}{2} - x, y, \frac{1}{2} + z$.

2.3.2 Umsetzungen mit α -Hydroxycarbonsäuren

Es wird ein zehnfacher Überschuss des jeweiligen Liganden eingesetzt und 3.3 Äquivalente Natronlauge zugegeben. Nach der Reaktion werden die Komplekkationen mit Tetraphenylborat gefällt, durch Filtration von der Lösung abgetrennt und mit Wasser gewaschen. Die Aufklärung der Produkte erfolgt aufgrund ihrer geringen Kristallisationsneigung in erster Linie ^{13}C -NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch. In Tabelle 19 sind die Verschiebungen der komplexierten Liganden denen der freien gegenübergestellt und die Differenz der Werte berechnet. Alle α -Hydroxycarbonsäuren koordinieren über die Säure- und die benachbarte Alkoxyfunktion an das Ruthenium, es entsteht auch bei mehr als zwei Koordinationsmöglichkeiten kein Isomerenmisch. Auch in den IR-Spektren der erhaltenen Produkte ist jeweils nur eine Bande für die NO-Valenzschwingung zu sehen.

Tabelle 19: ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen der freien und der komplexierten α -Hydroxycarbonsäuren (in ppm) in d_6 -DMSO. Der CIS ($\Delta\delta$ in ppm) der Kohlenstoffatome wird gemäß $\delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{freier Ligand}}$ berechnet.

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
δ Glycolsäure	174.4	59.7					
δ Produkt	181.5	71.8					
$\Delta\delta$	7.1	12.1					
δ rac-Milchsäure	176.4	65.8	20.5				
δ Produkt	183.1	76.8	21.9				
$\Delta\delta$	6.7	11.0	1.4				
δ L-Weinsäure	173.1	72.2	72.2	173.1			
δ Produkt	180.1	83.0	72.6	173.6			
$\Delta\delta$	7.0	10.8	0.4	0.5			
δ rac-Äpfelsäure	174.8	67.2	39.4	172.1			
δ Produkt	181.6	77.8	41.0	171.5			
$\Delta\delta$	6.8	10.6	1.6	-0.6			
δ D-Chinasäure	175.4	74.6	74.5	69.1	66.5	40.5	37.37
δ Produkt	184.5	84.9	75.2	68.6	66.3	42.9	^a
$\Delta\delta$	9.1	10.3	0.7	-0.5	-0.2	2.4	
δ R(-)-Citramalsäure	176.3	71.6	44.5	171.7	26.2		
δ Produkt	183.5	82.1	46.4	170.7	26.7		
$\Delta\delta$	7.2	10.5	1.9	-1.0	0.5		

^a Signal von Lösungsmittelsignal überlagert.

Alle Reaktionen werden mit dem Ziel einkerniger Komplexe durchgeführt mit Ausnahme der Xylarsäure. Diese wurde sowohl im Überschuss, als auch in halbmo­larer Menge eingesetzt. Die ^{13}C -NMR-Spektren der beiden Umsetzungen und des freien Liganden sind in Abbildung 33 dargestellt. Aus der Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpma})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ mit Xylarsäure im Mol­verhältnis 1 : 10 erhält man ein ^{13}C -NMR-Spektrum, in dem für den komplexierten Liganden fünf Signale zu sehen sind. Vergleicht man dieses mit dem ^{13}C -NMR-Spektrum des freien Liganden, ist zu erkennen, dass die Symmetrie der Zuckersäure durch die Koordination aufgehoben ist und eine der Säurefunktionen und die benachbarte Alkoxyfunktion einen CIS ins Tieffeld erfahren. Wird Xylarsäure dagegen mit einem Überschuss $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpma})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ umgesetzt, erhält man ein ^{13}C -NMR-Spektrum, in dem die Symmetrie der Xylarsäure erhalten bleibt, die Signale von C1/C5 und C2/C4 aber eine starke Verschiebung erfahren. Daraus lässt sich folgern, dass ein symmetrisches Produkt entstanden ist. Es ist von der Bildung eines Zweikernkomplexes auszugehen, bei dem ein $\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpma})$ -Fragment über die 1,2-Positionen und ein weiteres über 4,5-Positionen komplexiert. Die möglichen Bindungsstellen sind in Abbildung 32 dargestellt.

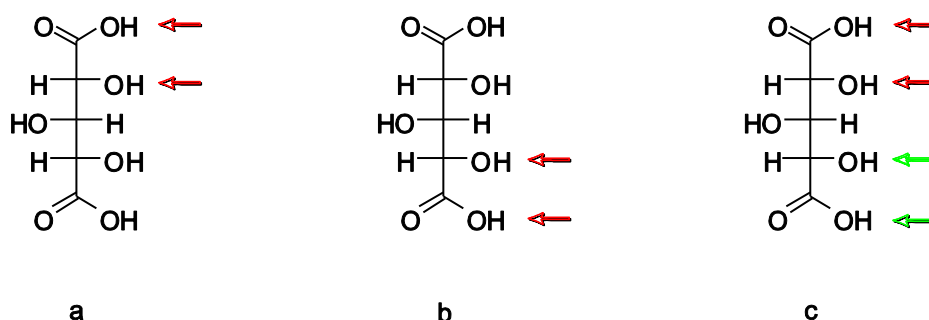


Abbildung 32: Bindungsmuster an der Xylarsäure (Darstellung in der Fischerprojektion). Die möglichen Koordinationsstellen der einkernigen Komplexe (a und b) und des zweikernigen (c) sind mit Pfeilen gekennzeichnet. Nummerierung siehe Abbildung 5.

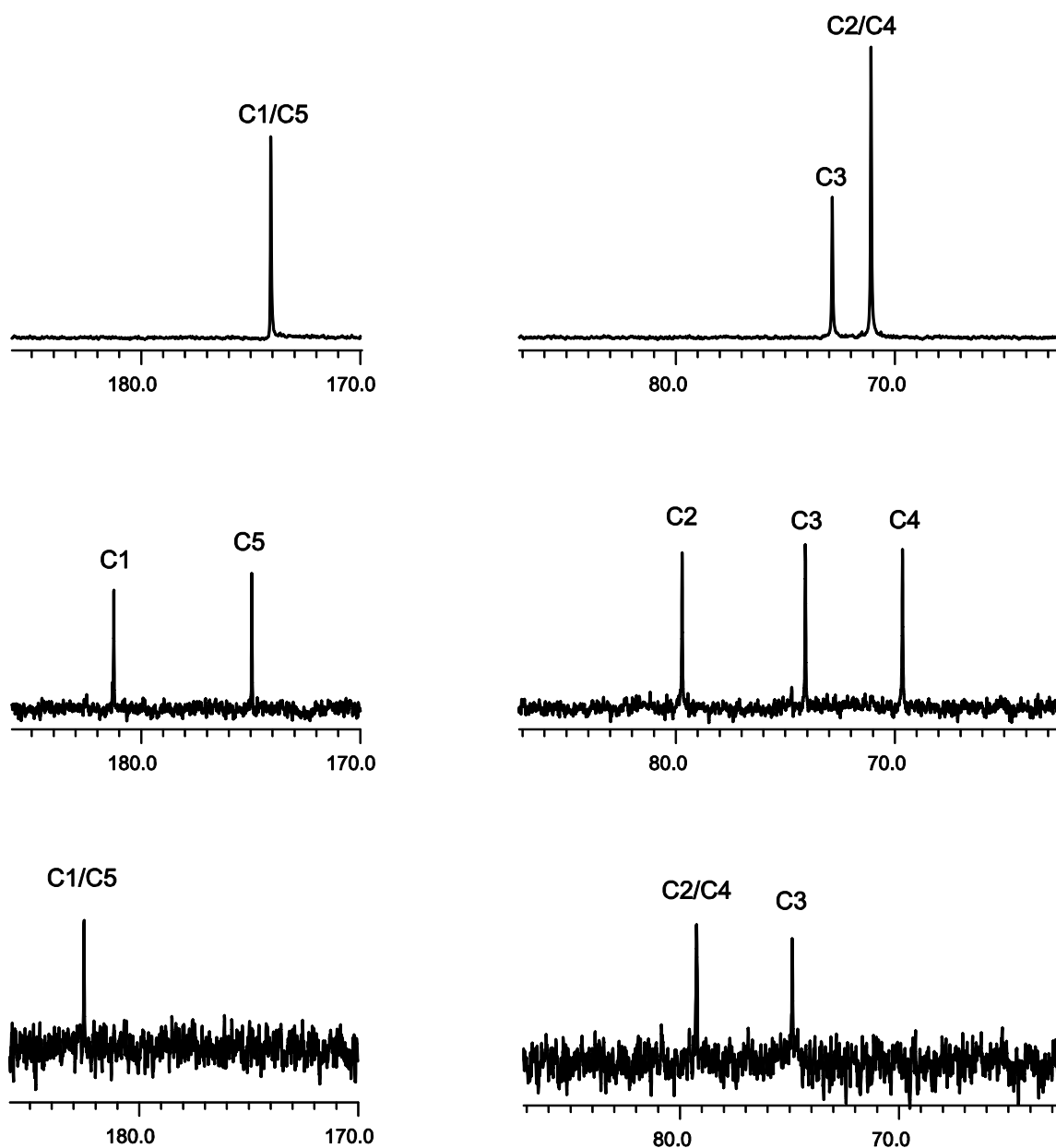


Abbildung 33: Ausschnitte aus den ^{13}C -NMR-Spektren von freier Xylarsäure (oben) und den Umsetzungen mit $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpma})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ im Verhältnis 10 : 1 (Mitte) und 1 : 2 (unten) in d_6 -DMSO.

Weitere α -Hydroxycarbonsäuren, die mit $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpma})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ erfolgreich umgesetzt werden können, sind die Zuckersäuren D-Lactobionsäure, D-Gluconsäure und D-Galacturonsäure. In den ^{13}C -NMR-Spektren der isolierten Produkte in deuteriertem DMSO ist jeweils nur eine Spezies des koordinierten Liganden zu sehen. D-Lactobionsäure und D-Gluconsäure koordinieren über ihre Säure- und die benachbarte Hydroxyfunktion, die D-Galacturonsäure liegt vermutlich wie bei der analogen Reaktion mit $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ in der Furanoseform vor. Da die Ausbeute der Reaktion aber zu gering ist, um die Substanz 2D-NMR-spektroskopisch zu untersuchen, kann keine genauere Aussage über die Struktur des Komplexes getroffen werden. CIS-Werte können für diese Liganden nicht ermittelt

werden, da sich die freien Liganden nicht in DMSO lösen, oder sich, wie im Falle der D-Galacturonsäure, zersetzen.

2.4 2,6-Bispyrrolidinylpyridin

Die Synthese des Liganden 2,6-Bispyrrolidinylpyridin erfolgt durch eine nukleophile Substitution an 2,6-Bisbrommethylpyridin durch zwei Äquivalente Pyrrolidin in Tetrahydrofuran. Dieser Ligand wurde bisher ausschließlich mit Kupfer umgesetzt, Reaktionen mit anderen Metallen sind unbekannt.^[60] Die Synthese von [Ru(NO)(bpp)Cl₂]PF₆ (**16**) erfolgt aus Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat und einer äquimolaren Menge des Liganden in einem Ethanol/Wasser-Gemisch. Aus DMSO kristallisiert die Verbindung nach wenigen Tagen in Form brauner Stäbchen aus. **16** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe P2₁, die asymmetrische Einheit enthält zwei Einheiten [Ru(NO)(bpp)Cl₂]⁺ und zwei Gegenanionen Hexafluoridophosphat. Die Ebene des Pyridinringes ist bezüglich der Ebene, die von den vier Stickstoffatomen aufgespannt wird, deutlich verkippt. So betragen die Torsionswinkel N1–C5–C6–N2 und N2–C10–C11–N3 an Ru1 im Mittel –25°, die entsprechenden an Ru2 circa +25°. Die Chelat-Fünfringe weisen alle eine Briefumschlag-Konformation auf, ebenso die Pyrrolidinylringe der Liganden, mit Ausnahme des Ringes an N1, welcher in der Twist-Konformation vorliegt.

Tabelle 20: Abstände (Å) und Winkel (°) der nicht-klassischen Wasserstoffbrückenbindungen in **16**. Berücksichtigt sind nur Wechselwirkungen, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.2 Å unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage.

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
C11	H11A	F9	3.308(5)	0.99	2.46	142.0
C28	H28A	F12 ⁱ	3.258(5)	0.99	2.42	142.0
C1	H1B	Cl2	3.317(4)	0.99	2.67	123.6
C4	H4A	Cl1	3.156(4)	0.99	2.50	123.5
C15	H15A	Cl2	3.099(4)	0.99	2.74	102.1
C30	H30B	Cl3	3.074(4)	0.99	2.72	101.5

Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 – x, ½ + y, 1 – z.

Wird der Komplex mit zweizähligen Liganden aus der Gruppe der α -Hydroxycarbonsäuren analog zu den Synthesewegen der vorhergehenden Kapitel umgesetzt, so führte dies zunächst nicht zum Erfolg. Erst die Erhöhung der Reaktionstemperatur führt zu einer Substitution der Chloridoliganden durch die Chelatliganden.

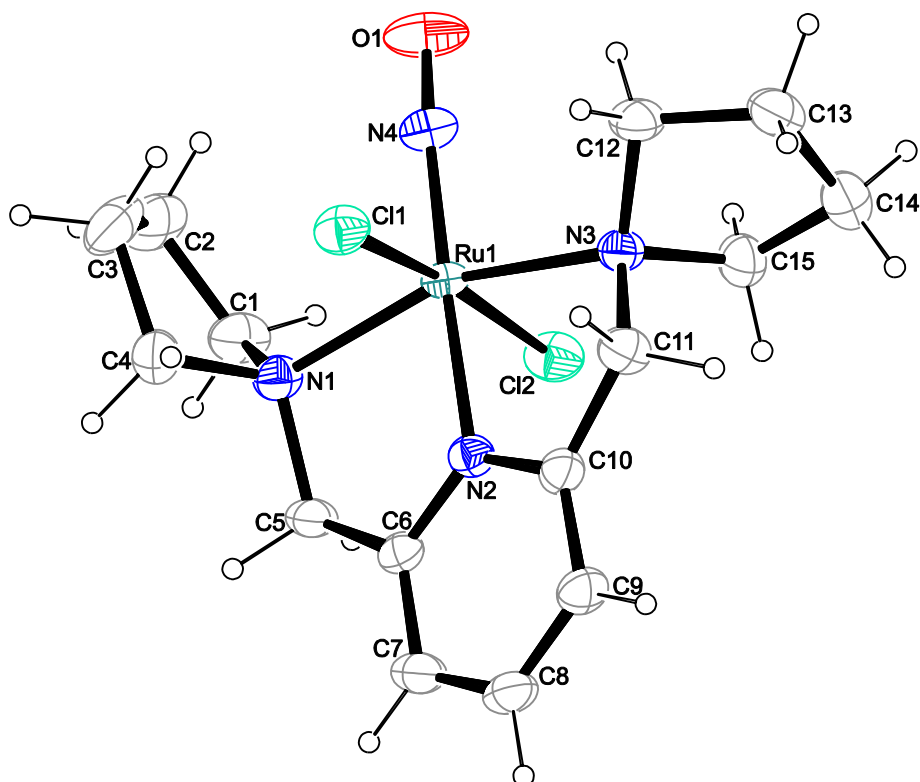


Abbildung 34: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpp})\text{Cl}_2]^+$ in Kristallen von **16**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Dargestellt ist nur eines der beiden Komplexkationen der asymmetrischen Einheit. Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$): Ru1–Cl1 2.3745(10), Ru1–Cl2 2.3776(10), Ru1–N1 2.187(3), Ru1–N2 2.021(3), Ru1–N3 2.153(3), Ru1–N4 1.754(3), O1–N4 1.141(4), Cl1–Ru1–Cl2 172.52(3), N1–Ru1–N2 79.72(11), N2–Ru1–N3 79.85(11), Ru1–N4–O1 173.6(3). Torsionswinkel ($^\circ$): N1–C5–C6–N2 $-23.8(5)$, N2–C10–C11–N3 $-26.6(4)$. Faltungsparemeter^[51]: Ru1–N1–C5–C6–N2: $Q_2 = 0.3324(30)$ Å, $\phi_2 = 35.4(6)^\circ$ (E_{N_2}), Ru1–N2–C10–C11–N3: $Q_2 = 0.3462(31)$ Å, $\phi_2 = 141.1(6)^\circ$ (E_{N_3}), N1–C1–C2–C3–C4 $Q_2 = 0.4412(41)$ Å, $\phi_2 = 165.4(6)^\circ$ ($C^4_{T_{N1}}$), N3–C12–C13–C14–C15 $Q_2 = 0.4148(38)$ Å, $\phi_2 = 5.4(6)^\circ$ (N^3E).

Ru2–Cl3 2.3709(9), Ru2–Cl4 2.3832(9), Ru2–N5 2.146(3), Ru2–N6 2.014(3), Ru2–N7 2.162(3), Ru2–N8 1.752(3), O2–N8 1.144(4), Cl3–Ru2–Cl4 171.79(3), N5–Ru2–N6 80.48(10), N6–Ru2–N7 79.76(10), Ru2–N8–O2 175.5(3). Torsionswinkel ($^\circ$): N5–C20–C21–N6 26.9(4), N6–C25–C26–N7 23.8(4). Faltungsparemeter^[51]: Ru2–N5–C20–C21–N6: $Q_2 = 0.3334(29)$ Å, $\phi_2 = 221.2(5)^\circ$ (E_{N_5}), Ru2–N6–C25–C26–N7: $Q_2 = 0.3335(28)$ Å, $\phi_2 = 324.3(5)^\circ$ (E_{N_7}), N5–C16–C17–C18–C19 $Q_2 = 0.4075(35)$ Å, $\phi_2 = 185.1(6)^\circ$ (E_{N_5}), N7–C27–C28–C29–C30 $Q_2 = 0.4138(38)$ Å, $\phi_2 = 183.6(6)^\circ$ (E_{N_7}).

2.4.1 Oxalat

Wird $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpp})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ mit einem zehnfachen Überschuss Oxalsäure umgesetzt, fallen nach einem Tag aus der abgekühlten Reaktionslösung Kristalle von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpp})(\text{ox})]\text{PF}_6$ (**17**) aus. **17** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$, die asymmetrische Einheit enthält zwei Moleküle $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpp})(\text{ox})]^+$ und zwei Gegenionen Hexafluoridophosphat. Die Ebene des Pyridinringes ist bezüglich der Ebene, die von den vier Stickstoffatomen aufgespannt wird, deutlich verkippt. So betragen die Torsionswinkel N1–C7–C8–N2 und N2–C12–C13–N3 an Ru1 circa 26° , die entsprechenden an Ru2 im Mittel 25° . Die Chelat-Fünfringe des Stickstoffliganden weisen alle eine Briefumschlag-Konformation auf, ebenso die Pyrrolidinylringe der Liganden, mit Ausnahme des Ringes an N1, welcher in der Twist-Konformation vorliegt.

Tabelle 21: Abstände (Å) und Winkel ($^\circ$) der nicht-klassischen Wasserstoffbrückenbindungen in **17**. Berücksichtigt sind nur Wechselwirkungen, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.2 \AA unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage.

D	H	A	D \cdots A	D–H	H \cdots A	D–H \cdots A
C5	H5A	F3 ⁱ	3.371(6)	0.99	2.45	154.6
C7	H7B	F2 ⁱ	3.282(5)	0.99	2.43	144.2
C13	H13A	O8 ⁱⁱ	3.276(7)	0.99	2.33	160.6
C24	H24B	O4 ⁱⁱⁱ	2.848(7)	0.99	2.28	115.4
C26	H26	O8 ^{iv}	3.181(6)	0.95	2.42	137.1

Symmetrieschlüssel: ⁱ $1 - x, 1 - y, -z$; ⁱⁱ $1 + x, y, z$ ⁱⁱⁱ $x, -1 + y, z$ ^{iv} $-x, 1 - y, 1 - z$.

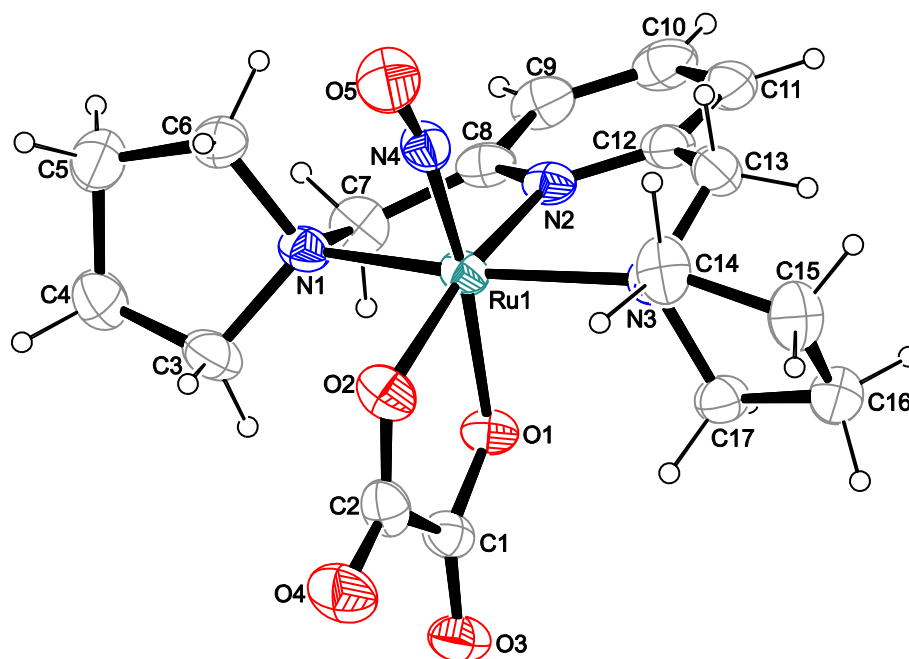


Abbildung 35: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpp})(\text{ox})]^+$ in Kristallen von **17**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 50 %. Dargestellt ist nur eines der beiden Komplexkationen der asymmetrischen Einheit. Abstände (Å) und Winkel ($^{\circ}$): Ru1–O1 1.990(3), Ru1–O2 2.038(3), Ru1–N1 2.147(4), Ru1–N2 1.979(4), Ru1–N3–2.144(4), Ru1–N4 1.747(4), O5–N4 1.151(6), O1–Ru1–O2 81.24(13), N1–Ru1–N2 82.05(14), N2–Ru1–N3 81.43(14), Ru1–N4–O5 167.1(4). Torsionswinkel ($^{\circ}$): O1–C1–C2–O2 $-1.2(6)$, N1–C7–C8–N2 24.2(6), N2–C12–C13–N3 27.2(6). Faltungsparemeter^[51]: N1–C3–C4–C5–C6: $Q_2 = 0.4244(54)$ Å, $\phi_2 = 190.5(8)^{\circ}$ ($^{\text{N1}}\text{T}_{\text{C3}}$), N3–C14–C15–C16–C17: $Q_2 = 0.3923(49)$ Å, $\phi_2 = 173.9(8)^{\circ}$ (E_{N3}), Ru1–N1–C7–C8–N2: $Q_2 = 0.2951(42)$ Å, $\phi_2 = 221.0(8)^{\circ}$ (E_{N1}), Ru1–N2–C12–C13–N3: $Q_2 = 0.3493(39)$ Å, $\phi_2 = 321.0(7)^{\circ}$ (E_{N3}).

Ru2–O6 1.984(3), Ru2–O7 2.056(3), Ru2–N5 2.144(4), Ru2–N6 1.976(3), Ru2–N7 2.157(4), Ru2–N8 1.747(4), O10–N8 1.154(6), O6–Ru2–O7 81.42(11), N5–Ru2–N6 81.36(15), N6–Ru2–N7–81.77(16), Ru2–N8–O10 172.2(4). Torsionswinkel ($^{\circ}$): O6–C18–C19–O7 $-5.0(7)$, N5–C24–C25–N6 31.1(5), N6–C29–C30–N7 29.3(6). Faltungsparemeter^[51]: N5–C20–C21–C22–C23 $Q_2 = 0.4236(57)$ Å, $\phi_2 = 354.4(9)^{\circ}$ (E_{N5}), N7–C31–C32–C33–C34 $Q_2 = 0.4079(78)$ Å, $\phi_2 = 347.8(15)^{\circ}$ ($^{\text{C34}}\text{E}_{\text{N7}}$), Ru2–N5–C24–C25–N6 $Q_2 = 0.3560(44)$ Å, $\phi_2 = 225.1(7)^{\circ}$ ($^{\text{N5}}\text{E}_{\text{C24}}$), Ru2–N6–C29–C30–N7 $Q_2 = 0.3221(50)$ Å, $\phi_2 = 313.3(9)^{\circ}$ ($^{\text{C30}}\text{E}_{\text{N7}}$).

2.4.2 α -Hydroxycarbonsäuren

Weitere Umsetzungen des $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpp})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ mit α -Hydroxycarbonsäuren führen nur im Falle der Glycolsäure zum Erfolg, mit anderen Liganden erhält man nicht interpretierbare ^{13}C -NMR-Spektren.

Die Umsetzung erfolgt mit stöchiometrischen Mengen des Liganden und zwei Äquivalenten Base unter Refluxbedingungen. Das Produkt wird mit Tetraphenylborat gefällt und NMR-spektroskopisch untersucht. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sieht man für die Glycolsäure nur zwei Signale, es liegt also kein Isomerengemisch vor. Dabei erfährt die Carboxylatgruppe einen CIS von 10.4 ppm, die Hydroxygruppe ist um 13.2 ppm ins Tieffeld verschoben.

2.4 Umsetzungen mit $Ru(NO)(bpy)Cl_3$

Die Synthese von $[Ru(NO)(bpy)Cl_3]$ erfolgt aus Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat und 2,2'-Bipyridin in einem Ethanol/Wasser-Gemisch bei 100 °C. Nach dem Einengen des Reaktionsgemisches in vacuo kann der ausfallende Feststoff abfiltriert werden. Die Kristallstruktur und die spektroskopischen Eigenschaften des Produkts sind bereits literaturbekannt, auch sind mehrere Synthesewege beschrieben.^[61, 62] Jedoch werden auf dem in dieser Arbeit gewählten Weg leichter zugängliche Reagenzien verwendet.

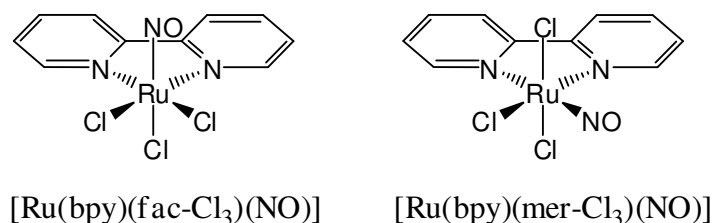


Abbildung 36: Isomere der Eduktverbindung $[Ru(NO)(bpy)Cl_3]$.

Die Verbindung wird ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht, dabei ist zu erkennen, dass in Lösung zwei Isomere des Komplexes vorliegen, eines in dem die drei Chloridoliganden facial angeordnet sind, und eines mit meridionaler Anordnung der Chloridoliganden.

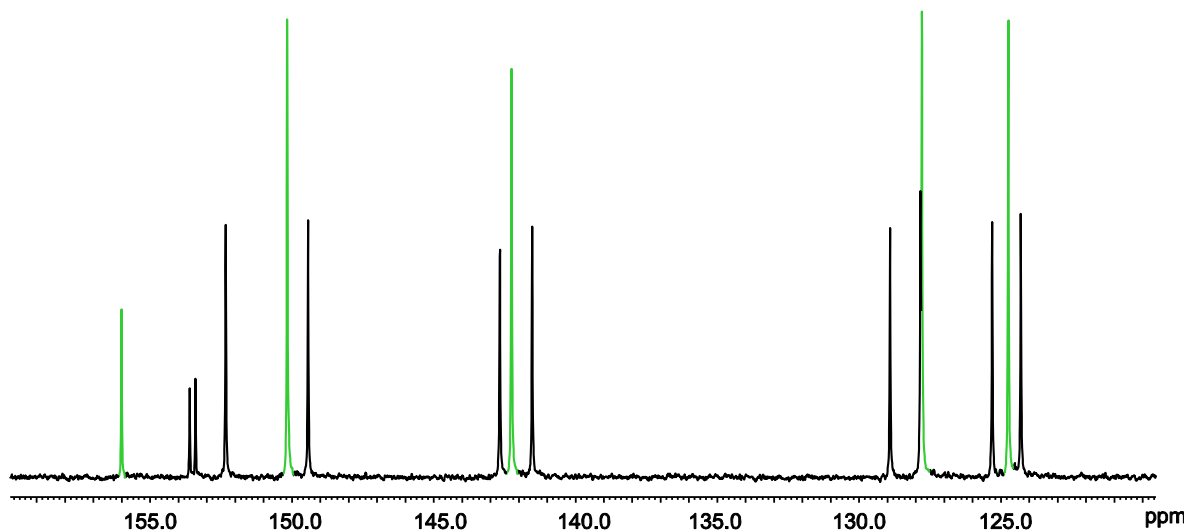


Abbildung 37: ^{13}C -NMR-Spektrum von $mer(Cl)-[Ru(NO)(bpy)Cl_3]$ (schwarz) und $fac(Cl)-[Ru(NO)(bpy)Cl_3]$ (grün).

Bei den Umsetzungen von $[Ru(NO)(bpy)Cl_3]$ mit Sauerstoff-Chelatliganden ist es aufgrund der Neutralität der erhaltenen Komplexe schwierig, diese in reiner Form zu erhalten, da die Produkte nicht aus der Reaktionslösung gefällt werden können. Mit Ausnahme weniger

Produkte, die in Wasser nicht löslich sind und aus der Reaktionslösung ausfallen, ist eine Isolierung der Verbindungen unmöglich. Dies führt sowohl bei der Charakterisierung der Komplexe, als auch bei ihrer Kristallisation zu Problemen. So sind in den aufgenommenen ^{13}C -NMR-Spektren die Produktsignale von sehr geringer Intensität, wohingegen noch sehr große, von nicht abreagierten Liganden stammende Signale zu sehen sind. Bei äquimolarer Ligandenzugabe findet aber kaum noch Umsetzung statt.

2.4.1 Oxalsäure

Bei der Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpy})\text{Cl}_3]$ mit einem zehnfachen Überschuss Oxalsäure in Wasser erhält man nach zwei Stunden eine orange Lösung, aus der nach wenigen Tagen orange Kristalle von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpy})(\text{ox})(\text{oxH})]$ (**18**) erhalten werden.

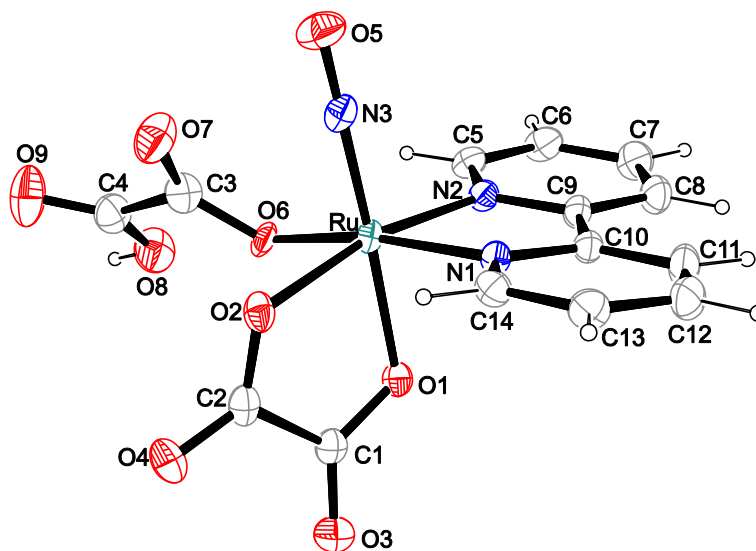


Abbildung 38: ORTEP-Darstellung der Komplexverbindung $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpy})(\text{ox})(\text{oxH})]$ in Kristallen von **18**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): Ru–O1 2.021(2), Ru–O2 2.039(3), Ru–O6 2.128(3), Ru–N1 2.048(3), Ru–N2 2.062(3), Ru–N3 1.742(4), O5–N3 1.152(4), O1–Ru–O2 80.30(11), O6–Ru–N3 96.42(12), N1–Ru–N2 79.68(11), Ru–N3–O5 177.2(3). Torsionswinkel ($^\circ$): O1–C1–C2–O2 $-9.2(5)$. Faltungsparameter^[51]: Ru–O1–C1–C2–O2: $Q_2 = 0.1663(29) \text{ \AA}$, $\phi_2 = 156.4(13)^\circ$ ($^{O^2T_{\text{Ru}}}$).

Diese kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, die asymmetrische Einheit enthält $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpy})(\text{ox})(\text{oxH})]$. Dabei koordiniert ein Oxalato-Ligand zweizählig und ein zweiter einzählig an das Zentralmetall (siehe Abbildung 38). Das monodentat koordinierende Molekül ist einfach protoniert und koordiniert cis zum Nitrosylligand. Die Verdrängung des dritten Chloridoliganden ist durch den großen Überschuss an eingesetzter Oxalsäure zu erklären. Um diesen Ligandenaustausch zu verhindern, wird der Reaktionslösung

Kaliumchlorid beigefügt, allerdings findet im Folgenden keine Umsetzung zu dem gewünschten Komplex [Ru(NO)(bpy)(ox)Cl] statt, sondern man erhält ausschließlich das eingesetzte Edukt. Das ^{13}C -NMR-Spektrum der in deuteriertem DMSO gelösten Kristalle ist nicht aussagekräftig, da mehrere Signale im Bereich der Oxalsäure zu sehen sind, welche sich keiner Komplexspezies zuordnen lassen.

Tabelle 22: Abstände (Å) und Winkel ($^{\circ}$) der klassischen und nicht-klassischen Wasserstoffbrückenbindungen in **18**. Berücksichtigt sind nur Wechselwirkungen, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.2 \AA unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
O8	H88	O3 ⁱ	2.807(5)	0.84	1.98	170.3
C5	H5	O9 ⁱⁱ	3.161(5)	0.95	2.38	139.2
C8	H8	O4 ⁱⁱⁱ	3.341(6)	0.95	2.44	157.8
C11	H11	O4 ⁱⁱⁱ	3.283(6)	0.95	2.38	159.0
C12	H12	O1 ^{iv}	3.202(5)	0.95	2.42	140.0
C14	H14	O2 ^v	3.227(5)	0.95	2.35	152.7

Symmetrieschlüssel: ⁱ $2 - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; ⁱⁱ $2 - x, -y, 1 - z$; ⁱⁱⁱ $-1 + x, y, z$; ^{iv} $1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; ^v $2 - x, 1 - y, 1 - z$.

Durch eine klassische Wasserstoffbrückenbindung von O8 zu O5 des nächsten Moleküls entsteht, wie in Abbildung 39 dargestellt, eine unendliche Zickzack-Kette. Die Nitrosylliganden zweier benachbarter Moleküle weisen in entgegengesetzte Richtungen.

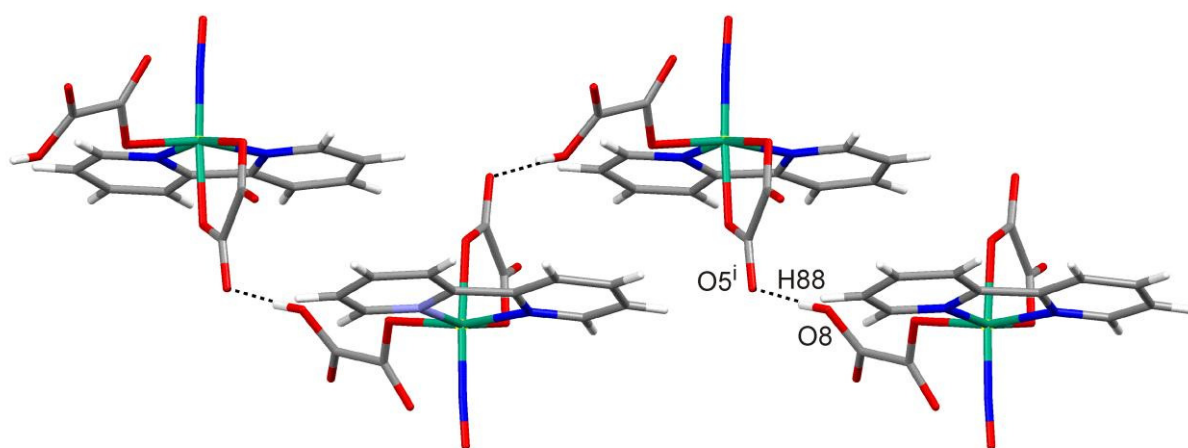


Abbildung 39: MERCURY-Darstellung der klassischen Wasserstoffbrückenbindung in **18**. Bindungslängen und -winkel, sowie Symmetrieschlüssel siehe Tabelle 22.

2.4.2 Umsetzung mit Xylarsäure

Bei der Reaktion von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpy})\text{Cl}_3]$ mit Xylarsäure und Natronlauge im Molverhältnis 1 : 1 : 3 entsteht nicht der zu erwartende Komplex, in dem die Xylarsäure dreizählig an das Ruthenium koordiniert, sondern Kristalle von $[\{\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpy})\}_2(\text{Xyl}1,5\text{A}1,2;4,5\text{H}_2)] \cdot 0,85 \text{H}_2\text{O}$ (**19**), ein Zweikernkomplex, in dem der Ligand von zwei $\text{Ru}(\text{bpy})$ -Einheiten komplexiert wird.

Tabelle 23: Abstände (Å) und Winkel (°) der klassischen und nicht-klassischen Wasserstoffbrückenbindungen in **19**. Berücksichtigt sind nur Wechselwirkungen, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0,2 Å unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
O4	H84	O5	2.889(10)	0.84	2.54	106.5
C2	H2	O3 ⁱ	3.210(11)	1.00	2.36	142.8
C3	H3	O3	2.891(12)	1.00	2.48	104
C3	H3	O7	2.862(13)	1.00	2.49	101.2
C8	H8	O5 ⁱⁱ	3.387(12)	0.95	2.53	150.0
C9	H9	O3 ⁱⁱⁱ	3.278(14)	0.95	2.34	168.8
C12	H12	O3 ⁱⁱⁱ	3.196(14)	0.95	2.25	174.5
C14	H14	O6 ^{iv}	3.372(13)	0.95	2.50	152.4
C22	H22	O7 ^{iv}	3.068(17)	0.95	2.34	132.9

Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x, -y, 1-z$; ⁱⁱ $1-x, -y, 1-z$; ⁱⁱⁱ $1+x, y, z$; ^{iv} $x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$.

19 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, die asymmetrische Einheit enthält neben dem Komplex ein fehlgeordnetes, teilbesteztes Wassermolekül, dessen Protonen nicht gefundene werden können. Es liegt 1,2- und 4,5-Koordination vor. Beide Metallzentren sind verzerrt oktaedrisch umgeben. Die nicht-substituierten Chloridoliganden nehmen die Position cis zum NO ein. Die beiden Nitrosylliganden weisen in entgegengesetzte Richtungen, ebenso die beiden Chloridoliganden. Die beiden Zentren unterscheiden sich deutlich in ihrer Geometrie. So ist der Ru-N-O-Winkel an Ru1 um beinahe 10° kleiner als an Ru2, welcher nahezu linear ist. Des Weiteren ist der Torsionswinkel an Ru1 wesentlich größer als an Ru2. Dies führt dazu, dass an Ru1 eine Birefumschlag-, am Ru2 jedoch eine Twist-Konformation vorliegt.

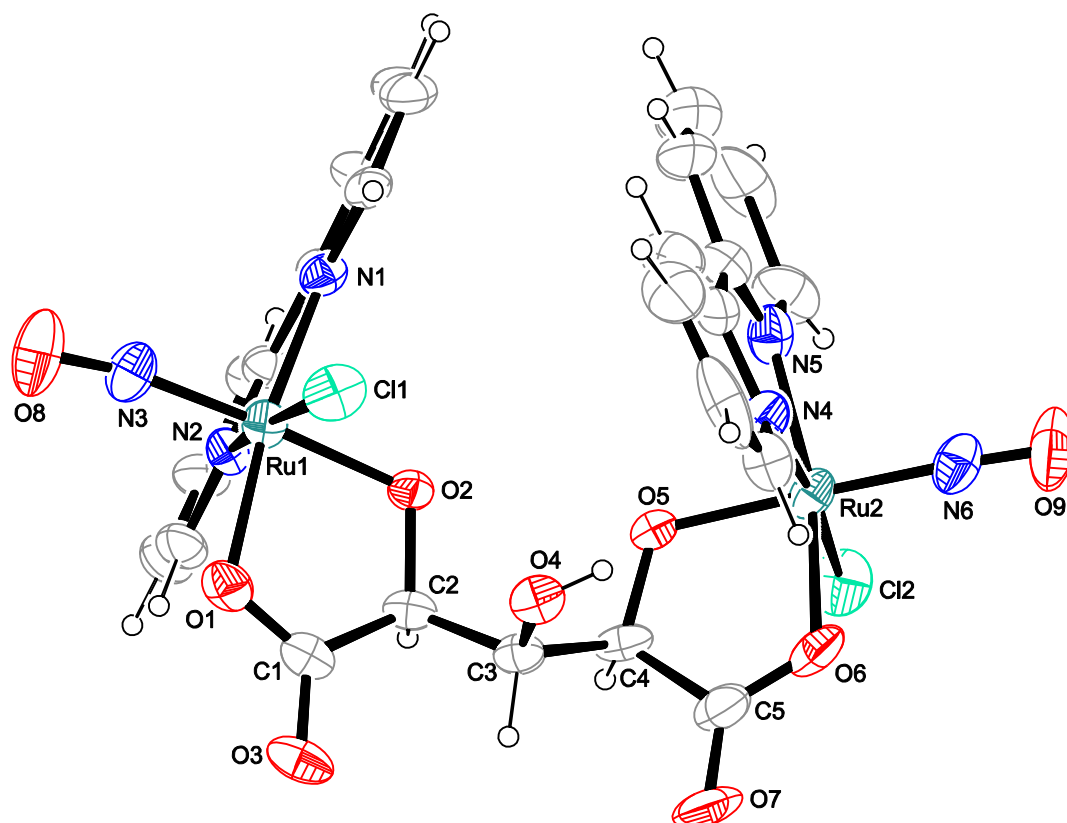


Abbildung 40: ORTEP-Darstellung der Komplexverbindung $[\{\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpy})\}_2\text{Xyl}1,5\text{A}1,2;4,5\text{H}_2]$ in Kristallen von **19**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 30 %. Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–Cl1 2.389(3), Ru1–O1 2.029(7), Ru1–O2 1.941(6), Ru1–N1 2.064(8), Ru1–N2 2.057(8), Ru1–N3 1.747(8), O8–N3 1.175(13), Ru2–Cl2 2.372(3), Ru2–O5 1.923(7), Ru2–O6 2.033(8), Ru2–N4 2.041(8), Ru2–N5 2.055(11), Ru2–N6 1.757(9), O9–N6 1.132(12), Cl1–Ru1–N3 91.7(3), O1–Ru1–O2 83.0(3), N1–Ru1–N2 79.8(3), Cl2–Ru2–N6 92.4(3), O5–Ru2–O6 82.0(3), N4–Ru2–N5 79.1(4), Ru1–N3–O8 170.3(10), Ru2–N6–O9 177.0(10). Torsionswinkel (°): O1–C1–C2–O2 12.4(12), O5–C4–C5–O6 –2.7(12). Faltungsparemeter^[51]: Ru1–O1–C1–C2–O2: $Q_2 = 0.1352(80)$ Å, $\phi_2 = 315(3)^\circ$ (^{O2}E), Ru2–O5–C4–C5–O6: $Q_2 = 0.1368(74)$ Å, $\phi_2 = 10(5)^\circ$ (^{Ru2}T_{O5}).

2.4.3 Umsetzungen mit weiteren α -Hydroxycarbonsäuren

Wird $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpy})\text{Cl}_3]$ mit einem Überschuss Glycolsäure ohne Basenzugabe umgesetzt, sind im ^{13}C -NMR-Spektrum neben den Signalen der freien, vier Signale der komplexierten Glycolsäure zu sehen. Diese sind deutlich ins Tieffeld verschoben. Die Signale des Hilfsliganden zeigen eine deutliche Aufspaltung, so dass von der Bildung eines Isomerengemisches ausgegangen werden kann.

Bei der Reaktion von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpy})\text{Cl}_3]$ mit *rac*-Milchsäure und einer stöchiometrischen Menge Natronlauge erhält man ein ähnliches ^{13}C -NMR-Spektrum, in dem für den komplexierten Liganden sechs Signale zu sehen sind, so dass von zwei Produktisomeren ausgegangen werden kann.

Bei der analogen Umsetzung mit rac-Äpfelsäure wird dagegen ein ^{13}C -NMR-Spektrum erhalten, in dem nur eine Produktspezies zu sehen ist. Dabei sind die Signale von C1 und C2 deutlich ins Tieffeld verschoben.

Aus der Reaktion mit D-Chinasäure erhält man ein ^{13}C -NMR-Spektrum mit schlechtem Signal/Rausch-Verhältnis. Es ist jedoch zu erkennen, dass neue, tieffeldverschobene Signale erscheinen, welche auf eine Koordination des Liganden hinweisen.

Tabelle 24: ^{13}C -NMR-chemische Verschiebungen in DMSO-d_6 der freien und der komplexierten α -Hydroxycarbonsäuren (in ppm) DMSO-d_6 . Der CIS ($\Delta\delta$ in ppm) der Kohlenstoffatome wird gemäß $\delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{freier Ligand}}$ berechnet.

	C1	C2
δ Glycolsäure	176.6	59.7
δ Produkt	187.2/186.9	71.3/71.0
$\Delta\delta$	10.6/10.3	11.6/11.3
δ rac-Milchsäure	176.4	65.8
δ Produkt	184.3/183.8	77.6/77.1
$\Delta\delta$	7.9/7.4	11.8/11.3
δ rac-Äpfelsäure	176.9	67.2
δ Produkt	185.9	78.0
$\Delta\delta$	9.0	10.8

2.4.4 Umsetzungen mit Polyolen

Die Umsetzungen von Zuckeralkoholen mit $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpy})\text{Cl}_3]$ finden im Wässrigen mit Natronlauge als Base oder im Methanolischen mit Triethylamin als Base statt. Die Liganden werden dabei sowohl stöchiometrisch, als auch in bis zu zehnfachem Überschuss eingesetzt. Die Qualität der erhaltenen ^{13}C -NMR-Spektren ist unabhängig von den Reaktionsbedingungen so schlecht, so dass die neuerscheinenden Signale nicht zuverlässig zugeordnet werden können. Besprochen werden hier ausschließlich Umsetzungen, bei denen im relevanten Bereich neue Signale auftreten.

Bei der Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpy})\text{Cl}_3]$ mit fünf Äquivalenten Xylit und zwei Äquivalenten Natronlauge erhält man ein ^{13}C -NMR-Spektrum, in dem im Ligandenbereich zehn neue Signale auftreten. Dies spricht für das Entstehen von zwei Komplexspezies. Dabei erfahren ausschließlich CH-Gruppen eine starke Verschiebung ins tiefe Feld. Da sich die Produktsignale nicht weiter zuordnen lassen, können für die koordinierenden Kohlenstoffatome keine CIS-Werte berechnet werden.

Aus der analogen Reaktion mit Ribit erhält man ebenfalls ein ^{13}C -NMR-Spektrum, in dem zehn Signale für den komplexierten Zuckeralkohol zu sehen sind. Die Koordination findet auch hier nur über CH-Gruppen statt. Durch das schlechte Signal/Rausch-Verhältnis ist eine genauere Zuordnung der Verschiebungen ebenfalls nicht möglich.

Bei der Umsetzung mit D-Mannit erscheint im ^{13}C -NMR-Spektrum aufgrund der zahlreichen Koordinationsstellen eine Vielzahl neuer Signale, so dass von einer Koordination des Zuckeralkohols ausgegangen werden kann, durch die geringe Intensität der Signale ist eine genaue Zuordnung allerdings nicht möglich.

2.5 Umsetzungen mit $[Ru(NO)(bpm)Cl_3]$

Die Synthese der Verbindung erfolgt analog zu der von $[Ru(NO)(bpy)Cl_3]$ aus Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat und 1,1'-Bispyrazolylmethan (bpm) in einem Ethanol/Wasser-Gemisch. Der Ligand wird von Kerscher, welchem die Reaktion zu $[Ru(NO)(bpm)Cl_3]$ bereits auf einem anderen Syntheseweg mit niedrigen Ausbeuten gelang, nach Field et al. synthetisiert und bereitgestellt.^[63] Wird $[Ru(NO)(bpm)Cl_3]$ in DMSO gelöst und das Lösungsmittel langsam abgedampft, erhält man nach einer Woche Kristalle von $[Ru(NO)(bpm)Cl_3] \cdot 2 \text{ DMSO}$ (**20**). **20** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, die asymmetrische Einheit enthält zweimal $[Ru(NO)(bpm)Cl_3]$ mit vier Molekülen DMSO, von denen zwei fehlgeordnet sind. Der Ligand koordiniert über N2 und N5 unter Bildung eines Chelatsechsrings an das Ruthenium. Die tetraedrische Umgebung an C4 verhindert eine Planarität des Liganden, so dass sich C4 in Richtung des NO-Liganden orientiert. Die Chlorido-Liganden ordnen sich dabei facial an, die Ru1–Cl2-Bindung, beziehungsweise Ru2–Cl5-Bindung, ist etwas kürzer, als die Bindungen vom Ruthenium zu den anderen Chloridoliganden. In beiden Moleküle der asymmetrischen Einheit liegen die Chelat-Sechringe in der Boot-Konformation vor.

Tabelle 25: Abstände (Å) und Winkel (°) der klassischen und nicht-klassischen Wasserstoffbrückenbindungen in **20**. Berücksichtigt sind nur Wechselwirkungen, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.2 Å unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage.

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
C11	H11B	O70 ⁱ	3.125(9)	0.99	2.36	133.5
C14	H14	O60A ⁱⁱ	3.187(13)	0.95	2.45	134.3

Symmetrieschlüssel: ⁱ $1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; ⁱⁱ $x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$.

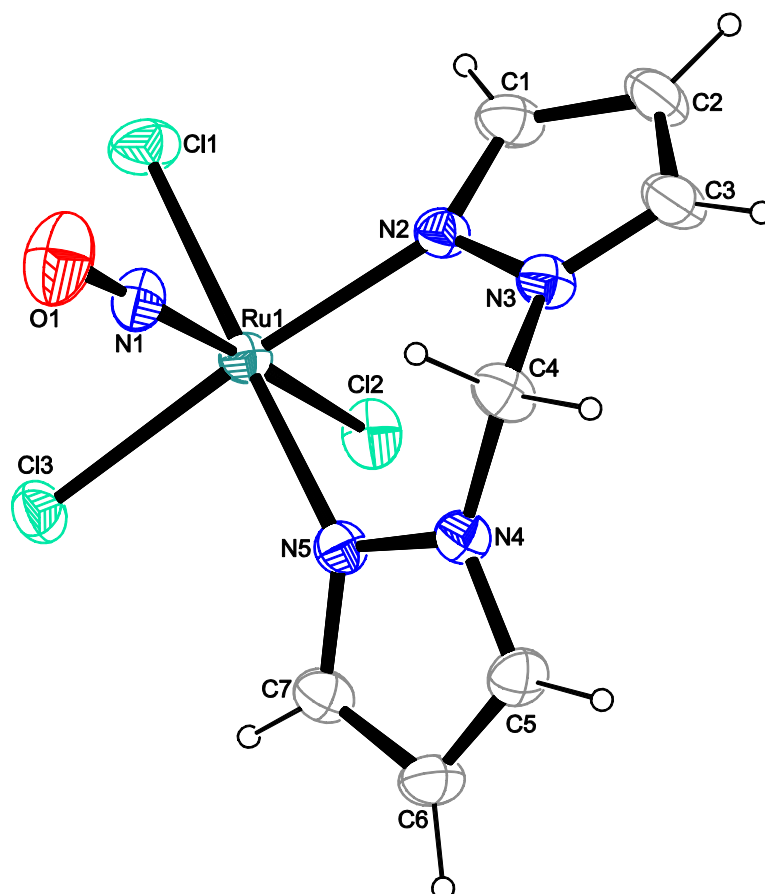


Abbildung 41: ORTEP-Darstellung der Komplexverbindung $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpm})\text{Cl}_3]$ in Kristallen von **20**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): Ru1–Cl1 2.374(2), Ru1–Cl2 2.3341(19), Ru1–Cl3 2.3600(19), Ru1–N1 1.745(6), Ru1–N2 2.091(5), Ru1–N5 2.090(5), O1–N1 1.135(8), Cl1–Ru1–Cl2 88.80(6), Cl2–Ru1–N1 175.6(2), N2–Ru1–N5 89.4(2), Ru1–N1–O1 174.0(6). Faltungparameter^[64]: Ru1–N2–N3–C4–N4–N5 $Q = 0.6128(58) \text{ \AA}$, $\theta = 100.13(52)^\circ$, $\phi = 359.8(5)^\circ$ ($\text{B}_{\text{Ru1,C4B}}$)

Ru2–Cl4 2.3756(19), Ru2–Cl5 2.3294(18), Ru2–Cl6 2.3722(19), Ru2–N6 1.747(6), Ru2–N7 2.073(5), Ru2–N10 2.076(5), O2–N6 1.143(8), Cl4–Ru2–Cl5 88.88(6), Cl6–Ru2–N6 87.24(18), N7–Ru2–N10 88.12(19), Ru2–N6–O2 170.7(5). Faltungparameter^[64]: Ru2–N7–N8–C11–N9–N10 $Q = 0.7197(48) \text{ \AA}$, $\theta = 88.73(39)^\circ$, $\phi = 181.1(4)^\circ$ ($\text{B}_{\text{Ru2,C4}}$).

2.5.1 Oxalsäure

Bei der Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpm})\text{Cl}_3]$ mit Oxalsäure in Wasser ohne Basenzugabe erhält man nach zwei Stunden eine orange Lösung, aus der nach wenigen Tagen Kristalle von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpm})(\text{ox})(\text{oxH})]$ (**21**) erhalten werden. Diese kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, die asymmetrische Einheit enthält $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpm})(\text{ox})(\text{oxH})]$. Dabei koordiniert ein Oxalato-Ligand zweizählig und ein zweiter einzählig und einfach protoniert an das Zentralmetall. Der monodentate Ligand nimmt dabei die Position cis zum Nitrosylliganden ein. In beiden Molekülen der asymmetrischen Einheit liegen die Chelat-Sechsringe in der Boot-Konformation vor. Der Austausch des dritten Chlorido-Liganden ist durch den großen Überschuss an eingesetzter Oxalsäure zu erklären, die diesen ersetzt. Bei Zugabe eines großen Überschusses an Kaliumchlorid zu der Reaktionslösung, um diesen Ligandenaustausch zu verhindern, findet keine Umsetzung statt und man erhält ausschließlich das eingesetzte Edukt.

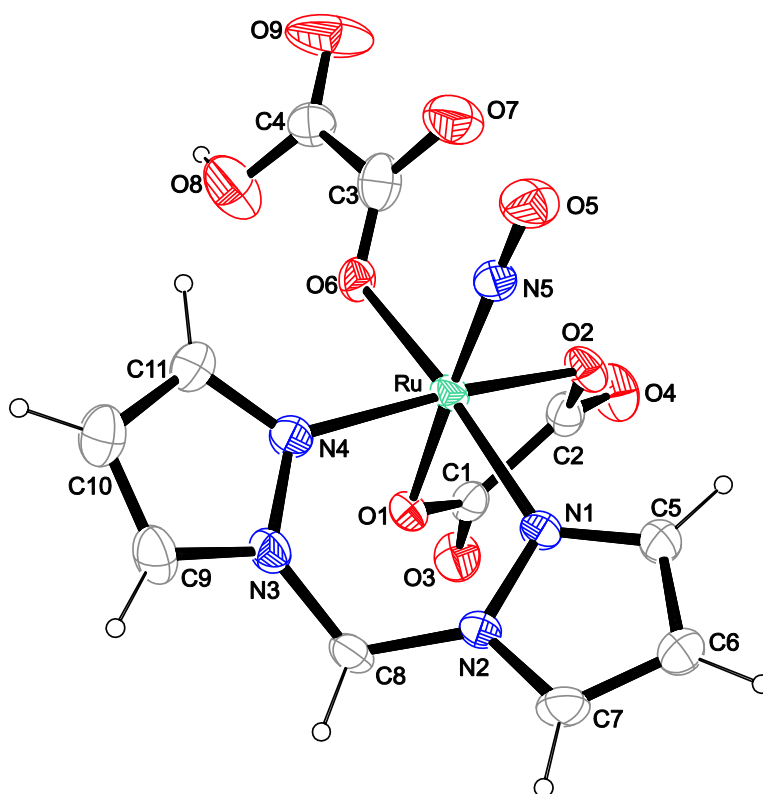


Abbildung 42: ORTEP-Darstellung der Komplexverbindung $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpm})(\text{ox})(\text{oxH})]$ in Kristallen von **21**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen einer Aufenthaltswahrscheinlichkeit von 40 %. Abstände (Å) und Winkel (°): Ru–O1 2.012(3), Ru–O2 2.037(3), Ru–O6 2.118(3), Ru–N1 2.062(3), Ru–N4 2.055(3), Ru–N5 1.746(3), O5–N5 1.138(4), O1–Ru–O2 81.20(11), O6–Ru–N5 95.59(12), N1–Ru–N4 89.26(11), Ru–N5–O5 178.1(3). Torsionswinkel (°): O1–C1–C2–O2 9.3(5). Faltungparameter^[51, 64]: Ru–O1–C1–C2–O2: $Q_2 = 0.1848(28)$ Å, $\phi_2 = 338.6(12)^\circ$ ($^{O_2\text{Ru}}$). Faltungparameter: Ru–N1–N2–C8–N3–N4 $Q = 0.6471(31)$ Å, $\theta = 0.6471(31)^\circ$, $\phi = 179.4(3)^\circ$ ($B_{\text{Ru},\text{C8}}$).

Das ^{13}C -NMR-Spektrum der in deuteriertem DMSO gelösten Kristalle ist nicht aussagekräftig, da mehrere Signale im Bereich der Oxalsäure zu sehen sind, welche sich keiner Komplexspezies zuordnen lassen.

Tabelle 26: Abstände (Å) und Winkel (°) der klassischen und nicht-klassischen Wasserstoffbrückenbindungen in **21**. Berücksichtigt sind nur Wechselwirkungen, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.2 Å unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage.

D	H	A	D...A	D-H	H...A	D-H...A
O8	H88	O3 ⁱ	2.706(5)	0.84	1.87	170.7
O8	H88	O4 ⁱ	2.825(5)	0.84	2.51	103.4
C5	H5	O2 ⁱⁱ	3.252(5)	0.95	2.37	155.0
C11	H11	O9 ⁱⁱⁱ	3.272(6)	0.95	2.40	153.3

Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 - x, ½ + y, ½ - z; ⁱⁱ 1 - x, -y, 1 - z; ⁱⁱⁱ 1 - x, 1 - y, 1 - z.

2.5.2 Umsetzungen mit α -Hydroxycarbonsäuren und Polyolen

[Ru(NO)(bpm)Cl₃] wird mit den Liganden Glycolsäure und Zitronensäure umgesetzt. Die Reaktionen finden bei 100 °C in Wasser und stöchiometrischer Basenzugabe statt. Bei der Umsetzung mit einem zehnfachen Überschuss Glycolsäure erhält man ein ^{13}C -NMR-Spektrum, in dem neben den beiden Eduktsignalen der Glycolsäure ein doppelter Signalsatz der koordinierten Spezies zu sehen ist. Es werden also zwei Produktisomere erhalten, deren genaue Struktur nicht ermittelt werden kann, da die geringe Ausbeute keine weiteren analytischen Untersuchungen zulässt. Bei der analogen Reaktion von [Ru(NO)(bpm)Cl₃] mit Zitronensäure erhält man ein ^{13}C -NMR-Spektrum, in dem neben den Eduktsignalen genau ein Signalsatz für das Produkt auftritt. Wie in Abbildung 43 gezeigt, sind sechs Signale für die koordinierte Zitronensäure und sieben für den Hilfsliganden zu sehen.

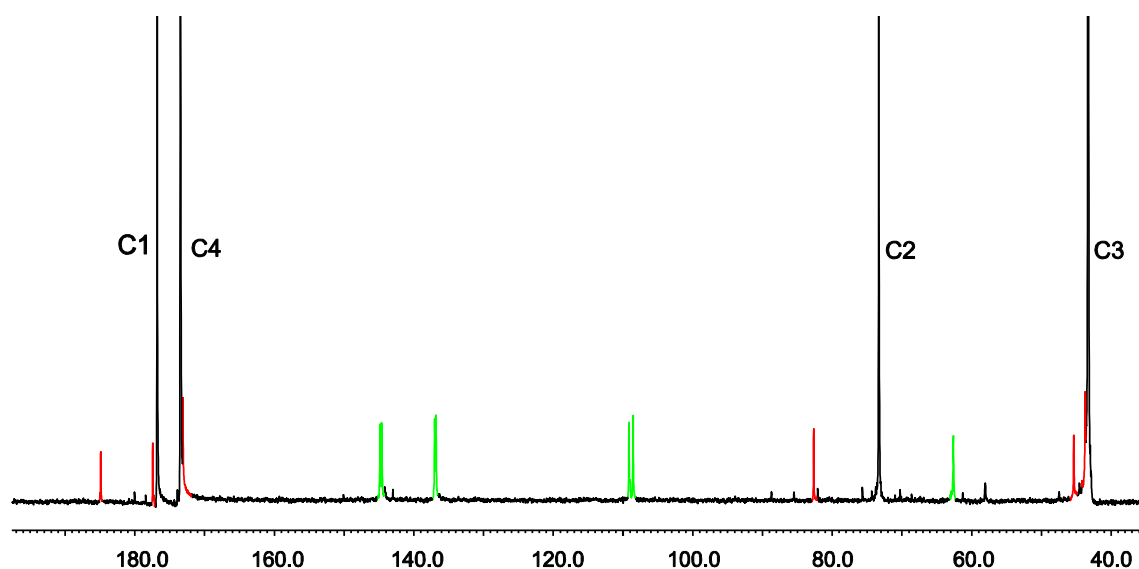


Abbildung 43: ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpm})\text{Cl}_3]$ mit Zitronensäure. Grün sind die Signale des Hilfsliganden, rot die des komplexierten Liganden und schwarz die der freien Zitronensäure.

Dabei ist zu erkennen, dass eine Carbonylfunktion und die Alkoxyfunktion eine Tieffeldverschiebung erfahren. Es ist nicht zu ermitteln, welche der Säuregruppen an der Koordination beteiligt ist und ob dabei ein Chelat-Fünfring oder -Sechsring entsteht. $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpm})\text{Cl}_3]$ wird mit vielen Zuckeralkoholen umgesetzt, jedoch ist nur bei der Reaktion mit Xylit eine Reaktion zu erkennen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum treten nach der Reaktion drei neue Signale bei 80–85 ppm auf, was für eine Koordination spricht. Eine genauere Zuordnung ist aber nicht möglich, da weitere Signale des koordinierten Liganden von Eduktsignalen überlagert werden. Die Aufspaltung der Signale des Hilfsliganden lässt jedoch vermuten, dass in Lösung ein Isomerengemisch vorliegt.

2.6 Ruthenium(II)-Komplexe mit Aminosäuren und Glycosen

Um $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe zugänglich zu machen, welche sich nicht aus den vorhergehenden Precursoren darstellen lassen, werden Vorstufen hergestellt, in welche der Nitrosylligand als letzter eingeführt werden soll und der Hilfsligand sowie ein weiterer zweizähniger Ligand schon an das Ruthenium koordiniert sind. Als Modellsystem wird $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2]$ gewählt, welches nach literaturbekannten Methoden synthetisiert wird.^[65] Diese Verbindung wird nach Kumar et al. mit Aminosäuren, reduzierenden Zuckern und Glycosaminen umgesetzt.^[66]

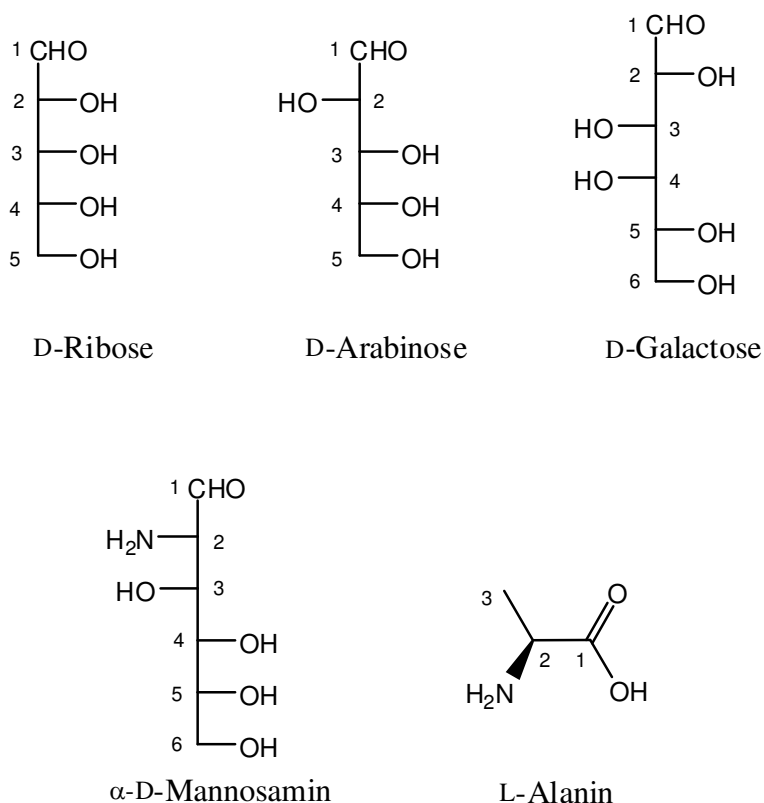


Abbildung 44: Übersicht der verwendeten Liganden. Glycosen sind in der Fischer-Projektion dargestellt (Pyranosen in der ${}^4\text{C}_1$ -Konformation, Aminosäure als Neutralkmolekül).

2.6.1 D-Ribose

D-Ribose gehört zu den reduzierenden Zuckern und ist eine Aldopentose. Sie kommt zum Beispiel im Rückgrat der RNA und in energiereichen Molekülen wie ATP vor. In Abbildung 45 sind die in wässriger Lösung im Gleichgewicht vorkommenden Isomere dargestellt.^[67]

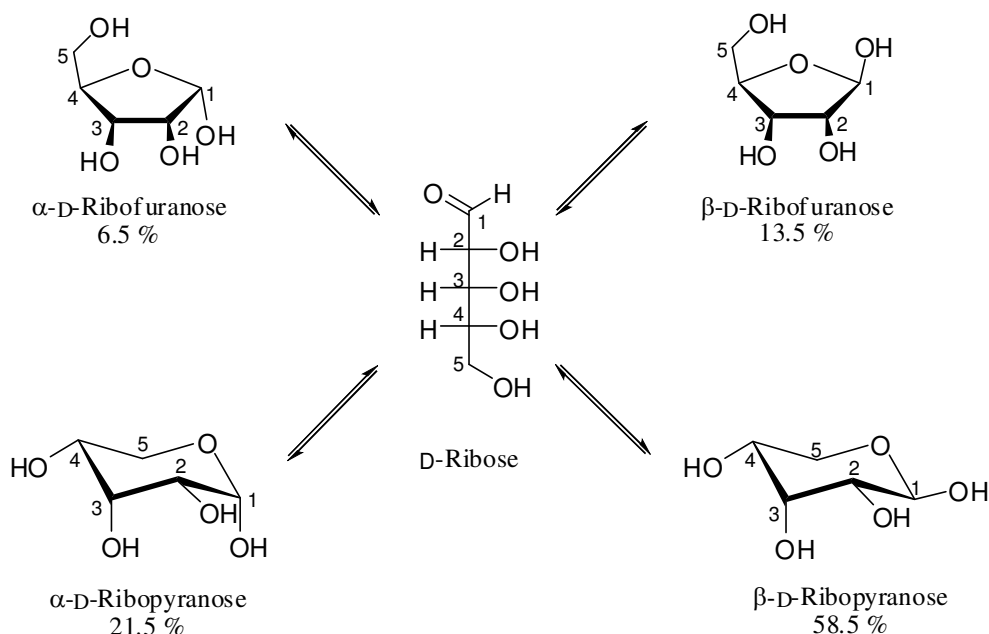


Abbildung 45: Isomerenverteilung der D-Ribose in wässriger Lösung (Pyranosen in der 4C_1 -Konformation).

Bei der Umsetzung von D-Ribose mit $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2]$ in Methanol und stöchiometrischer Zugabe von Natriumhydroxid wird ein ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum erhalten, in dem nur fünf Signale im Zuckerbereich zu sehen sind. C1 und C2 sind bezüglich des Edukts stark ins Tieffeld verschoben. Vermutlich liegt im Produkt eine Pyranoseform vor, da im Bereich zwischen 80 und 100 ppm nur ein Signal zu sehen ist. Möglich als Produktisomere sind α -D- und β -D-Ribopyranose. Da im ${}^1\text{H}$ -NMR-Spektrum für das Proton an C1 keine Aufspaltung zu erkennen ist, kann β -D-Ribopyranose als Ligand ausgeschlossen werden, da in diesem Fall dort eine große Kopplungskonstante zu erwarten wäre.

Tabelle 27: ${}^{13}\text{C}$ -NMR-chemische Verschiebungen in MeOH von freier und der komplexierter α -D-Ribopyranose (in ppm). Der CIS ($\Delta\delta$ in ppm) der Kohlenstoffatome wird gemäß $\delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{freier Ligand}}$ berechnet. Zuordnung erfolgt 2D-NMR-spektroskopisch.

	C1	C2	C3	C4	C5
δ α -D-Ribopyranose	95.3	72.1	69.1	71.4	64.3
δ Produkt	108.7	82.3	71.2	72.9	67.9
$\Delta\delta$	13.4	10.2	2.1	1.5	3.6

2.6.2 D-Arabinose

Bei der Umsetzung von D-Arabinose mit $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2]$ in Methanol und stöchiometrischer Zugabe von Natriumhydroxid erhält man ein ^{13}C -NMR-Spektrum, in dem nur fünf Signale im Zuckerbereich zu sehen sind. Die Struktur des koordinierenden Zuckers ist nicht aufzuklären. Es scheint zunächst eine Furanose vorzuliegen, da im Bereich von 75–85 ppm drei Signale zu sehen sind. C1 würde in diesem Fall einen CIS von 12.1 ppm erfahren, die anderen Kohlenstoffatome sind im Vergleich mit den Signalen im Eduktspektrum allerdings kaum verschoben. Geht man von einer Dimetallierung der β -D-Arabinopyranose aus, so würden die CIS-Werte stimmiger sein, allerdings werden die Edukte im Verhältnis 1 : 1 eingesetzt. Zudem müssten dann im ^{13}C -NMR-Spektrum noch Signale des freien Zuckers zu sehen sein.

2.6.3 D-Galactose

Bei der Umsetzung von D-Galactose mit $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2]$ in Methanol und stöchiometrischer Zugabe von Natronlauge sind im ^{13}C -NMR-Spektrum fünf Signale im Glycosebereich zu sehen, davon ist eines deutlich intensiver als die anderen, es kann also von einer Überlagerung von zwei Signalen ausgegangen werden. Aus Zeitgründen war eine 2D-NMR-spektroskopische Untersuchung nicht möglich, so dass keine genaue Aussage über die Struktur des Produkts getroffen werden kann. Im Bereich von 75–85 ppm sind drei Signale zu erkennen, es scheint also eine Furanoseform im Komplex vorzuliegen. Da C1 eine starke Verschiebung ins Tieffeld erfährt, kann davon ausgegangen werden, dass dieses an der Koordination beteiligt ist. Somit sind zwei Möglichkeiten gegeben, entweder die 1,2-Koordination der α -Furanose, oder die 1,3-Koordination der β -Furanoseform.

2.6.4 D-Mannosamin

Bei der Umsetzung von D-Mannosamin mit $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2]$ erhält man nach wenigen Minuten eine rote Lösung. Wird diese ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht, sind im Ligandenbereich mehrere Signalsätze zu sehen. Das Hauptisomer zeigt ein stark Tieffeld-verschobenes Signal von C1 und ein leicht verschobenes für C2. Vermutlich liegt die 1,2-koordinierten Pyranose-Form vor. Die anderen Signale mit geringerer Intensität sind teilweise stark überlagert, so dass sie keinem Produkt zugeordnet werden können.

2.6.5 L-Alanin

Wird L-Alanin mit $[\text{Ru}(\text{terpy})(\text{PPh}_3)\text{Cl}_2]$ in siedendem Methanol umgesetzt und der Lösung beim Abkühlen Natriumtetrafluoroborat zugesetzt, so wird ein Feststoff erhalten, der in deuteriertem DMSO ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht wird. Im Spektrum sind für die Aminosäure drei Signale zu sehen, es können allerdings keine CIS-Werte angegeben werden, da Alanin in DMSO unlöslich ist und somit kein Referenzspektrum aufgenommen werden kann.

2.6.6 Nitrosylierung des Ru(II)-Alanin-Komplexes

Das in der oben beschriebenen Reaktion erhaltene Produkt wird mit Nitrosylhexafluoridophosphat in Dichlormethan umgesetzt, dabei wird als Produkt nicht das gewünschte $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{Ala})]\text{PF}_6$ erhalten, sondern eine Verbindung, welche paramagnetisch ist, folglich kann über NMR-spektroskopische Methoden keine Aussage getroffen werden. Es werden jedoch nach wenigen Tagen aus Wasser gelbe Kristalle des Produkts erhalten. Die Strukturlösung des erhaltenen Datensatzes ist aufgrund dessen schlechter Qualität nicht vollständig möglich, es ist nur zu erkennen, dass terpy mit einem NO-Liganden in einer Ebene liegt und der Triphenylphosphano-Ligand orthogonal dazu steht. Der Ligand an der sechsten Koordinationsstelle kann aufgrund seiner starken Fehlordnung nicht zugeordnet werden. Es ist aber zu erkennen, dass die Aminosäure in der Struktur nicht mehr vorhanden ist.

2.7 PLI- und photo-release-Untersuchungen an $\{\text{RuNO}\}^6$ -Verbindungen

Die synthetisierten $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe werden mittels IR-Spektroskopie auf ihr Verhalten bei Bestrahlen mit Licht untersucht. Dazu wird die Probe als KBr-Pressling präpariert und mit Silberpaste auf einem Kühlfinger aus Kupfer befestigt.

Für PLI-Untersuchungen wird die Probe anschließend in einem Kryostaten mit flüssigem Stickstoff gekühlt. Zunächst wird ein IR-Spektrum (Nicolet 5700 FTIR) der kalten, unbestrahlten Probe aufgenommen, welches als Referenz für die folgenden Messungen dient. Anschließend wird für einen gewissen Zeitraum mit einer bestimmten Wellenlänge bestrahlt und ein weiteres IR-Spektrum aufgenommen. Dieses wird über das Referenzspektrum gelegt und so auf neue Signale oder auf veränderte Intensitäten untersucht. Findet in der Verbindung photoinduzierte Bindungsisomerie statt, so sieht man eine Verringerung der Intensität der NO-Bande und es erscheint eine neue Bande bei einer niedrigeren Wellenzahl als die NO-Valenzschwingung. Diese zeigt den Isonitrosylkomplex. Es wird mit verschiedenen Wellenlängen (325, 442.5, 457.9, 476.5, 488, 496.5, 514 nm) bestrahlt, um zu sehen, bei welcher die maximale Population an MSI-Zustand erhalten wird. Um zu klären, ob es sich um den MSI-Zustand handelt, wird mit einer größeren Wellenlänge (1064, 660 nm) bestrahlt, bei der der MSI-Zustand wieder in den Grundzustand übergehen muss, was an der erhöhten Intensität der NO-Bande zu erkennen ist. Für die Bestrahlung werden folgende Laser verwendet: Ar⁺-Laser (457.9, 476.5, 488, 496.5, 514 nm), Nd:YAG-Laser (1064 nm), HeCd-Laser (325, 442.5 nm).

Der MSI-Zustand kann bei Bestrahlen mit einer hohen Wellenlänge auch in den MSII-Zustand übergehen, also in den NO-side-on-gebundenen.

Verbindungen, die keinen PLI-Effekt zeigen, werden auf ihr Photorelease-Verhalten hin untersucht. Die Präparation erfolgt analog zu der für die PLI-Untersuchungen, es wird jedoch auf eine Kühlung verzichtet. Die Probe wird anfangs nur für kurze Zeit bestrahlt, da der Photorelease zu Beginn schnell von statten geht. Anschließend wird die Probe IR-spektroskopisch untersucht und mittels Integration der Flächen der NO-Bande die Abnahme von NO ermittelt. Nachdem über 50 % des Nitrosylliganden photolytisch entfernt sind, werden die Bestrahlungsintervalle verlängert. Die Intensität der Bestrahlung, also die Energie pro Zeit und pro Fläche wird in Q (J cm^{-2}) angegeben. Diese wird gegen den NO-Gehalt der Probe aufgetragen. An die Messpunkte wird eine exponentielle Funktion angepasst.

$$y = y_0 + A_1 \exp(-Q/Q_1) + A_2 \exp(-Q/Q_2)$$

(y = NO-Population, y_0 = NO-Population bei $Q = \infty$)

Daraus können die Werte Q1 und Q2 errechnet werden, über welche eine Aussage über die Geschwindigkeit des NO-Release getroffen werden kann. Je niedriger die Werte für Q1 und Q2, umso schneller geht die Freisetzung des Stickstoffmonoxids vonstatten.

2.7.1 [Ru(NO)(terpy)(GlyacH₂)]BPh₄^[68]

[Ru(NO)(terpy)(GlyacH₂)]BPh₄ wird zunächst bei 80 K auf sein PLI-Verhalten hin untersucht, dabei wird die Probe mit Licht im Wellenlängenbereich von 532–442 nm bestrahlt. Dabei kann der MSI-Zustand erzeugt werden, was sich durch Bildung einer neuen Bande im IR-Spektrum bei 1732 cm⁻¹ zeigt (Abbildung 46). Die mit 9.5 % maximale Population dieses Zustands wird beim Bestrahlen mit 488 nm erhalten. Bei der weiteren Bestrahlung mit 1064 nm wird annähernd die Hälfte des MSI-Zustands in den MSII-Zustand mit einer Bande bei 1550 cm⁻¹ überführt. Die andere Hälfte kehrt in den Grundzustand zurück. Bei weiterer Bestrahlung mit dieser Wellenlänge verschwinden beide metastabilen Zustände vollständig. Die Bande des Grundzustandes bei 1861 cm⁻¹ erlangt dabei nicht mehr ihre ursprüngliche Intensität, sie ist um etwa 36 % geringer als vor Beginn der Bestrahlung. Es findet also neben der Bildung der metastabilen Zustände auch die Freisetzung von NO statt.

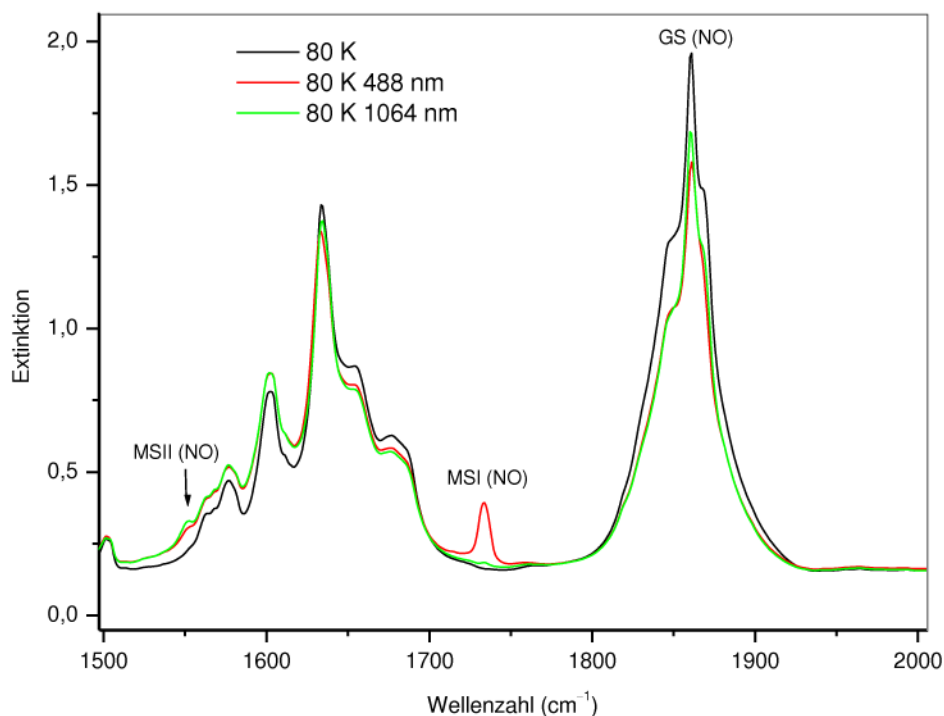


Abbildung 46: IR-Spektren von [Ru(NO)(terpy)(GlyacH₂)]BPh₄ bei 80 K und Bestrahlung mit Licht verschiedener Wellenlängen zur Erzeugung von MSI und MSII.

Um das reine Photorelease-Verhalten der Substanz zu untersuchen, wird eine weitere, neu präparierte Probe untersucht. Dies findet bei Raumtemperatur statt, da dann MSI und MSII aufgrund ihrer geringen Lebensdauer nicht auftreten. Die Probe wird mit Licht der Wellenlänge 442.5 nm bestrahlt und die Geschwindigkeit der NO-Freisetzung ermittelt. Diese wird in Tabelle 28 mit den Werten der NO-Freisetzung bei tiefen Temperaturen bei 488 nm verglichen.

Tabelle 28: Photorelease-Untersuchungen an $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{GlyacH}_2)]\text{BPh}_4$ bei verschiedenen Temperaturen.

Temperatur	λ (nm)	y_0 (%)	Q_1 (J cm^{-2})	Q_2 (J cm^{-2})
80 K	488	57.3(9)	1700(100)	91(10)
294 K	442.5	24(2)	500(60)	28(2)

Es ist zu erkennen, dass die NO-Abgabe bei höheren Temperaturen deutlich schneller erfolgt.

2.7.2 $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{rac-LacH}_2)]\text{BPh}_4$

Bestrahlt man $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{rac-LacH}_2)]\text{BPh}_4$ mit verschiedenen Wellenlängen bei 80 K, so lässt sich keine Bildung des MSI- oder MSII-Zustands erkennen, es findet nur NO-Release statt. Dieser wird bei Raumtemperatur genauer untersucht. Zunächst wird die Probe mit einer Wellenlänge von 442.5 nm bestrahlt. Eine weitere, neu präparierte Probe wird mit Licht der Wellenlänge 532 nm bestrahlt. In Abbildung 47 ist zu erkennen, dass die NO-Abgabe bei der höheren Wellenlänge signifikant langsamer stattfindet.

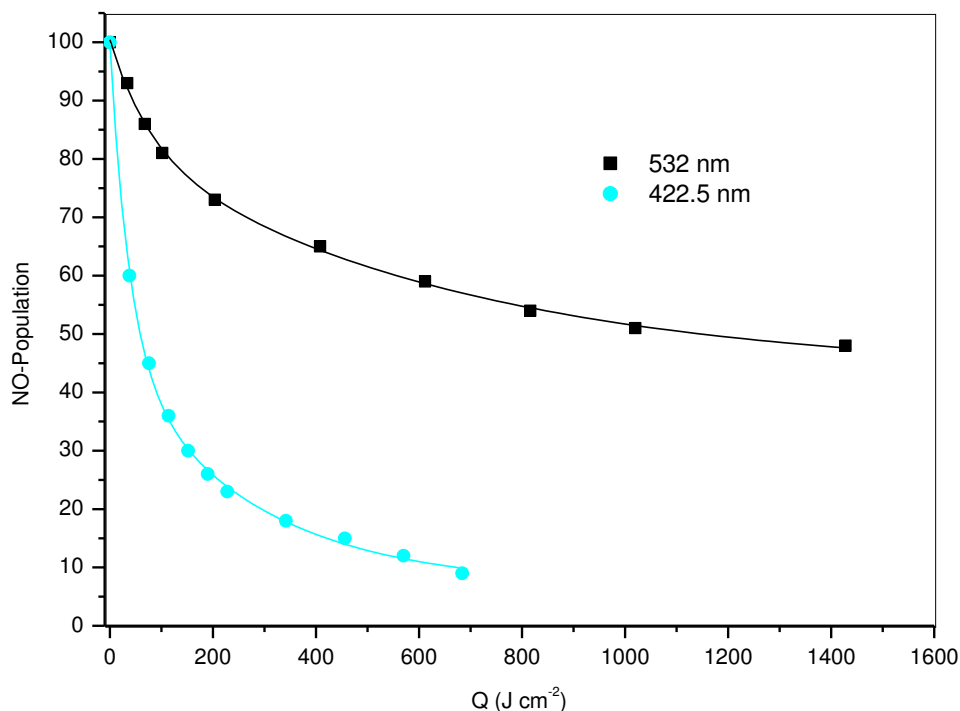


Abbildung 47: NO-Gehalt in $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{rac-LacH}_2)]\text{BPh}_4$ bei Bestrahlen mit Licht verschiedener Wellenlängen.

Tabelle 29: Photorelease-Untersuchungen an $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{rac-LacH}_2)]\text{BPh}_4$ durch Bestrahlen mit Licht mit verschiedenen Wellenlängen bei Raumtemperatur.

λ (nm)	y_0 (%)	Q_1 (J cm ⁻²)	Q_2 (J cm ⁻²)
422.5	7.0(2)	263(9)	38(3)
532	30.6(3)	1515(135)	115(13)

2.7.3 Weitere Untersuchungen an $[\text{Ru}(\text{terpy})]$ -Komplexen

Zunächst wird $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{AnErytH}_2)]\text{BPh}_4$ auf sein PLI-Verhalten untersucht. Die Messungen werden bei 80 K durchgeführt. Beim Bestrahlen mit Licht verschiedener Wellenlängen (442.5 nm, 458 nm, 488 nm, 514 nm, 532 nm) ist im IR-Spektrum das Entstehen einer neuen Bande bei 1740 cm^{-1} und die Abnahme der Grundzustands-Bande zu erkennen, was zunächst auf die Bildung des Isonitrosyl-Komplexes hindeutet. Jedoch verliert die Bande beim Bestrahlen mit höheren Wellenlängen (660 nm, 1064 nm) nicht an Intensität. Da aber die Schaltbarkeit des MSI- in den Grundzustand eine Voraussetzung für das Vorhandensein eines metastabilen Zustands ist, kann davon ausgegangen werden, dass die Bande bei 1740 cm^{-1} eine andere Art der Photoreaktion im Molekül zeigt. Diese These wird

auch davon unterstützt, dass beim Auftauen der Probe die neue Bande zwar langsam verschwindet, die Bande des Grundzustands aber dabei nicht intensiver wird.

Bei der Bestrahlung von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{EthdH}_2)]\text{BPh}_4$ mit Licht ist im IR-Spektrum die Entstehung einer sehr breiten Bande bei 1721 cm^{-1} zu beobachten, während gleichzeitig die Intensität der NO-Grundzustandsbande abnimmt. Die neue Bande kann durch Bestrahlen mit Licht einer höheren Wellenlänge nicht in den Grundzustand überführt werden, erst beim Erwärmen der Probe auf 253 K verschwindet sie vollständig, während die Bande des Grundzustands keine Intensivierung erfährt. Es scheint also auch bei dieser Verbindung kein MSI-Zustand erzeugt zu werden. Vergleicht man die NO-Bande vor dem Bestrahlen mit der danach, so ist zu erkennen, dass durch die Belichtung 20.5 % NO-Release stattfindet.

Bei den Verbindungen $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{rac-MalH}_2)]\text{BPh}_4$ und $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{ox})]\text{PF}_6 \cdot 0.5\text{ H}_2\text{O}$ (**1**) erscheinen im IR-Spektrum beim Bestrahlen bei tiefen Temperaturen keine neue Banden, es nimmt nur die Intensität der NO-Valenzschwingungsbande ab. Weitere Untersuchungen zur genaueren Ermittlung der Geschwindigkeit des NO-releases finden aus Zeitgründen nicht statt.

2.7.4 Photountersuchungen an $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bipyr})]$ -Komplexen

Bei der Bestrahlung mit Licht lässt sich einzig im Eduktkomplex $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bipyr})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ mit seinen Chloridoliganden der MSI-Zustand erzeugen, welcher sich, wie in Abbildung 48 gezeigt, durch eine neue Bande bei 1798 cm^{-1} im IR-Spektrum zeigt. Die mit 7 % maximale Population dieses Zustands wird mit Licht von einer Wellenlänge von 405 nm erzielt. Dieser MSI-Zustand wird beim Bestrahlen mit Licht mit der Wellenlänge von 1064 nm in den Grundzustand geschaltet, der MSII-Zustand kann aber nicht generiert werden. Da die Bande des Grundzustands nicht mehr ihre volle Intensität zurück erhält, kann von einer geringen Menge an NO-Release ausgegangen werden.

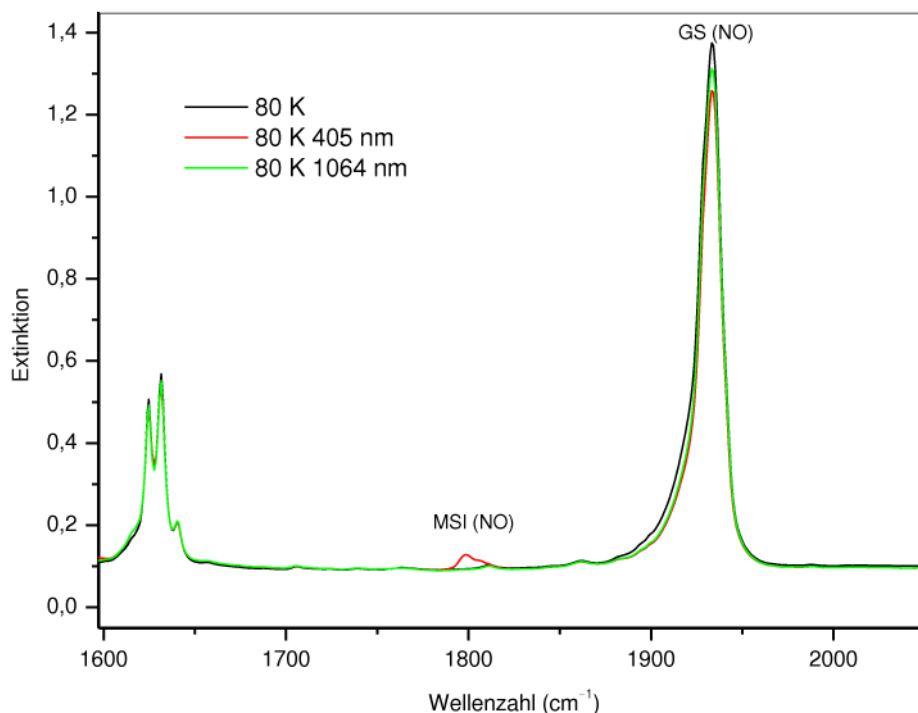


Abbildung 48: IR-Spektren von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bipyr})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ bei 80 K und Bestrahlung mit Licht verschiedener Wellenlängen zur Erzeugung von MSI.

Untersuchungen an Komplexen, in denen die Chloridoliganden durch die Sauerstoffchelatoren Glycolsäure, rac-Milchsäure und D-Gluconsäure ersetzt werden, zeigen in keinem Fall PLI-Effekt, sondern ausschließlich die Freisetzung von NO aus den Verbindungen. Die Werte der angepassten exponentiellen Funktion sind in Tabelle 30 zusammengefasst. Es ist beim Vergleich der Liganden zu erkennen, dass die Freisetzung von NO bei der D-Gluconsäure deutlich langsamer verläuft als bei den beiden anderen α -Hydroxycarbonsäuren. Der Komplex mit Glycolsäure wird außer bei 422.5 nm auch bei 532 nm auf sein Photoverhalten hin untersucht. Es ist, wie schon bei den Ru(terpy)-Komplexen, zu erkennen, dass die Abgabe von NO bei der höheren Wellenlänge deutlich langsamer verläuft.

Tabelle 30: Photorelease-Untersuchungen an Ru(NO)(bipyr)-Komplexen mit den Liganden Glycolsäure, Milchsäure und D-Gluconsäure bei Raumtemperatur.

Ligand	λ (nm)	y_0 (%)	Q_1 (J cm^{-2})	Q_2 (J cm^{-2})
Glycolsäure	422.5	20.8(1)	280(4)	27(7)
Glycolsäure	532	32.4(5)	2310(12)	274(6)
rac-Milchsäure	422.5	26.6(9)	218(6)	27(6)
D-Gluconsäure	422.5	21.7(2)	413(4)	59(1)

3 Diskussion

3.1 Dreizählige Hilfsliganden

3.1.1 Reaktivität

$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})\text{Cl}_2]^+$, $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bipy})\text{Cl}_2]^+$ und $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpma})\text{Cl}_2]^+$ lassen sich erfolgreich mit einer Vielzahl von α -Hydroxycarbonsäuren umsetzen, mit Diolen und Polyolen erfolgt nur mit $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})\text{Cl}_2]^+$ eine Umsetzung. Bei Reaktionen der beiden anderen $\{\text{RuNO}\}^6$ -Precursor mit Diolen oder Polyolen erhält man ^{13}C -NMR-Spektren, die ein sehr schlechtes Signal/Rausch-Verhältnis aufweisen, was auf die Bildung paramagnetischer Verbindungen hindeutet. Bisher ist nicht klar, was der Grund für diese geringe Reaktivität ist. Betrachtet man die elektronischen Eigenschaften dieser Liganden, so fällt auf, dass sie elektronenärmer sind als terpy. Folglich sollten sie weniger Elektronendichte auf das Metall übertragen, welches so eine höhere Lewis-Acidität hätte. Da ein saureres Metallzentrum besser mit einer stärkeren Lewisbase reagieren sollte, als mit einer schwachen, mit den weniger basischen α -Hydroxycarbonsäuren aber eine Reaktion stattfindet, mit den basischeren Diolen und Polyolen dagegen nicht, kann darauf geschlossen werden, dass das Konzept für $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe nicht anwendbar ist.

Generell sind die eingesetzten Verbindungen relativ reaktionsträge und benötigen für eine erfolgreiche Umsetzung Reaktionstemperaturen nahe dem Siedepunkt von Wasser. Desweiteren muss ein großer Überschuss des jeweiligen Sauerstoffchelators eingesetzt werden, da man bei stöchiometrischer Umsetzung nur eine geringe Ausbeute des Produkts erhält.

3.1.2 α -Hydroxycarbonsäuren

$\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe mit den Hilfsliganden terpy, bpma und bipy lassen sich mit allen eingesetzten α -Hydroxycarbonsäuren erfolgreich umsetzen. Dabei können zahlreiche Verbindungen kristallin erhalten werden. Bei allen ist festzustellen, dass die Konnektivität am Ruthenium immer gleich ist, so dass die Hydroxyfunktion trans zum Nitrosylliganden an das Metall koordiniert. Dies ist durch die höhere Basizität im Vergleich zu der an der Carbonylfunktion zu erklären. Durch die Koordination des NO-Liganden an das Ruthenium und die Rückbindung von diesem zu ihm, ist trans zum NO weniger Elektronendichte vorhanden, folglich ist dort die Koordination eines basischeren Liganden bevorzugt.

Bietet ein Ligand neben der möglichen 1,2-Koordination weitere Koordinationsmöglichkeiten ausschließlich über Hydroxyfunktionen, wie D-Chinasäure oder D-Gluconsäure, so findet die Komplexierung trotzdem ausschließlich unter Beteiligung der Säurefunktion statt.

3.1.3 Dirole, Polyole und Methylglycoside

Bei den Umsetzungen von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ mit Polyolen und Methylglycosiden werden immer Isomerengemische erhalten. Diese ergeben sich zum einen aus den unterschiedlichen potentiellen Koordinationstellen der Liganden, zum anderen aus ihrer Anordnung bezüglich des Nitrosylliganden. Das einfachste Beispiel dafür ist Methyl- β -D-ribofuranosid. Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung sind zwei Signalsätze zu erkennen, es liegen also zwei Isomere vor. Da die CH_2 -Gruppe keinen CIS erfährt, liegt in beiden Produktisomeren 2,3-koordiniertes Methyl- β -D-ribofuranosid vor. Die Isomerie bezieht sich auf das trans-NO-gebundene Sauerstoffatom; in einem Isomer ist dieses O2, im anderen O3. Analog dazu verhalten sich die anderen verwendeten Methylglycoside Methyl- β -D-xylopyranosid, Methyl- α -D-glucoopyranosid und Methyl- α -D-mannopyranosid. Durch die größere Anzahl der Koordinationstellen ergibt sich eine höhere Anzahl an Isomeren. Allen Versuchen ist gleich, dass die einzelnen Isomere in ähnlicher Häufigkeit auftreten, so dass keine Koordination elektronisch oder sterisch bevorzugt ist. Dies zeigt sich auch bei IR-spektroskopischen Untersuchungen der erhaltenen amorphen Feststoffe, da dort immer nur eine Bande für die NO-Valenzschwingung zu sehen ist. Ob die Koordination unter Bildung von Chelatfünf- und -sechsringen erfolgt, oder ausschließlich Fünfringe entstehen, kann nicht aufgeklärt werden, da die Signale im ^1H -NMR-Spektrum stark überlagert sind, so dass eine genaue Zuordnung der Signale nicht möglich ist. Liegt das Methylglycosid in der $^4\text{C}_1$ -Konformation vor, so ist bei allen Glycopyranosiden nur die Bildung von Chelat-Fünfringen möglich. In der $^1\text{C}_4$ -Konformation wäre bei Methyl- β -D-xylopyranosid und bei Methyl- α -D-glucoopyranosid die Möglichkeit der 2,4-Koordination gegeben und somit die Bildung eines Chelat-Sechsrings. Da man aber bei allen Methylglycosiden vier Produktisomere von sehr ähnlichen Intensitäten erhält, ist davon auszugehen, dass sie alle die gleichen Bindungsmuster haben, und sich die vier Signalsätze durch 2,3- und 3,4-Koordination und die unterschiedliche Positionierung bezüglich des Nitrosylliganden ergeben.

Bei den verwendeten Zuckeralkoholen ist derselbe Effekt zu beobachten. Auch hier erhält man meist die maximale Anzahl an Isomeren. Im ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung mit rac-Threit sind im Polyol-Bereich acht Signale zu sehen. Ein Signalsatz zeigt die Koordination über die CH_2 - und die benachbarte CH-Funktion, dieser ist deutlich intensiver als der Signalsatz der 2,3-koordinierten Spezies. Dies ist ein statistisches Phänomen, da dort sowohl 1,2- als auch 3,4-koordiniertes Threit zu sehen ist. Bei Ribit sind vier Signalsätze im ^{13}C -NMR-Spektrum zu erkennen, die zwei intensiveren zeigen 1,2- und 4,5-koordinierte

Spezies, die beiden anderen die beiden nur über CH-Gruppen koordinierten Isomere. Aussagen über die Position trans zum Nitrosylliganden sind nicht zu treffen, da keine Möglichkeit besteht, diese Position im Ribit zuzuordnen, es lässt sich aber vermuten, dass bei der Koordination über die endständigen Sauerstoffatome jeweils die CH-Gruppe trans steht, da sonst der Rest des Moleküls in die terpy-Ebene ragen würde. Analog zu den Komplexen mit Methylglycosiden ist trotz der Isomerenbildung jeweils nur eine Bande für die NO-Valenzschwingung zu sehen.

3.1.4 Chelatfünf- versus Chelatsechsringe

{RuNO}⁶-Komplexe mit dreizähligen Stickstoffliganden scheinen ungern 1,3-Koordinationen unter Bildung von Chelatsechsringen einzugehen. Das ist daran zu sehen, dass zum Beispiel [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ mit Anhydroerythrit und Ethylenglycol unter Bildung eines Chelatfünfringes reagiert, bei den Umsetzungen mit 1,3-Propandiol und 2,2-Dimethylpropan-1,3-diol aber keine Reaktion stattfindet. Auch mit Levoglucosan, welches an Kupfer(II) und Palladium(II) über die 2,4-Positionen unter Bildung eines Chelatsechsrings koordiniert, findet keine Reaktion statt.^[69,70] Dieses Verhalten könnte durch die geringere Basizität von 1,3-Diolen verursacht werden.

Ein weiteres Beispiel für die bevorzugte Chelatfünfringbildung ist die D-Galacturonsäure. Diese kommt in ihrer freien Form sowohl als Furanose, als auch als Pyranose vor. Die Furanose erlaubt bei Koordination über die Säurefunktion und der benachbarten Hydroxyfunktion die Bildung eines Chelatfünfringes, die Pyranose dagegen kann nur unter Chelatingbildung die Säurefunktion in die Koordination einbinden. Bei den Umsetzungen von [Ru(NO)(terpy)Cl₂]⁺ und [Ru(NO)(bpma)Cl₂]⁺ mit dieser Zuckersäure koordiniert aber ausschließlich die Furanose über die Säurefunktion und die benachbarte Hydroxyfunktion unter Bildung eines Chelatfünfrings.

3.1.5 Umsetzungen mit aliphatischen Stickstoffliganden

Es wurde versucht, Liganden an [Ru(NO)(terpy)Cl₂]⁺ zu komplexieren, welche einen oder zwei aliphatische Stickstoffatome enthalten. Die verwendeten Liganden gehören zu den Substanzklassen der Aminosäuren, Aminoalkohole und Diaminen. Dies führte in keinem Fall zum Erfolg. Bei diesen Umsetzungen ist ein Zeichen für die Zersetzung des Edukts die violette Färbung der Reaktionslösung bei Umsetzungen mit Ru(terpy)-Komplexen, bei Ru(bipy)-Komplexen wird die Lösung rot. Untersucht man diese NMR-spektroskopisch, führt das zu Spektren mit sehr schlechtem Signal/Rausch-Verhältnis, was auf die Bildung paramagnetischer Verbindungen hindeutet. Da die Komplexe auch nicht kristallin erhalten

werden können, ist über ihre genaue Zusammensetzung nichts bekannt. Möglicherweise findet an dem Nitrosylliganden ein nuklophiler Angriff von Hydroxidionen statt. Diese Reaktion ist bekannt für Metallnitrosyle, bei denen die NO-Valenzschwingung im IR-Spektrum bei Wellenzahlen über 1886 cm^{-1} liegt.^[71] Dabei wird zunächst der NO-Ligand zum Nitritoligand oxidiert und anschließend durch ein Lösungsmittelmolekül substituiert. Dabei entsteht eine Ru(III)-Spezies.^[72]

Eine Möglichkeit wäre also, dass durch die Koordination des Amins die Wellenzahl des Nitrosylliganden über diese Grenze steigt und somit angreifbar für einen nukleophilen Angriff ist. Bei den vorherigen Komplexen mit Polyolen und α -Hydroxycarbonsäuren sinken die Wellenzahlen auf Werte unter diese Grenze, ausgenommen bei der Umsetzung mit Oxalsäure, wo sie 1922 cm^{-1} beträgt. Da diese Reaktion im Säuren erfolgt, findet kein Angriff durch Hydroxidionen statt.

3.1.6 Kristallisationsneigung

Die Kristallisationsneigung ist bei Ru(NO)(terpy)-Verbindungen stärker ausgeprägt als bei Ru(NO)(bipy)-Komplexen. Mit bpma als Co-Liganden dagegen konnte in dieser Arbeit nur eine einzige Verbindung, mit Oxalat als Liganden, kristallin erhalten werden. Das liegt vermutlich an dem geringeren Anteil an aromatischen Ringen im Liganden. Dadurch ist er aus seiner Planarität gedrückt und kann sich schlechter parallel zu benachbarten Molekülen anordnen. Mit α -Hydroxycarbonsäuren können zwar aussagekräftige ^{13}C -NMR-Spektren erhalten werden, aber keine messbaren Kristalle.

3.1.7 NMR-spektroskopische Untersuchungen an $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexen

$\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe sind diamagnetisch und können durch Standard-NMR-Spektroskopie untersucht werden. Für diese Untersuchungen werden vor allem isolierte Produkte in deuteriertem DMSO gelöst, da dort die Löslichkeit am höchsten ist. Für die Ermittlung der CIS-Werte werden ^{13}C -NMR-Spektren der freien Liganden in dem gleichen Lösungsmittel aufgenommen und die Verschiebungen mit denen des komplexierten Liganden verglichen. Vergleicht man nun die CIS-Werte der synthetisierten Verbindungen zunächst in Abhängigkeit von ihren Stickstoffliganden, so lässt sich erkennen, dass bpma und terpy einem ähnlichen Trend folgen. So ist in beiden Systemen der CIS an der koordinierenden Carboxylatfunktion immer niedriger als an der benachbarten Hydroxyfunktion. Berechnet man nun die Differenz aus diesen beiden CIS-Werten, so ist zu erkennen, dass diese mit größer werdendem Rest des Liganden immer geringer wird. Bei Glycolsäure mit nur zwei Kohlenstoffatomen beträgt die Differenz 5.0 ppm (terpy) und 5.1 ppm (bpma), bei

koordinierter Xylarsäure mit fünf Kohlenstoffatomen nur 1.4 (terpy), beziehungsweise 1.3 ppm (bpma).

Bei Umsetzungen mit $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexen mit dem Hilfsliganden bipyr erhält man ein gegenteiliges Bild. So zeigen die koordinierenden Carboxylatfunktionen einen deutlich höheren CIS als bei den vorherigen Systemen, welcher im Falle der Glycolsäure und der Äpfelsäure sogar größer ist als an C2. Berechnet man nun die Differenz zwischen den CIS-Werten an C1 und C2 lässt sich erkennen, dass sie mit größer werdendem Rest zunimmt, allerdings in geringerem Maße, als sie bei den anderen beiden Systemen abnimmt.

Findet bei der Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{N}_3)\text{Cl}_2]^+$ mit Liganden nicht die gewünschte Reaktion statt, so ändert sich zunächst die Farbe der Reaktionslösung. Bei terpy wird sie violett, bei bipyr rot und bei bpma dunkelbraun. ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigen nur wenige Signale, das Signal/Rausch-Verhältnis ist sehr schlecht. Es kann von der Bildung paramagnetischer Verbindungen ausgegangen werden.

3.1.8 IR-spektroskopische Untersuchungen an $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexen

IR-spektroskopische Untersuchungen an Nitrosylkomplexen besitzen eine große Aussagekraft, da die NO-Valenzschwingung meist sehr intensiv ist. Die NO-Bande tritt bei den in dieser Arbeit synthetisierten Komplexen in einem Bereich von $1820\text{--}1927\text{ cm}^{-1}$ auf. Da die Wellenzahl auf die Stärke der Bindung zwischen Stickstoff- und Sauerstoffatom schließen lässt, die mit steigenden Werten stärker wird, kann man so auch auf die Elektronendichte am Metall schließen. Je bessere Donoren an das Ruthenium koordinieren, umso stärker ist die Rückbindung vom Metall zum Nitrosylstickstoffatom und umso schwächer die N-O-Bindung. Nimmt man das Beispiel $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{ox})]\text{PF}_6$ (**1**) mit einer NO-Streckschwingung bei 1922 cm^{-1} , so lässt sich daraus ableiten, dass Oxalsäure ein schlechter Donor ist, da die Rückbindung schwach ist und die N-O-Bindung stark. Bei Komplexen mit Diolen erhält man dagegen niedrige Wellenzahlen für die NO-Bande, folglich sind die Liganden gute Donoren und die starke Rückbindung schwächt die NO-Bindung. Dies deckt sich mit dem Lewis-Säure/Base-Konzept. Vergleicht man jetzt Komplexe mit den gleichen Sauerstoffchelatligen, aber verschiedenen Stickstoffliganden, so kann man daraus ableiten, welcher von ihnen elektronenreich und welcher elektronenarm ist. Vergleicht man auf diese Weise bipyr und bpma als Liganden, so erkennt man, dass die NO-Bande bei den bpma-Komplexen bei deutlich tieferen Wellenzahlen liegt als bei den bipyr-Verbindungen. Somit ist bpma also ein besserer Donor, was vermutlich an seinem aliphatischen Stickstoffatom liegt. Vergleicht man den bipyr-Liganden nun mit terpy, so ist zu erkennen, dass auch hier die bipyr-Verbindungen höhere Wellenzahlen für die N-O-Valenzschwingungen aufweisen.

3.2 Zweizählige Hilfsliganden

Werden die zweizähligen Stickstoffliganden (= N₂) Bispyrazolylmethan und 2,2'-Bipyridin mit K₂[Ru(NO)Cl₅] umgesetzt, erhält man neutrale Komplexe der Zusammensetzung [Ru(NO)(N₂)Cl₃]. Auch bei weiterer Substitution von zwei Chloridoliganden mit Sauerstoffchelatoren erhält man neutrale Produkte. Dies wirft das Problem bei der Isolierung der synthetisierten Komplexe auf, da man diese nicht, wie bei den Umsetzungen mit dreizähligen Hilfsliganden, mit einem Gegenion fällen kann, sondern auf andere Art und Weise von den Edukten abtrennen muss. Dies gestaltet sich äußerst schwierig, da die entstandenen Verbindungen mit wenigen Ausnahmen ähnliche Löslichkeiten bei verschiedenen Lösungsmitteln aufweisen wie die eingesetzten Liganden. Auch säulenchromatographisch lassen sich die Verbindungen nicht isolieren. Das führt zu Problemen bei der Charakterisierung und bei der Kristallisation der Komplexe. So sind in den ¹³C-NMR-Spektren der Reaktionslösungen aus den Umsetzungen der Eduktkomplexe mit Polyolen die Intensitäten der Produktsignale oft sehr gering, besonders wenn mehrere Produktisomere entstehen. So lässt sich sehr oft zwar die Aussage treffen, dass der jeweilige Ligand an das Rutheniumzentrum koordiniert, jedoch nicht, über welche Bindungsstellen. Die Signale in den ¹³C-NMR-Spektren aus den Reaktionslösungen mit α-Hydroxycarbonsäuren weisen teilweise zwar höhere Intensitäten auf, sind aber auch nicht eindeutig einem Produkt zuzuordnen, da man entweder ein Produktgemisch in Lösung vorliegen hat, oder mehrere Ligandmoleküle an ein Metallzentrum koordinieren. Aus den Umsetzungen der beiden Eduktkomplexe [Ru(NO)(bpm)Cl₃] und [Ru(NO)(bpy)Cl₃] mit Oxalsäure werden Kristallstrukturen erhalten, welche jeweils zwei Moleküle des Liganden binden, einen davon zweizählig, den anderen einzählig. Es ist davon auszugehen, dass diese Art der Koordination auch bei anderen α-Hydroxycarbonsäuren erfolgen kann.

Weitere Methoden zur Charakterisierung der Komplexe, sowie Untersuchungen zu ihrem Photoverhalten, sind nicht möglich, da in den meisten Fällen kein Feststoff erhalten werden kann, der IR-spektroskopisch und massenspektrometrisch untersucht werden könnte.

3.3 Ru(II)-Komplexe

3.3.1 Reaktionen mit Glycosen und Glycosaminen

Bei der Umsetzung von [RuPPh₃(terpy)Cl₂] mit reduzierenden Zuckern und Glycosaminen entstehen Verbindungen, die bei Raumtemperatur für einige Stunden und bei 0 °C über mehrere Tage hinweg stabil sind. Die Zersetzung erfolgt ¹³C-NMR-spektroskopischen Untersuchungen zufolge vermutlich über eine Disproportionierung des Zuckers in eine Zuckersäure und einen Zuckeralkohol. Dabei bleibt das Metallzentrum im diamagnetischen

Zustand, es wird auch keine Metallabscheidung beobachtet, die eine Reduktion zu elementarem Ruthenium zeigen würde.

Bei den Umsetzungen mit D-Ribose, D-Arabinose und D-Galactose ist im ^{13}C -NMR-Spektrum jeweils nur ein Produkt zu sehen. Bei der Umsetzung mit D-Mannosamin erhält man dagegen zwei Produkte.

Die D-Ribose koordiniert vermutlich in der α -D-Pyranoseform über die Sauerstoffatome an C1 und C2 unter Bildung eines Chelat-Fünfrings. Die Pyranose ergibt sich daraus, dass im ^{13}C -NMR-Spektrum der Umsetzung nur C2 im Bereich zwischen 80 und 90 ppm erscheint, würde eine Furanose vorliegen, wären dort wahrscheinlich zwei Signale zu sehen. Sowohl α - als auch β -D-Ribopyranose können von der Anordnung der OH-Gruppen an C1 und C2 an das Ruthenium koordinieren, allerdings lässt die sehr kleine Kopplungskonstante des Protons an C1 zu dem an C2 vermuten, dass die beiden Protonen in einem annähernd rechten Winkel zueinander stehen, was nur in der α -Pyranoseform realisiert. In der $^4\text{C}_1$ - β -Form würden H1 und H2 im 180° -Winkel zueinander stehen, in der $^1\text{C}_4$ - β -Pyranose wären die OH-Gruppen an C1 und C2 beide in axialer Position und eine Koordination wäre somit nicht möglich. Bei der α -Pyranose ist eine Unterscheidung, ob im Komplex die $^4\text{C}_1$ - oder die $^1\text{C}_4$ -Form koordiniert, nicht möglich, da in beiden Fällen die Kopplungskonstante zwischen den Protonen an C1 und C2 annähernd gleich groß wäre.

Bei der Umsetzung mit D-Arabinose lässt sich das entstandene Produkt nicht genau zuordnen. Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind fünf Signale für den Zucker zu sehen, von denen drei in dem für Furanosen typischen Bereich auftreten. C1 ist sehr stark ins Tieffeld verschoben. Liegt im Komplex die Furanose vor, so ist nur die β -Form zur Koordination fähig. Vergleicht man die Produktsignale mit den Eduktsignalen der β -Arabinofuranose, so ist zu erkennen, dass in diesem Fall das C1 durch die Koordination eine sehr große Tieffeldverschiebung erfährt, während alle anderen Kohlenstoffsignale nur um 1–2 ppm verschoben sind. Dies weicht von der Beobachtung ab, dass alle Kohlenstoffatome, die eine koordinierende OH-Gruppe tragen, einen gewissen CIS erfahren. Eine weitere Möglichkeit wäre das Vorliegen einer dimetallierten Pyranoseform. Dabei würde ein Rutheniumfragment über 1,2 und ein zweites über 3,4 koordinieren. Die CIS-Werte würden für diese Struktur an den koordinierenden Kohlenstoffatomen zwischen 8 und 21 ppm betragen. Allerdings müssten in diesem Fall im ^{13}C -NMR-Spektrum noch Signale der freien D-Arabinose zu sehen sein. Eine Erklärung für die untypischen CIS-Werte des Produkts könnte auch das Umklappen des Sechsrings von der $^4\text{C}_1$ - in die $^1\text{C}_4$ -Form sein. In diesem Fall könnten keine CIS-Werte ermittelt werden, da in Lösung der freie Zucker nicht in dieser Form vorkommt. Eine letzte Möglichkeit für die unpassenden Verschiebungen im ^{13}C -NMR-Spektrum könnte eine Reaktion am anomeren Zentrum der Glycose sein, was zu einem Molekül führen würde, welches dem Methyl- α -D-arabinofuranosid ähneln würde, dessen literaturbekannten NMR-Verschiebungen mit den vorliegenden beinahe übereinstimmen.^[73] Da kein Signal einer Ethergruppe zu erkennen ist,

müsste die Schützung durch ein anderes Molekül erfolgen, möglicherweise in einer Mitsunobu-ähnlichen Reaktion mit Triphenylphosphan.^[8]

Bei der Reaktion der Ruthenium(II)-Sonde mit D-Mannosamin entstehen vermutlich mehrere Komplexspezies. Das Hauptprodukt scheint die 1,2-koordinierte Pyranose zu sein, die Nebenprodukte lassen sich nicht weiter zuordnen, es ist aber zu erkennen, dass die Koordination nicht über C1 stattfindet. Möglicherweise komplexiert das Rutheniumfragment an O2 und O3 der α - und der β -Pyranose.

3.3.2 Nitrosylierung von Ruthenium(II)-Komplexen

Bei der Umsetzung von $[\text{Ru}(\text{PPh}_3)(\text{terpy})(\text{Ala})]\text{BF}_4$ mit Nitrosylhexafluoridophosphat entsteht ein nicht vollständig charakterisierbares, paramagnetisches Produkt. Die röntgenographische Untersuchung entstehender Kristalle zeigt, dass nicht das gewünschte Produkt entstanden ist, sondern eine Verbindung, in der die Aminosäure durch zwei einzähnige Liganden substituiert wird. Einer dieser monodentaten Liganden ist NO, der zweite lässt sich aber aufgrund der mangelnden Qualität des Datensatzes nicht ermitteln. Da eine stöchiometrische Einwaage der Nitrosylquelle aufgrund der geringen Ansatzgröße nicht möglich ist, könnte ein möglicher Überschuss an NO^+ zur Verdrängung des Alanins aus der Verbindung führen. Auch wurde die Reaktion wässrig aufgearbeitet, um Reste des NOPF_6 zu vernichten. Dabei könnte ein möglicher zweiter NO-Ligand am Ruthenium mit Wasser reagieren und zu einer Nitrito-Gruppe oxidiert werden. Eine Aufklärung der Reaktion ist bis zum derzeitigen Moment nicht möglich und macht weitere Untersuchungen erforderlich.

3.4 Photoinduzierte Ereignisse an $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexen

3.4.1 Photoinduzierte Bindungsisomerie

Bei der Untersuchung der synthetisierten $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe auf photoinduzierte Bindungsisomerie zeigt sich, dass neben den Eduktkomplexen $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ und $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bipyr})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$, nur $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{glycH}_{-1})]\text{BPh}_4$ metastabile Zustände bildet. Dies lässt sich bei dem bisherigen Wissensstand nicht erklären. Die Verbindung bildet weder in ihrer Struktur noch in ihren spektroskopischen Eigenschaften eine Ausnahme unter den untersuchten Verbindungen, dennoch zeigen weder das bipyr-Analogon, noch die terpy-Verbindungen mit dem sehr ähnlichen Liganden Milchsäure den PLI-Effekt. Auch scheint das Gegenion einen gewissen Einfluss zu besitzen, da bei der Bestrahlung von **4** keine metastabilen Zustände erzeugt werden können. Dieser Einfluss kommt aber nicht immer zum tragen, da die Eduktverbindungen, die metastabile Zustände erzeugen, wie **4**, als Hexafluoridophosphat-Verbindung vorliegen. Es scheint also ein Zusammenspiel aus den Substituenten am Ruthenium und dem Gegenion des Komplexes zu bestehen, welche die

Fähigkeit zur Bildung von Isonitrosyl- und side-on-gebundenen Komplexen bewirkt. Der Gedanke, dass die Stärke der N–O-Bindung das PLI-Verhalten beeinflusst, liegt bei der Betrachtung der Wellenzahlen bisher untersuchter Verbindungen nahe, lässt sich aber auf die in dieser Arbeit untersuchten Verbindungen nicht übertragen, da die PLI-zeigenden Verbindungen Wellenzahlen von 1861–1927 cm^{-1} besitzen. Und auch Komplexe, deren NO-Valenzschwingung in diesem Bereich liegen, sind nicht in der Lage, MSI oder MSII-Zustände auszubilden.

3.4.2 Photorelease

Alle untersuchten Komplexe mit Ausnahme der Eduktkomplexe, die zwei Chloridoliganden besitzen, zeigen beim Bestrahlen mit Licht unterschiedlicher Wellenlängen die Abgabe von NO. Diese folgt einer Reaktion zweiter Ordnung und wird durch die Summe zweier Exponentialfunktionen beschrieben. Bei Raumtemperatur erfolgt der Release deutlich schneller als bei 80 K, auch die Wellenlänge des eingestrahlten Lichts beeinflusst die Geschwindigkeit. So ist die Reaktion bei 422.5 nm deutlich schneller als bei 532 nm. Auch lässt sich feststellen, dass die Freisetzung bei kleineren Sauerstoffliganden schneller erfolgt als bei Liganden mit größeren Resten. Der Mechanismus, nach dem die Abgabe von NO erfolgt, ist bisher nicht geklärt. Es werden mehrere Möglichkeiten diskutiert. Zum einen könnte der NO-Ligand in einem einstufigen Prozess nach der Anregung seines π^* -Orbitals in den MSII-Zustand relaxieren oder freigesetzt werden. Zum anderen könnte in einem zweistufigen Prozess zunächst der MSII-Zustand eingenommen werden, aus welchen nach weiterer Anregung mit derselben Wellenlänge das NO freigesetzt wird.^[68]

4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit konnten neue $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe synthetisiert und zum Teil auch kristallisiert werden. Eine Übersicht der erhaltenen kristallinen Verbindungen ist in Tabelle 31 gegeben, die Bindungslängen und -winkel des Rutheniumnitrosyl-Fragments, sowie die IR-spektroskopisch ermittelte NO-Streckschwingung, sind in Tabelle 32 zusammengefasst.

Tabelle 31: Kristallin erhaltene Verbindungen.

Liste der nummerierten $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe	
1	$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{ox})]\text{PF}_6 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$
2	$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{ox})]\text{oxH} \cdot 0.5 \text{oxH}_2 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$
3	$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{GlyacH}_{-2})]\text{BPh}_4 \cdot \text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$
4	$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{GlyacH}_{-2})]\text{PF}_6 \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$
5	$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{rac-LacH}_{-2})]\text{PF}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$
6	$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{rac-MalH}_{-2})]\text{PF}_6$
7	$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{L-MalH}_{-2})]\text{PF}_6$
8	$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{Xyl1,5A1,2H}_{-3})] \cdot 3 \text{d}_6\text{-DMSO}$
9	$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{AnErytH}_{-2})]\text{BPh}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
10	$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{EthdH}_{-2})]\text{BPh}_4 \cdot 0.5 \text{C}_3\text{H}_6\text{O}$
11	$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{ThreH}_{-2})]\text{BPh}_4$
12	$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bipy})(\text{ox})]\text{PF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
13	$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bipy})(\text{GlyacH}_{-2})]\text{BPh}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
14	$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bipy})(\text{rac-MalH}_{-2})]\text{PF}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$
15	$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpma})(\text{ox})]\text{PF}_6$
16	$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpp})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$
17	$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpp})(\text{ox})]\text{PF}_6$
18	$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpy})(\text{ox})(\text{oxH})]$
19	$[\{\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpy})\}_2(\text{Xyl1,5A1,2;4,5H}_{-4})]$
20	$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpm})\text{Cl}_3] \cdot \text{DMSO}$
21	$[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpm})(\text{ox})(\text{oxH})]$

Im ersten Teil dieser Arbeit wurden Komplexe mit den dreizähligen Neutralliganden terpy, bipy, bpma und bpp synthetisiert und weiter mit Sauerstoffchelatoren zu monokationischen, sowie im Falle von **8**, zu neutralen Verbindungen umgesetzt. Die Reaktionen erfolgten in wässriger Lösung aus dem Eduktkomplex, einem zehnfachen Überschuss des Sauerstoffliganden und einem leichten Überschuss Natronlauge. Für ^{13}C -NMR-, IR-spektroskopische und massenspektrometrische Untersuchungen wurden die Produkte mit Tetraphenylborat aus der Reaktionslösung gefällt, die Verbindungen **1**, **4–7**, **12** und **14–17**

wurden aus der noch heiß abfiltrierten Reaktionslösung als Hexafluoridophosphat-Salze kristallin erhalten.

Tabelle 32: Bindungslängen (Å), -winkel (°) und die NO-Streckschwingung (cm⁻¹) der kristallin erhaltenen {RuNO}⁶-Komplexe.

Verbindung	Ru–N	N–O	Ru–N–O	IR(NO)
1	1.7509(17)	1.137(2)	170.34(16)	1922
2	1.750(4)	1.140(5)	176.7(3)	a
3	1.750(3)	1.157(5)	167.1(3)	1851
4	1.7565(18)	1.149(3)	169.81(18)	1853
5	1.764(3)	1.147(5)	172.3(4)	1835
6	1.754(3)	1.156(4)	169.9(4)	1845
7	1.760(3)	1.130(4)	170.5(3)	a
8	1.768(4)	1.147(6)	169.9(4)	a
9	1.764(5)	1.140(6)	170.5(4)	1834
10	1.750(2)	1.151(4)	171.0(3)	1836
11	1.759(7)	1.152(10)	173.0(6)	1831
12	1.757(3)	1.134(4)	176.9(2)	1919
13	1.765(3)	1.153(4)	169.8(3)	1853
14	1.757(2)	1.134(4)	173.4(3)	1860
15	1.745(3)	1.142(4)	176.2(3)	a
16^b	1.754(3)	1.141(4)	173.6(3)	1878
	1.752(3)	1.144(4)	175.5(3)	
17^b	1.747(4)	1.151(6)	167.1(4)	a
	1.747(4)	1.154(6)	172.2(4)	
18	1.742(4)	1.152(4)	177.2(3)	a
19^c	1.747(8)	1.175(13)	170.3(10)	a
	1.757(9)	1.132(12)	177.0(10)	
20^b	1.745(6)	1.135(8)	174.0(6)	1866
	1.747(6)	1.143(8)	170.7(5)	
21	1.746(3)	1.138(4)	178.1(3)	a

^a Aufgrund der geringen Ausbeute konnte kein IR-Spektrum aufgenommen werden.

^b Die asymmetrische Einheit enthält zwei Formeleinheiten.

^c Zweikernige Verbindung

Das Edukt [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ konnte erfolgreich mit Diolen, Polyolen, Methylglycosiden, α-Hydroxycarbonsäuren und Oxalsäure umgesetzt werden. Die Verbindungen **1–11** wurden kristallin erhalten. In allen Strukturen ist das Ruthenium verzerrt oktaedrisch von seinen Liganden umgeben. War der eingesetzte Sauerstoffchelator eine

α -Hydroxycarbonsäure, so koordinierte immer die Hydroxyfunktion des Ligandens trans zum Nitrosylligand.

Bei den Reaktionen von Ru(NO)(terpy) mit Polyolen und Methylglycosiden konnten, mit Ausnahme von **11**, keine kristallinen Produkte gewonnen werden, NMR-spektroskopische Untersuchungen zeigten jedoch, dass immer die maximale Anzahl an möglichen Produktisomeren entstanden sind. Diese ergeben sich sowohl aus allen vicinalen Koordinationen an cis-ständigen OH-Gruppen, die der jeweilige Ligand zulässt, als auch in der Stellung der bindenden Sauerstoffatome bezüglich des NO-Liganden. Bei den Umsetzungen mit α -Hydroxycarbonsäuren wurde aufgrund der bevorzugten Koordination der Hydroxyfunktion trans zum Nitrosylliganden jeweils nur eine Produktspezies erhalten.

Bei den {RuNO}⁶-Verbindungen mit den Stickstoffliganden bipy, bpma und bpp waren nur Reaktionen mit α -Hydroxycarbonsäuren und Oxalsäure erfolgreich. Dabei erfolgte die Koordination an das Rutheniumnitrosyl-Fragment wie bei den Ru(NO)(terpy)-Komplexen mit der Hydroxygruppe trans zum NO. Alle drei Systeme zeigen aufgrund ihrer weniger planaren Hilfsligand-Anordnung eine geringere Kristallisationsneigung als die terpy-Komplexe. So konnten mit dem Hilfsliganden bipy nur die Verbindungen **12–14** kristallin erhalten werden, mit den beiden anderen wurden nur aus der Umsetzung mit Oxalsäure Kristalle erhalten (**15**, **17**). Bei Reaktionen mit Diolen, Polyolen oder Methylglycosiden wurden ausschließlich paramagnetische, nicht charakterisierbare Verbindungen erhalten.

In dem zweiten Teil dieser Arbeit wurden Komplexe mit den zweizähligen Neutralliganden bpy und bpm mit Sauerstoffchelatoren aus der Klasse der Polyole und α -Hydroxycarbonsäuren umgesetzt. Die entstandenen Verbindungen zeigten nur geringe Kristallisationsneigung, so dass mit dem Liganden bpy nur **18** und **19** strukturell aufgeklärt werden konnten. Mit **19** konnte auch der einzige zweikernige Komplex dieser Arbeit kristallin erhalten werden. Mit bpm kristallisierte der Eduktkomplex **20** und die Verbindung **21**. NMR-spektroskopische Untersuchungen ließen darauf schließen, dass bei Umsetzungen von Ru(NO)(bpy) mit den α -Hydroxycarbonsäuren Glycolsäure, Milchsäure, Äpfelsäure und D-Chinasäure, sowie mit den Zuckeralkoholen Xylit und Ribit eine Koordination stattfand. Ru(NO)(bpm) schien mit Glycolsäure, Zitronensäure und Xylit reagiert zu haben.

Im dritten präparativen Teil der Arbeit wurde die Reaktivität des Ru(II)-Komplexes [Ru(PPh₃)(terpy)Cl₂] untersucht. Dieser wurde aus Zeitgründen nur mit exemplarischen Liganden aus verschiedenen Substanzklassen umgesetzt. Mit der Aminosäure L-Alanin konnte ein Feststoff erhalten werden, der massenspektrometrisch und ¹³C-NMR-spektroskopisch untersucht wurde und als [Ru(PPh₃)(terpy)(rac-Ala)]BF₄ identifiziert werden konnte. Versuche, in diesem Komplex die Triphenylphosphin-Gruppe durch ein Nitrosylkation zu substituieren, scheiterten und lieferten ein nicht vollständig charakterisierbares Produkt, aus dem die Aminosäure verdrängt wurde. Die Verbindung [Ru(PPh₃)(terpy)Cl₂] wurde auch mit den reduzierenden Glycosen D-Ribose, D-Arabinose und D-Galactose, sowie mit dem Glycosamin D-Mannosamin umgesetzt. Das Produkt aus der

Reaktion mit D-Ribose konnte 2D-NMR-spektroskopisch untersucht werden, was zeigte, dass im Komplex 1,2-koordinierte α -D-Ribopyranose vorlag. Bei der Umsetzung mit D-Arabinose entstand ein nicht vollständig charakterisierbares Produkt, während bei der Umsetzung mit D-Galactose eine Furanoseform des Zuckers zu koordinieren schien. Bei allen drei Glycosen war in den ^{13}C -NMR-Spektren jeweils nur ein Signalsatz zu sehen. Im Gegensatz dazu wurde bei der Reaktion mit D-Mannosamin ein Produktgemisch aus drei Isomeren erhalten, vermutlich liegt sowohl 1,2-koordinierte, als auch die α - und β -Form der 2,3-koordinierten Pyranose vor.

Im vierten Teil der Arbeit wurden einige der $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe mit dreizähligen Stickstoffneutralliganden auf ihre Photoreaktivität hin untersucht. Die Substanzen wurden dazu mit Kaliumbromid verrieben und gepresst und anschließend mit Licht verschiedener Wellenlängen bestrahlt. Um zu ermitteln, ob in dem jeweiligen Komplex beim Belichten photoinduzierte Bindungsisomerie stattfindet, fanden die Messungen bei 80 K statt, dagegen wurden die Versuche, bei denen das Photorelease-Verhalten, also die Abgabe von NO beim Bestrahlen, bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Photoreaktionen wurden IR-spektroskopisch verfolgt. Dabei zeigte sich, dass nur in den Verbindungen $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})(\text{glycH}_{-1})]\text{BPh}_4$ und $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bipyr})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ die metastabilen Zustände erzeugt werden konnten. In der ersten Substanz konnte beim Bestrahlen mit Licht der Wellenlänge 488 nm ein Maximum von 9.5 % des Stickstoffmonoxid-Liganden in den MSI-Zustand überführt werden, dieser ließ sich beim Belichten mit 1064 nm etwa zur Hälfte in den MSII-Zustand überführen, die andere Hälfte schaltete in den Grundzustand zurück. Im IR-Spektrum zeigt sich die Bande des Grundzustands bei 1861 cm^{-1} , MSI erscheint bei 1732 cm^{-1} und der side-on-gebundene MSII-Komplex bei 1550 cm^{-1} . In $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bipyr})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ konnte nur der MSI-Komplex gebildet werden, die mit 7 % maximale Population des Isonitrosyl-Zustands ließ sich mit Licht der Wellenlänge 405 nm erzeugen. Dabei verringerte sich die Wellenzahl der N–O-Streckschwingung von 1927 cm^{-1} im Grundzustand auf 1798 cm^{-1} . Die anderen untersuchten Verbindungen zeigten beim Bestrahlen mit Licht ausschließlich die Freisetzung von NO. Dies fand in Abhängigkeit vom koordinierenden Sauerstoffchelator mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten statt. Auch die eingestrahlte Wellenlänge beeinflusste die Schnelligkeit des NO-Photorelease. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen sind in Tabelle 33 zusammengefasst. Dabei war zu erkennen, dass die maximale Geschwindigkeit der Freisetzung bei Belichtung mit 442.5 nm stattfand, und die Geschwindigkeit mit steigender Kettenlänge des Liganden abnahm.

Tabelle 33: Zusammenfassung der NO-Photorelease-Untersuchungen an {RuNO}⁶-Komplexen bei Raumtemperatur.

Verbindung	λ (nm)	Q_1 (J cm ⁻²)	Q_2 (J cm ⁻²)
[Ru(NO)(terpy)(GlyacH ₋₂)]BPh ₄	442.5	500(60)	28(2)
[Ru(NO)(terpy)(rac-LacH ₋₂)]BPh ₄	442.5	263(9)	38(3)
	532	1515(135)	115(3)
[Ru(NO)(bipyr)(GlyacH ₋₂)]BPh ₄	442.5	280(4)	27(7)
	532	2310(121)	274(6)
[Ru(NO)(bipyr)(rac-LacH ₋₂)]BPh ₄	422.5	218(6)	27(6)
[Ru(NO)(bipyr)(D-Glc1A1,2H ₋₂)]BPh ₄	422.5	413(4)	59(1)

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechniken

Alle Versuche mit $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexen wurden, wenn nicht anders angegeben, unter Luftatmosphäre in Wasser bei Temperaturen zwischen 80–100 °C durchgeführt. Bei monokationischen Verbindungen werden die NMR-Spektren der Verbindungen in deuteriertem DMSO aufgenommen, in dem das durch Fällungisolierte Produkt gelöst wird. Kristalle wurden aus DMSO oder aus Aceton erhalten, im Falle der Hexafluoridophosphate aus Wasser.

Alle Versuche mit Ru(II) wurden in Methanol bei Raumtemperatur durchgeführt. NMR-Spektren wurden aus den Reaktionslösungen aufgenommen. Für 2D-NMR-spektroskopische Untersuchungen wurden die Versuche in deuteriertem Methanol durchgeführt.

5.2 Analytische Methoden

Kristallauswahl:	Leica MZ6 mit Polarisationsseinheit
Röntgenbeugungsexperimente:	Oxford Diffraction XCalibur Kappa CCD mit Oxford Diffraction Kühlanlage Nonius Kappa CCD mit FR591 Drehanode und Oxford Cryostream Kühlanlage
NMR-Spektroskopie:	Jeol EX 400 Jeol GSX 270 Jeol Eclipse 400 Jeol Eclipse 500
Massenspektrometrie:	FAB: Jeol JMS-700 ESI: Thermo Finnigan LTQ FT; Thermo Finnigan IonMax Ionenquelle mit ESI-Kopf
IR-Spektroskopie:	Jasco FT/IR-460Plus mit ATR Diamond Plate
UV/Vis-Spektroskopie:	Varian Cary 50
Zentrifuge:	Heraeus Instruments Labofuge 400e

5.3 Reagenzien

Anhydroerythritol	97 %	Aldrich
Aceton	≥99.8 %	Acros
Ribit	≥99 %	Fluka
L-Äpfelsäure	≥99 %	Fluka
rac-Äpfelsäure	≥99 %	Fluka

L-Alanin	98 %	Aldrich
Ammoniumhexafluoridophosphat	≥98 %	Fluka
D-Arabinose	≥99 %	Fluka
D-Arabit		Senn Chemicals
2,2`-Bipyridin	99+%	Aldrich
2,6-Bis(brommethyl)pyridin	98 %	Aldrich
D-Chinasäure	≥98.0 %	Fluka
R(-)-Citramalsäure	98 %	Aldrich
Dichlormethan	≥ 98.0 %	Fluka
Dichlorotris(triphenylphosphino)ruthenium(II)	99 %	ABCR
Diethylether	≥99.8 %	Fluka
Dimethylsulfoxid	99.7 %	Acros
d ₆ -Dimethylsulfoxid	99.8 %	Euriso-top
Di-(2-picolyl)amin	≥97 %	Aldrich
Ethanol	99.8 %	Fluka
Ethanol abs.	≥99.8 %	Merck
Ethylenglycol (1,2-Etandiol)	> 99.5 %	Fluka
D-Galactose	> 99.5 %	Fluka
D-Galacturonsäure	~ 99 %	Fluka
D-Gluconsäure	~ 50 %	Merck
D-Glucurono-3,6-lacton	99+ %	Acros
Glycolsäure	~ 99 %	Fluka
Kaliumchlorid	≥ 99.5 %	Fluka
Kaliumnitrit	96+ %	Acros
Lactobionsäure	~ 30 %	Südzucker
Maltobionsäure	~ 30 %	Südzucker
D-Mannit	≥99 %	Fluka
D-Mannosamin-Hydrochlorid	> 98.0 %	Fluka
Methanol	99.8 %	Fluka
d ₄ -Methanol	99.8 %	Euriso-top
Methyl-α-D-glucopyranosid	> 99 %	Fluka
Methyl-α-D-mannopyranosid	> 99 %	Fluka
Methyl-β-D-galactopyranosid	≥ 98.0 %	Fluka
Methyl-β-D-ribosepyranosid		Laborherstellung ^[74]
Methyl-β-D-xylopyranosid	> 99 %	Aldrich
rac-Milchsäure	90 %	Fluka
Natriumchlorid	> 99.5 %	Merck
Natriumtetraphenylborat	≥99.5 %	Fluka

Natronlauge 1.0 M	Maßlösung	VWR
Natronlauge 0.1 M	Maßlösung	VWR
Oxalsäure-Dihydrat	99.5 %	Grüssing
Palladium(II)acetat	47 % Pd	Merck
Pyrrolidin	99+%	Acros
D-Ribose		Senn Chemicals
Ruthenium(III)-chlorid-Hydrat	99.9%	ABCR
Rutheniumnitrosylchlorid-Hydrat	39.6 % Ru	Chempur
Salzsäure	37 % rauchend	Biesterfeld-Graën
2,2':6, 2''-Terpyridin	98 %	Aldrich
Tetrahydrofuran	≥ 99.5 %	Fluka
rac-Threit	97 %	Aldrich
Toluol	≥ 99.5 %	Fluka
Wasser	entionisiert	Hausanlage
L-Weinsäure	99.5 %	Fluka
rac-Weinsäure	≥ 99 %	Fluka
Xylarsäure	≥98.5 %	Eridania Beghin-Say
Xylit	> 99 %	Fluka
Zitronensäure-Monohydrat	≥ 99.5 %	Fluka

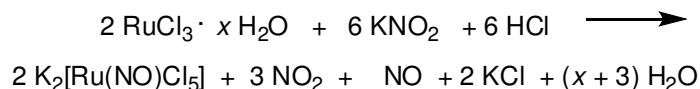
Anmerkungen

¹³C-NMR-Verschiebungen: Bei schlechtem Signal/Rausch-Verhältnis oder bei vielen Produktisomeren in Lösung wird für den Hilfsliganden und das Gegenion nur ein Bereich angegeben. Ist im ¹³C-NMR-Spektrum nur zu erkennen, dass eine Reaktion stattgefunden hat, eine genaue Zuordnung aber nicht möglich ist, werden nur die Signallagen angegeben.

Ausbeuten: Können die Produkte nicht isoliert werden, oder besteht die Ausbeute aus wenigen Kristallen, werden für die jeweiligen Reaktionen keine Ausbeuten angegeben.

5.4 Darstellung und Charakterisierung der Ausgangsverbindungen

5.4.1 Synthese von Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat^[75]



Reagenzien: Ruthenium(III)-chlorid-Hydrat, Diethylether, Kaliumnitrit, Salzsäure konz., Wasser.

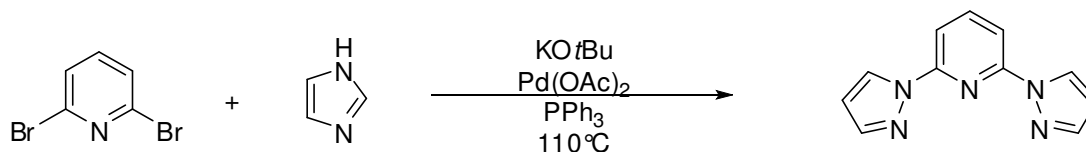
Durchführung: Ruthenium(III)-chlorid-Hydrat (7.993 g, 30.57 mmol) wird in 60 mL Wasser gelöst und auf 80 °C erwärmt. Kaliumnitrit (7.805 g, 91.71 mmol) wird zugegeben und anschließend 60 mL konzentrierte Salzsäure tropfenweise zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für 75 min bei 80 °C gerührt und das Wasser anschließend fast völlig im Vakuum entfernt. Der entstandene dunkelrote Niederschlag wird abfiltriert, mit wenig eiskaltem Wasser und 100 mL Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 10.805 g (91 %), dunkelroter Feststoff.

Analytik:

FT-IR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 1898$ (s, NO).

5.4.2 Synthese von 2,6-Bispyrazolylpyridin



Reagenzien: 2,6-Dibromopyridin, Pyrazol, Kalium-tert-butanolat, Palladiumacetat, Triphenylphosphin, Dioxan, Ethylacetat, Celite, Kieselgel, Isohexan.

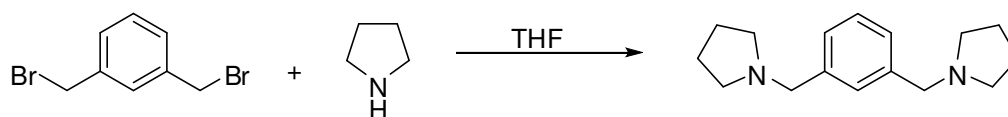
Durchführung: In einem Schlenkkolben werden 2,6-Dibromopyridin (9.48 g, 40 mmol), Pyrazol (6.53 g, 96 mmol), Palladiumacetat (0.45 g, 2 mmol), Kalium-tert-Butanolat (11.22 g, 100 mmol) und Triphenylphosphin (1.05 g, 4 mmol) vorgelegt. Anschließend werden unter Rühren 200 mL Dioxan zugegeben und die Suspension für 48 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Gemisch durch Celite filtriert und das Filtrat im Vakuum bis zur Trockene eingedunstet. Anschließend wird das Produkt säulenchromatographisch aufgereinigt. Dabei beginnt man die Elution mit einem Lösungsmittelgemisch aus Isohexan/Ethylacetat im Verhältnis 20 : 1 um das Nebenprodukt zu eluieren, dann wird das Lösungsmittelgemisch im Verhältnis 10 : 1 eingesetzt, um das Produkt zu erhalten. Das Lösungsmittel wird im Vakuum vollständig entfernt.

Ausbeute: 4.77 g (55 %), weißer Feststoff.

Analytik:

¹³C{¹H}-NMR (CDCl₃, 400 MHz): δ [ppm] = 150.18 (2C, C_q), 142.53 (2C, CH), 141.56 (CH), 127.14 (2C, CH), 109.51 (2C, CH), 108.11 (2C, CH).

MS (DEI): $m/z = 211.32$ [M⁺].

5.4.3 Synthese von 2,6-Bis-pyrrolidin-1-ylmethyl-pyridin^[60]

Reagenzien: 2,6-Bis(bromomethyl)pyridin, Tetrahydrofuran, Pyrrolidin, Dichlormethan, Natronlauge (1 M), Natriumchlorid, Wasser.

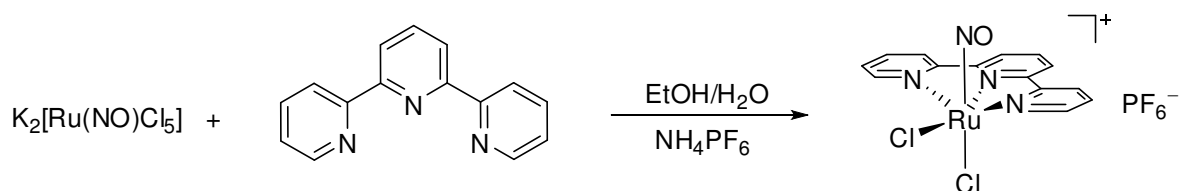
Durchführung: 2,6-Bis(bromomethyl)pyridin (1.05 g, 3.96 mmol) wird in Tetrahydrofuran (4 mL) gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend wird Pyrrolidin (3.464 g, 4 mL, 48.7 mmol) tropfenweise zugegeben, das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur erwärmt und für 24 Stunden gerührt. Die farblose Flüssigkeit wird im Vakuum eingengt, der Rückstand in 75 mL Dichlormethan aufgenommen und mit 1 N NaOH (3 × 30 mL) und konzentrierter Natriumchlorid-Lösung (30 mL) gewaschen. Das Lösungsmittel wird im Vakuum vollständig entfernt.

Ausbeute: 850 mg (87.5 %), hellgelbes Öl.

Analytik:

¹H-NMR (CDCl₃): δ [ppm] = 7.55–7.50 (t, 1 H, ³J = 7.72 Hz), 7.22–7.19 (d, 2 H, ³J = 7.72 Hz), 3.70 (s, 4 H), 2.54–2.46 (m, 8 H), 1.78–1.64 (m, 8 H).

¹³C{¹H}-NMR (d₆-DMSO): δ [ppm] = 158.82 (2C, C_q), 136.61 (1C, CH), 120.85 (2C, CH), 62.31 (2C, CH₂), 54.27 (4C, CH₂), 23.57 (4C, CH₂).

5.4.4 Synthese von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ ^[48]

Reagenzien: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat (siehe 5.4.1), 2,2':6,2''-Terpyridin, Kaliumchlorid, Ammoniumhexafluoridophosphat, Ethanol, Wasser, Methanol, Diethylether.

Durchführung: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat (600 mg, 1.56 mmol) und Kaliumchlorid (2.40 g, 32.20 mmol) werden in 120 mL eines Ethanol/Wasser-Gemisches (3:1) vorgelegt und anschließend 2,2':6,2''-Terpyridin (360 mg, 1.56 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird Ammoniumhexafluoridophosphat (600 mg, 3.68 mmol) zugegeben, der entstehende braune Niederschlag abfiltriert, mit Wasser, Methanol und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

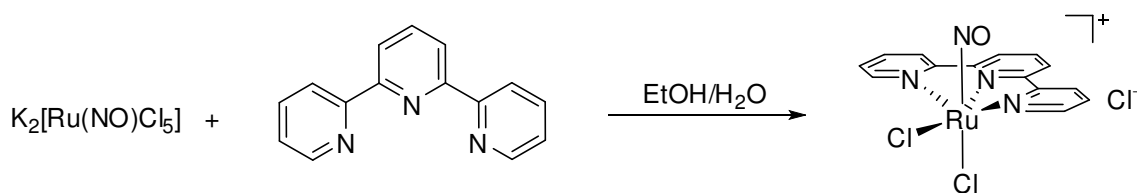
Ausbeute: 498 mg (55 %), brauner Feststoff.

Analytik:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -DMSO): δ [ppm] = 158.30 (2C, C_q), 154.50 (2C, C_q), 153.66 (2C, CHN), 145.21 (1C, CH), 143.76 (2C, CH), 130.26 (2C, CH), 127.35 (2C, CH), 126.20 (2C, CH).

HR-MS (ESI⁺): $m/z = 434.9337$ [M^+].

FT-IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 1893$ (NO).

5.4.5 Synthese von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{terpy})\text{Cl}_2]\text{Cl}$ 

Reagenzien: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat (siehe 5.4.1), 2,2':6,2''-Terpyridin, Kaliumchlorid, Ethanol, Wasser, Methanol, Diethylether.

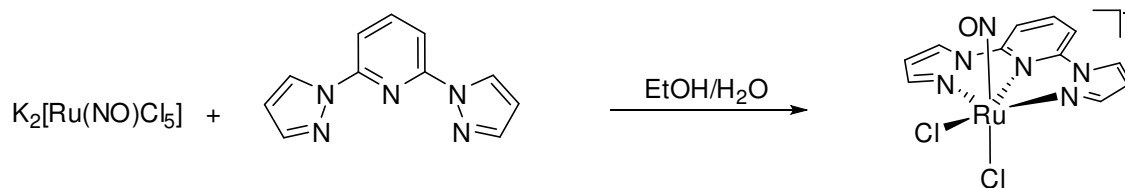
Durchführung: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat (600 mg, 1.56 mmol) und KCl (0.90 g) werden in 120 mL eines Ethanol/Wasser-Gemisches (3:1) vorgelegt und anschließend 2,2':6,2''-Terpyridin (374 mg, 1.56 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird die Lösung im Vakuum eingedampft, der entstandene braune Niederschlag abfiltriert und mit Wasser, Methanol und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 245 mg (ca. 30 %), brauner Feststoff.

Analytik:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -DMSO): δ [ppm] = 154.77 (2C, C_q), 154.51 (2C, C_q), 152.82 (2C, CHN), 145.27 (1C, CH), 142.63 (2C, CH), 130.23 (2C, CH), 126.98 (2C, CH), 125.58 (2C, CH).

FT-IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 1899 (NO).

5.4.6 Synthese von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bipyr})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ 

Reagenzien: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat (siehe 5.4.1), 2,6-Bispyrazolylpyridin, Kaliumchlorid, Ammoniumhexafluoridophosphat, Ethanol, Wasser, Methanol, Diethylether.

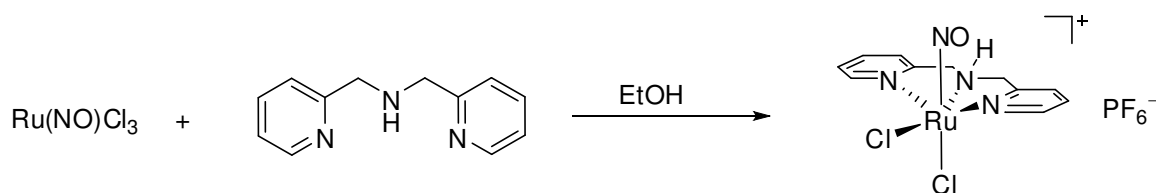
Durchführung: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat (800 mg, 2.07 mmol) und KCl (1.20 g, 16.10 mmol) werden in 120 mL eines Ethanol/Wasser-Gemisches (3:1) vorgelegt und anschließend 2,6-Bispyrazolylpyridin (437 mg, 2.07 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird Ammoniumhexafluoridophosphat (337 mg, 2.07 mmol) zugegeben und das Gemisch im Vakuum eingengt. Der entstehende braune Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser, Methanol und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 724 mg (63 %), dunkelbrauner Feststoff.

Analytik:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (d_6 -DMSO): δ [ppm] = 149.45 (3C, CH), 145.13 (2C, C_q), 135.86 (2C, CH), 113.22 (2C, CH), 110.51 (2C, CH).

FT-IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3149 (w), 3118 (w), 1927 (m, NO), 1629 (w), 1584 (m), 1529 (m), 1487 (m), 1409 (m), 1346 (m), 1312 (m), 1223 (w), 1177 (m), 1056 (m), 975 (m), 832 (s), 772 (s), 719 (s).

5.4.7 Synthese von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpma})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ 

Reagenzien: Rutheniumnitrosylchlorid-Hydrat, Di-(2-picolyl)amin, Ethanol, Ammoniumhexafluoridophosphat, Wasser.

Durchführung: In einem Schlenkcolben wird Rutheniumnitrosylchlorid-Hydrat (960 mg, 3.678 mmol) unter Stickstoff-Atmosphäre in 50 mL Ethanol gelöst. Anschließend wird Di-(2-picolyl)amin (662 μL , 3.678 mmol) zugegeben und das Gemisch für eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird Ammoniumhexafluoridophosphat (600 mg, 3.678 mmol) unter Rühren zugegeben, wodurch ein braun-roter Niederschlag entsteht. Das Produkt wird abfiltriert, mit Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

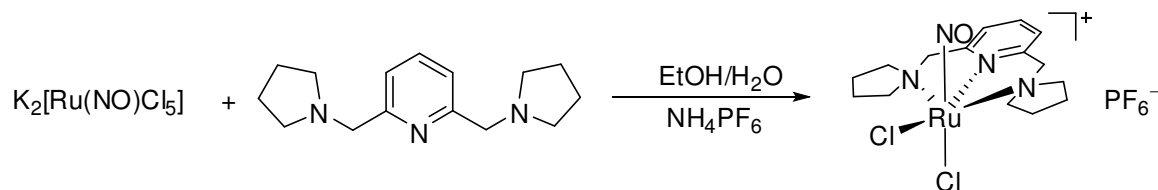
Ausbeute: 1.2 g (81 %), brauner Feststoff.

Analytik:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, d_6 -DMSO): δ [ppm] = 167.5 (2C, C5), 162.9 (2C), 162.1 (2C), 150.8 (2C, C1), 142.3 (2C, C3), 126.0 (2C, C4), 124.4 (2C, C2), 60.6 (2C, C6).

HR-MS (ESI⁺): $m/z = 402.9481$ [M^+].

FT-IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2975$ (w), 2160 (w), 2035 (w), 1898 (NO) (m), 1611 (w), 1596 (w), 1484 (w), 1441 (w), 1303 (w), 1283 (w), 1254 (w), 1164 (w), 1110 (w), 1053 (w), 1036 (w), 946 (w), 878 (w), 833 (s), 766 (m), 740 (w), 726 (w), 662 (w), 640 (w), 628 (w), 622 (w), 614 (w), 608 (w).

5.4.8 Synthese von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpp})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ 

Reagenzien: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat (siehe 5.4.1), 2,6-Bispyrrolidin-1-ylmethylpyridin, Kaliumchlorid, Ammoniumhexafluoridophosphat, Ethanol, Wasser, Methanol, Diethylether.

Durchführung: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat (296 mg, 0.77 mmol) wird in einem EtOH/H₂O-Gemisch (45 mL : 15 mL) gelöst und 2,6-Bispyrrolidin-1-ylmethylpyridin (190 mg, 0.77 mmol) zugegeben. Anschließend wird das Reaktionsgemisch für eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Danach wird Ammoniumhexafluoridophosphat (125 mg, 0.77 mmol) zugegeben und die Lösung im Vakuum fast bis zur Trockne eingengt. Der entstehende braune Feststoff wird abfiltriert, mit 30 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

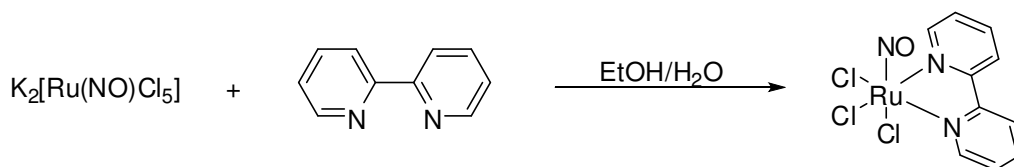
Ausbeute: 134 mg (29 %), braunes Feststoff.

Analytik:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, d₆-DMSO): δ [ppm] = 158.2 (2C, C3), 143.7 (C1), 122.6 (2C, C2), 68.3 (2C, C4), 64.2 (4C, C5, C8), 21.6 (4C, C6, C7).

MS (ESI⁺): $m/z = 447.03$ [M^+].

FT-IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2981$ (w), 1878 (m, NO), 1608 (w), 1580 (w), 1468 (w), 1423 (w), 1284 (w), 1261 (w), 1176 (w), 1101 (w), 1049 (w), 963 (w), 931(w), 872 (w), 833 (s), 784(m), 741 (w), 723 (w), 696 (w), 627 (w), 616 (m), 611 (m), 604 (w).

5.4.9 Synthese von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpy})\text{Cl}_3]$ 

Reagenzien: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat (siehe 5.4.1), 2,2'-Bipyridin, Kaliumchlorid, Ethanol, Wasser, Methanol, Diethylether.

Durchführung: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat (1.20 mg, 3.12 mmol) und Kaliumchlorid (1.80 g, 16.10 mmol) werden in 240 mL eines Ethanol/Wasser-Gemisches (3 : 1) vorgelegt und anschließend 2,2'-Bipyridin (500 mg, 3.20 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Gemisch im Vakuum zur Hälfte reduziert und der entstehende braune Niederschlag abfiltriert, mit Wasser, Methanol und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 0.88 g (71 %), dunkelbrauner Feststoff.

Analytik:

mer- $[\text{Ru}(\text{NO})\text{bpy}]\text{Cl}_3$:

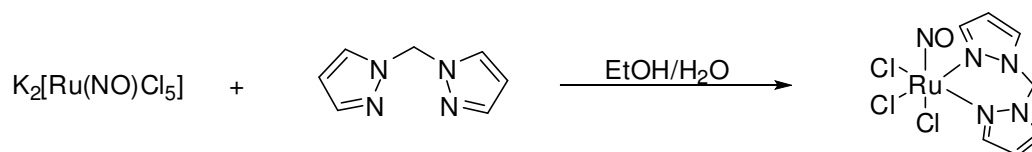
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, d_6 -DMSO): δ [ppm] = 153.60 (C_{bpy}), 153.40 (C_{bpy}), 152.33 (CH_{bpy}), 149.44 (CH_{bpy}), 142.67 (CH_{bpy}), 141.53 (CH_{bpy}), 128.92 (CH_{bpy}), 127.84 (CH_{bpy}), 125.31 (CH_{bpy}), 124.30 (CH_{bpy}).

MS (DEI⁺): $m/z = 395.2$ [M^+].

fac- $[\text{Ru}(\text{NO})\text{bpy}]\text{Cl}_3$:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, d_6 -DMSO): δ [ppm] = 156.00 (2C, C_{bpy}), 150.17 (2C, CH_{bpy}), 142.27 (2C, CH_{bpy}), 127.79 (2C, CH_{bpy}), 124.74 (2C, CH_{bpy}).

FT-IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 1875$ (s), 1601 (m), 1494 (m), 1463 (m), 1446 (m), 1419 (m), 1306 (m), 1244 (m), 1171 (m), 1157 (m), 1106 (m), 1039 (m), 771 (s), 726 (s), 669 (m), 605 (m).

5.4.10 Synthese von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpm})\text{Cl}_3]$ 

Reagenzien: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat (siehe 5.4.1), 1,1'-Bispyrazolylmethan^[63], Kaliumchlorid, Ethanol, Wasser, Methanol, Diethylether.

Durchführung: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat (1.20 mg, 3.12 mmol) und Kaliumchlorid (1.80 g, 16.10 mmol) werden in 240 mL eines Ethanol/Wasser-Gemisches (3 : 1) vorgelegt und anschließend 1,1'-Bispyrazolylmethan (470 mg, 3.20 mmol) zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird für eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird die Lösung im Vakuum auf die Hälfte seines Volumens reduziert und der entstehende braune Niederschlag abfiltriert, mit Wasser, Methanol und Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

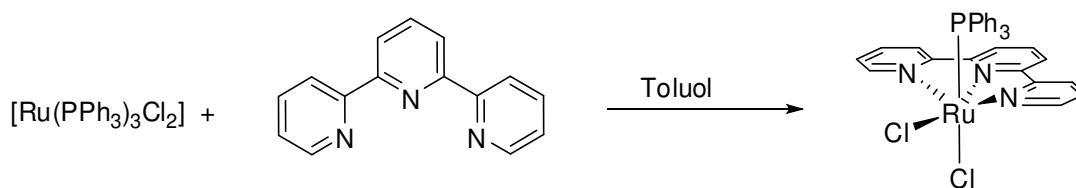
Ausbeute: 0.88 g (72.8 %), dunkelbrauner Feststoff.

Analytik:

¹³C{¹H}-NMR (d₆-DMSO): δ [ppm] = 145.05 (2C, CH), 136.42 (2C, CH), 107.91 (2C, CH), 62.44 (2C, CH₂).

MS (DEI⁺): m/z = 387.0 [M^+], 357.0 [$\text{M}^+ - \text{NO}$], 322.1 [$\text{M}^+ - \text{NO} - \text{Cl}$].

FT-IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3121 (w), 3015 (w), 1866 (m, NO), 1515 (w), 1461 (w), 1427 (m), 1411 (m), 1399 (m), 1345 (w), 1278 (m), 1228 (m), 1100 (m), 1069 (m), 999 (m), 981 (w), 900 (w), 762 (s), 728 (m).

5.4.11 Synthese von $[\text{Ru}(\text{Cl}_2)(\text{PPh}_3)(\text{terpy})]$ 

Reagenzien: Dichlorotris(triphenylphosphino)ruthenium(II), 2,2':6,2''-Terpyridin, Toluol, Isohexan.

Durchführung: Dichlorotris(triphenylphosphino)ruthenium (1.44 g, 1.50 mmol) wird unter Inertgasatmosphäre in 150 mL Toluol gelöst, 2,2':6,2''-Terpyridin zugegeben (0.36 mg, 1.54 mmol) zugegeben und das Gemisch für eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird der entstandene dunkelviolette Feststoff abfiltriert, mit Toluol und Isohexan gewaschen und im Hochvakuum getrocknet.

Ausbeute: 840 mg (84 %), violetter Feststoff.

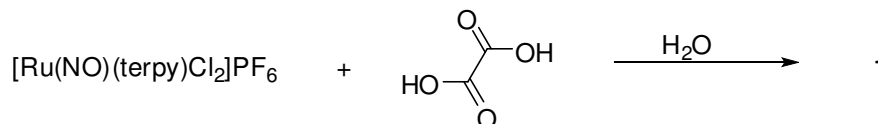
Analytik:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (CD_3OD): δ [ppm] = 161.58, 160.87, 155.92, 138.87, 134.59, 133.87, 133.77, 132.44, 131.96, 130.83, 129.24, 129.15, 128.48, 123.97, 123.75.

MS (FAB⁺): $m/z = 685.4$ [$\text{M}^+ + \text{H}$]

5.5 Umsetzungen mit $[Ru(NO)(terpy)Cl_2]^+$

5.5.1 $[Ru(NO)(terpy)(ox)]PF_6 \cdot 0.5 H_2O$ (1)



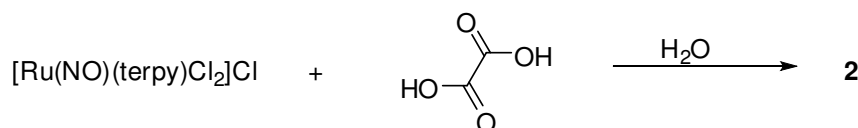
Reagenzien: $[Ru(NO)(terpy)Cl_2]PF_6$ (siehe 5.4.4), Oxalsäure-Dihydrat, Wasser.

Durchführung: $[Ru(NO)(terpy)Cl_2]PF_6$ (100 mg, 0.172 mmol) und Oxalsäure-Dihydrat (216 mg, 1.800 mmol) werden in 7 mL Wasser gelöst und für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Die entstandene Lösung wird noch heiß filtriert und man erhält nach wenigen Tagen **1** in Form roter Kristalle.

HR-MS (ESI⁺): $m/z = 452.9771 [M^+]$.

FT-IR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 2360$ (w), 2341 (w), 1922 (m, NO), 1691 (m), 1672 (m), 1601 (m), 1575 (w), 1479 (m), 1454 (m), 1408 (w), 1351 (m), 1322 (m), 1207 (w), 1029 (w), 880 (w), 832 (s), 778 (s), 731 (m).

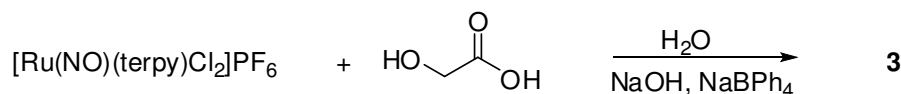
5.5.2 $[Ru(NO)(terpy)(ox)]oxH \cdot 0.5 oxH_2 \cdot 3 H_2O$ (2)



Reagenzien: $[Ru(NO)(terpy)Cl_2]Cl$ (siehe 5.4.5), Oxalsäure-Dihydrat, Wasser.

Durchführung: $[Ru(NO)(terpy)Cl_2]Cl$ (100 mg, 0.172 mmol) und Oxalsäure-Dihydrat (216 mg, 1.800 mmol) werden in 5 mL Wasser gelöst und für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Die entstandene Lösung wird noch heiß filtriert und man erhält nach mehreren Wochen **2** in Form roter Kristalle.

5.5.3 [Ru(NO)(terpy)(Glyach₂)]BPh₄ (**3**)



Reagenzien: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (siehe 5.4.4), Glycolsäure, Natriumtetraphenylborat, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (50 mg, 0.086 mmol) und Glycolsäure (66 mg, 0.860 mmol) werden in NaOH (0.1 M, 3 mL, 0.300 mmol) suspendiert und für vier Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der entstandenen Lösung wird Natriumtetraphenylborat (31 mg, 0.086 mmol) zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 20 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Kristalle von **3** werden aus DMSO erhalten.

Ausbeute: 54 mg (82.9 %), gelber Feststoff.

Analytik:

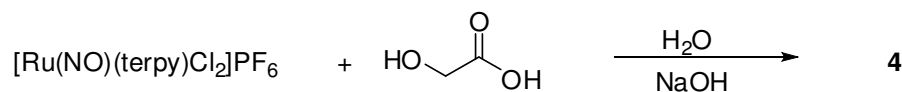
¹³C{¹H}-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 181.60 (C1), 164.1–162.6 (4C, C_{ipso}), 156.84 (2C, C_{terpy}), 153.81 (2C, C_{terpy}), 151.33 (2C, CH_{terpy}), 144.37 (2C, CH_{terpy}), 142.84 (2C, CH_{terpy}), 135.5 (8C, C_{ortho}), 133.05 (2C, CH_{terpy}), 129.18 (2C, CH_{terpy}), 126.60 (2C, CH_{terpy}), 126.40 (2C, CH_{terpy}), 125.3 (8C, C_{meta}), 125.09 (2C, CH_{terpy}), 121.5 (4C, C_{para}), 72.04 (C2).

HR-MS (ESI⁺): m/z: 438.9979 [M⁺].

UV/VIS (DMSO): λ_{max}/nm (ε/L mol⁻¹ cm⁻¹): 346 (10995).

FT-IR: $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3055 (w), 1851 (m, NO), 1638 (m), 1598 (m), 1477 (m), 1450 (m), 1427 (w), 1318 (m), 1251 (w), 1056 (w), 1027 (m), 916 (w), 837 (m), 771 (s), 733 (s), 705 (s), 611 (s), 605 (m).

5.5.4 [Ru(NO)(terpy)(Glyach₂)]PF₆ (**4**)



Reagenzien: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (siehe 5.4.4), Glycolsäure, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

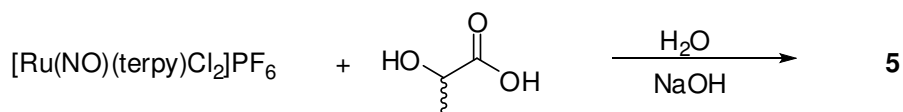
Durchführung: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (50 mg, 0.086 mmol) und Glycolsäure (66 mg, 0.860 mmol) werden in NaOH (0.1 M, 3 mL, 0.300 mmol) suspendiert und für vier Stunden auf 80 °C erhitzt. Die entstandene Lösung wird noch heiß filtriert und man erhält nach wenigen Tagen **4** in Form roter Kristalle.

Analytik:

FT-IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2360$ (w), 2341 (w), 1853 (m), 1630 (m), 1600 (m), 1476 (m), 1451 (m), 1337 (m), 1318 (m), 1254 (w), 1058 (m), 1030 (w), 917 (w), 829 (s), 770 (m), 683 (m).

¹³C{¹H}-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 181.61 (C1), 156.85 (2C, C_{terpy}), 153.81 (2C, C_{terpy}), 151.32 (2C, CH_{terpy}), 144.37 (CH_{terpy}), 142.84 (2C, CH_{terpy}), 129.18 (2C, CH_{terpy}), 126.40 (2C, CH_{terpy}), 125.10 (2C, CH_{terpy}), 72.04 (C2).

5.5.5 [Ru(NO)(terpy)(rac-LacH₂)]PF₆ (**5**)



Reagenzien: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (siehe 5.4.4), rac-Milchsäure, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (50 mg, 0.086 mmol) und rac-Milchsäure (77 mg, 0.086 mmol) werden in Natronlauge (0.1 M, 3 mL, 0.300 mmol) gelöst und für drei Stunden auf 80 °C erhitzt. Die entstandene Lösung wird noch heiß filtriert und man erhält nach wenigen Tagen **5** in Form roter Kristalle.

5.5.6 rac-Milchsäure

Reagenzien: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (siehe 5.4.4), rac-Milchsäure, Natriumtetraphenylborat, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (50 mg, 0.086 mmol) und rac-Milchsäure (77 mg, 0.086 mmol) werden in Natronlauge (0.1 M, 3 mL, 0.300 mmol) gelöst und für drei Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der entstandenen Lösung wird Natriumtetraphenylborat (31 mg, 0.086 mmol) zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 20 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 60 mg (89.5 %), gelber Feststoff.

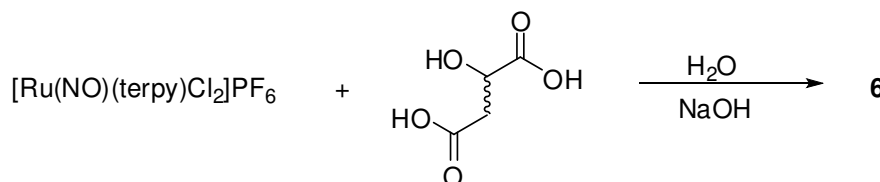
Analytik:

¹³C{¹H}-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 182.91 (C1), 164.1–162.6 (4C, C_{ipso}), 156.88 (C_{terpy}), 156.78 (C_{terpy}), 153.83 (C_{terpy}), 153.72 (C_{terpy}), 151.34 (CH_{terpy}), 151.16 (CH_{terpy}), 144.31 (CH_{terpy}), 142.80 (CH_{terpy}), 142.77 (CH_{terpy}), 135.5 (8C, C_{ortho}), 133.05 (CH_{terpy}), 129.11 (CH_{terpy}), 129.04 (CH_{terpy}), 126.61 (CH_{terpy}), 126.45 (CH_{terpy}), 126.23 (CH_{terpy}), 125.3 (8C, C_{meta}), 125.13 (CH_{terpy}), 121.5 (4C, C_{para}), 77.13 (C2), 22.22 (C3).

HR-MS (ESI⁺): m/z: 453.0118 [M⁺].

FT-IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3054 (w), 1835 (m, NO), 1653 (m), 1601 (w), 1499 (w), 1477 (m), 1451 (m), 1317 (m), 1299 (w), 1252 (w), 1104 (w), 1046 (w), 1028 (m), 859 (w), 770 (m), 732 (s), 704 (s), 609 (s).

5.5.7 [Ru(NO)(terpy)(rac-MalH₋₂)]PF₆ (**6**)



Reagenzien: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (siehe 5.4.4), rac-Äpfelsäure, Natronlauge (0.1 M).

Durchführung: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (50 mg, 0.086 mmol) und rac-Äpfelsäure (115 mg, 0.860 mmol) werden in NaOH (0.1 M, 3 mL, 0.300 mmol) gelöst und für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Die entstandene Lösung wird noch heiß filtriert und man erhält nach wenigen Tagen **6** in Form roter Kristalle.

5.5.8 rac-Äpfelsäure

Reagenzien: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (siehe 5.4.4), rac-Äpfelsäure, Natriumtetraphenylborat, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (50 mg, 0.086 mmol) und rac-Äpfelsäure (115 mg, 0.860 mmol) werden in Natronlauge (0.1 M, 3 mL, 0.300 mmol) gelöst und für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der entstandenen Lösung wird Natriumtetraphenylborat (31 mg, 0.086 mmol) zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 20 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 61 mg (86.0 %), gelber Feststoff.

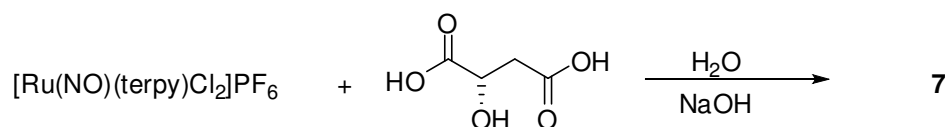
Analytik:

¹³C{¹H}-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 181.37 (C1), 171.40 (C4), 164.1–162.6 (4C, C_{ipso}), 156.87 (C_{terpy}), 156.49 (C_{terpy}), 153.79 (2C, C_{terpy}), 152.06 (CH_{terpy}), 151.33 (CH_{terpy}), 144.35 (CH_{terpy}), 142.85 (CH_{terpy}), 142.59 (CH_{terpy}), 135.5 (8C, C_{ortho}), 133.05 (CH_{terpy}), 129.06 (CH_{terpy}), 128.85 (CH_{terpy}), 126.53 (CH_{terpy}), 126.00 (CH_{terpy}), 125.3 (8C, C_{meta}), 125.08 (CH_{terpy}), 121.5 (4C, C_{para}), 77.84 (C2), 40.66 (C3).

HR-MS (ESI⁺): m/z: 497.0018 [M⁺].

FT-IR: $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3054 (w), 1845 (m, NO), 1723 (w), 1652 (w), 1601 (m), 1478 (m), 1452 (m), 1318 (m), 1252 (m), 1093 (m), 1029 (m), 844 (m), 769 (m), 733 (s), 703 (s), 612 (s).

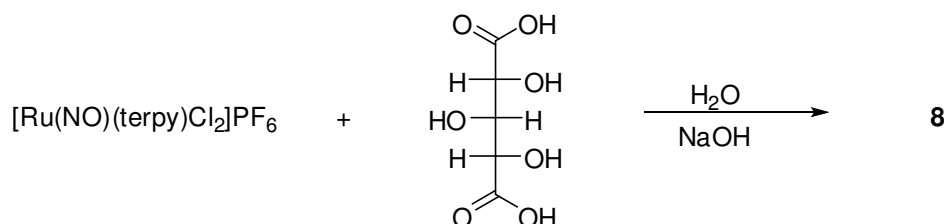
5.5.9 [Ru(NO)(terpy)(L-MalH₋₂)]PF₆ (7)



Reagenzien: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (siehe 5.4.4), L-Äpfelsäure, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (50 mg, 0.086 mmol) und L-Äpfelsäure (115 mg, 0.860 mmol) werden in NaOH (0.1 M, 3 mL, 0.300 mmol) gelöst und für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Die entstandene Lösung wird noch heiß filtriert und man erhält nach wenigen Tagen **7** in Form roter Kristalle.

5.5.10 Xylarsäure (8)



Reagenzien: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (siehe 5.4.4), Xylarsäure, Natriumtetraphenylborat, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (50 mg, 0.086 mmol) und Xylarsäure (155 mg, 0.860 mmol) werden in Natronlauge (0.1 M, 3 mL, 0.300 mmol) gelöst und für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der entstandenen Lösung wird Natriumtetraphenylborat (31 mg, 0.086 mmol) zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 20 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Als Nebenprodukt der Reaktion werden aus DMSO Kristalle von **8** erhalten.

Ausbeute: 64 mg (86.0 %), gelber Feststoff.

Analytik:

¹³C{¹H}-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 181.82 (C1), 174.06 (C5), 164.45–162.28 (4C, C_{ipso}), 156.88 (C_{terpy}), 156.72 (C_{terpy}), 154.04 (C_{terpy}), 153.66 (C_{terpy}), 152.27 (CH_{terpy}), 151.09 (CH_{terpy}), 144.29 (CH_{terpy}), 142.84 (CH_{terpy}), 142.48 (CH_{terpy}), 135.52 (8C, C_{ortho}),

133.05 (CH_{terpy}), 129.08 (CH_{terpy}), 128.48 (CH_{terpy}), 126.60 (CH_{terpy}), 126.43 (CH_{terpy}), 125.27 (8C, C_{meta}), 124.92 (CH_{terpy}), 121.51 (4C, C_{para}), 80.20 (C2), 73.33 (C3), 70.16 (C4).

FT-IR: $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3057 (s), 1850 (m, NO), 1642 (m), 1602 (m), 1478 (m), 1451 (m), 1428 (m), 1319 (m), 1252 (m), 1120 (m), 1104 (m), 1056 (m), 1029 (m), 838 (m), 769 (s), 734 (s), 705 (s), 657 (m).

5.6.11 Xylarsäure-Zweikernkomplex

Reagenzien: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (siehe 5.4.4), Xylarsäure, Natriumtetraphenylborat, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (100 mg, 0.172 mmol) und Xylarsäure (16 mg, 0.086 mmol) werden in Natronlauge (0.1 M, 3 mL, 0.300 mmol) gelöst und für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der entstandenen Lösung wird Natriumteraphenylborat (64 mg, 0.182 mmol) zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 50 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Analytik:

¹³C{¹H}-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 181.96 (2C, C1/C5), 164.10–162.63 (4C, C_{ipso}), 156.93–156.22 (4C, C_{terpy}), 153.90–153.42 (4C, C_{terpy}), 151.60–150.95 (4C, CH_{terpy}), 142.94–141.95 (4C, CH_{terpy}), 135.52 (8C, C_{ortho}), 129.03–123.87 (14C, CH_{terpy}), 125.29 (8C, C_{meta}), 121.52 (4C, C_{para}), 79.97 (2C, C2/C4), 74.73 (C3).

5.5.12 D-Gluconsäure

Reagenzien: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (siehe 5.4.4), D-Gluconsäure, Natriumtetraphenylborat, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (50 mg, 0.086 mmol) und D-Gluconsäure (169 mg, 0.860 mmol) werden in Natronlauge (0.1 M, 3 mL, 0.300 mmol) gelöst und für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der entstandenen Lösung wird Natriumtetraphenylborat (31 mg, 0.086 mmol) zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 20 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 25 mg (33.0 %), gelber Feststoff.

Analytik:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 181.78 (C1), 164.08–162.6 (4C, C_{ipso}), 156.84 (C_{terpy}), 156.43 (C_{terpy}), 153.95 (C_{terpy}), 153.75 (C_{terpy}), 152.66 (CH_{terpy}), 151.09 (CH_{terpy}), 144.37 (CH_{terpy}), 142.82 (CH_{terpy}), 142.48 (CH_{terpy}), 135.51 (8C, C_{ortho}), 133.04 (CH_{terpy}), 129.12 (CH_{terpy}), 128.39 (CH_{terpy}), 126.46 (CH_{terpy}), 125.65 (CH_{terpy}), 125.26 (8C, C_{meta}), 124.96 (CH_{terpy}), 121.50 (4C, C_{para}), 83.21 (C2), 72.04 (CH), 71.29 (CH), 71.24 (CH), 63.19 (CH₂).

FT-IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3387 (w), 3054 (w), 1847 (NO, m), 1640 (m), 1601 (m), 1477 (m), 1451 (m), 1427 (w), 1318(m), 1252 (m), 1092 (m), 1028 (m), 846 (w), 769 (m), 732 (s), 704 (s), 659 (m), 609 (s), 604 (s).

5.5.13 D-Galacturonsäure

Reagenzien: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (siehe 5.4.4), D-Galacturonsäure, Natriumtetraphenylborat, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (50 mg, 0.086 mmol) und D-Galacturonsäure (167 mg, 0.860 mmol) werden in Natronlauge (0.1 M, 3 mL, 0.300 mmol) gelöst und für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird Natriumtetraphenylborat (31 mg, 0.086 mmol) zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 20 mL Wasser gewaschen und im Vakuumgetrocknet.

Ausbeute: 44 mg (58.3 %), gelber Feststoff.

Analytik:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 180.90 (C6), 164.10–162.62 (4C, C_{ipso}), 156.75 (C_{terpy}), 156.39 (C_{terpy}), 153.96 (C_{terpy}), 153.76 (C_{terpy}), 152.63 (CH_{terpy}), 151.10 (CH_{terpy}), 144.-47 (CH_{terpy}), 142.81 (CH_{terpy}), 142.35 (CH_{terpy}), 135.52 (8C, C_{ortho}), 133.05 (CH_{terpy}), 129.22 (CH_{terpy}), 128.35 (CH_{terpy}), 126.61 (CH_{terpy}), 125.31 (8C, C_{meta}), 125.02 (CH_{terpy}), 124.90 (CH_{terpy}), 121.51 (4C, C_{para}), 101.43 (C1), 84.08 (C4), 80.75 (C2), 79.78 (C5), 74.07 (C3).

FT-IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3055 (w), 2360 (w), 1851 (NO, m), 1653 (w), 1601 (w), 1477 (w), 1451 (w), 1428 (w), 1318 (w), 1252 (w), 1028 (m), 770 (m), 732 (s), 705 (s), 616 (s), 608 (s).

5.5.14 D-Glucuronsäure

Reagenzien: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (siehe 5.4.4), D-Glucuronsäure, Natriumtetraphenylborat, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (100 mg, 0.172 mmol) und D-Glucuronsäure (303 mg, 1.720 mmol) werden in Natronlauge (0.1 M, 6 mL, 0.600 mmol) gelöst und für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der entstandenen Lösung wird Natriumtetraphenylborat (62 mg, 0.086 mmol) zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 20 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 68 mg (45.1 %), gelber Feststoff.

Analytik:

¹³C{¹H}-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 182.07 (C6), 180.64 (C6), 164.14 – 121.56 (terpy, BPh₄), 102.40 (C1), 95.19 (C1), 82.61, 82.50, 82.00, 80.27, 80.01, 77.00, 76.51, 75.85.

FT-IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3056 (w), 2360 (w), 2341 (w), 1852 (m), 1738 (w), 1635 (m), 1601 (m), 1477 (m), 1451 (m), 1427 (m), 1366 (m), 1318 (m), 1252 (m), 1055 (m), 1028 (s), 840 (m), 769 (s), 734 (s), 705 (s), 656 (m).

5.5.15 L-Weinsäure

Reagenzien: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (siehe 5.4.4), Xylarsäure, Natriumtetraphenylborat, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

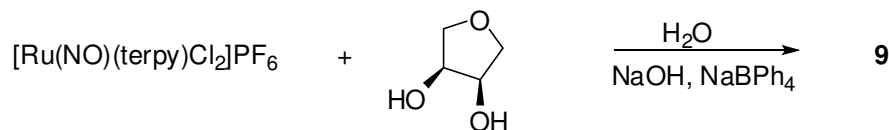
Durchführung: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (50 mg, 0.086 mmol) und L-Weinsäure (129 mg, 0.860 mmol) werden in Natronlauge (0.1 M, 3 mL, 0.300 mmol) gelöst und für 2 Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird Natriumtetraphenylborat (31 mg, 0.086 mmol) zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 20 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 40 mg (55.9 %), gelber Feststoff.

Analytik:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 180.48 (C1), 173.38 (C4), 164.11–162.63 (4C, C_{ipso}), 156.71 (C_{terpy}), 156.36 (C_{terpy}), 153.95 (C_{terpy}), 153.68 (C_{terpy}), 152.54 (CH_{terpy}), 151.11 (CH_{terpy}), 144.33 (CH_{terpy}), 142.77 (CH_{terpy}), 142.44 (CH_{terpy}), 135.53 (8C, C_{ortho}), 133.06 (CH_{terpy}), 129.16 (CH_{terpy}), 128.43 (CH_{terpy}), 126.57 (CH_{terpy}), 125.58 (CH_{terpy}), 125.29 (8C, C_{meta}), 124.81 (CH_{terpy}), 121.53 (4C, C_{para}), 83.34 (C2), 72.51 (C4).

FT-IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3053 (w), 1855 (w, NO), 1602 (w), 1478 (m), 1452 (m), 1319 (m), 1251 (w), 1029 (w), 837 (m), 770 (m), 734 (m), 705 (s=), 610 (m).

5.5.16 [Ru(NO)(terpy)(AnErytH-2)]BPh₄ (9)

Reagenzien: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (siehe 5.4.4), Anhydroerythrit, Natriumteträphenylborat, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (50 mg, 0.086 mmol) und Anhydroerythrit (90 mg, 0.860 mmol) werden in Natronlauge (0.1 M, 3 mL, 0.300 mmol) gelöst und für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird Natriumteträphenylborat (31 mg, 0.086 mmol) zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 20 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

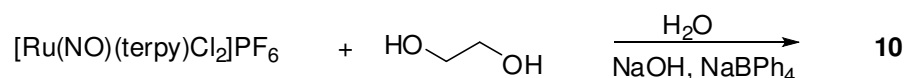
Ausbeute: 53 mg (77.3 %), grüner Feststoff.

Analytik:

¹³C{¹H}-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 164.7–163.2 (4C, C_{ipso}), 157.28 (C_{terpy}), 156.99 (C_{terpy}), 153.78 (C_{terpy}), 153.42 (C_{terpy}), 152.32 (CH_{terpy}), 150.73 (CH_{terpy}), 143.58 (CH_{terpy}), 142.29 (CH_{terpy}), 135.5 (8C, C_{ortho}), 128.44 (CH_{terpy}), 128.04 (CH_{terpy}), 126.00 (CH_{terpy}), 125.61 (2C, CH_{terpy}), 125.3 (8C, C_{meta}), 124.64 (CH_{terpy}), 124.51 (CH_{terpy}), 121.5 (4C, C_{para}), 90.63 (CH), 87.35 (CH), 75.81 (CH₂), 73.84 (CH₂).

HR-MS (ESI⁺): m/z: 467.0291 [M⁺].

FT-IR: $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3057 (w), 2866 (w), 1834 (s, NO), 1596 (w), 1472 (m), 1448 (m), 1424 (w), 1400 (w), 1313 (m), 1249 (w), 1054 (m), 1025 (m), 910 (w), 847 (w), 775 (s), 755 (m), 732 (s), 706 (s), 611 (s).

5.5.17 [Ru(NO)(terpy)(EthdH₂)]BPh₄ (**10**)

Reagenzien: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (siehe 5.4.4), 1,2-Ethandiol, Natriumtetraphenylborat, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (50 mg, 0.086 mmol) und Ethandiol (54 mg, 0.860 mmol) werden in NaOH (0.1 M, 3 mL, 0.300 mmol) gelöst und für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird Natriumtetraphenylborat (31 mg, 0.086 mmol) zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 20 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Kristalle von **10** werden nach wenigen Tagen aus Aceton erhalten.

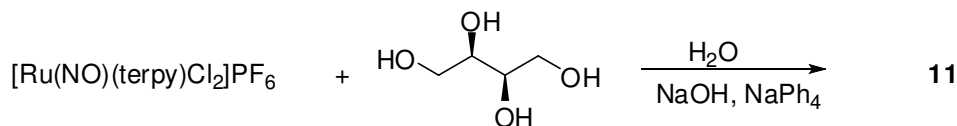
Ausbeute: 57 mg (88.4 %), grüner Feststoff.

Analytik:

¹³C{¹H}-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 164.4–162.3 (4C, C_{ipso}), 157.16 (2C, C_{terpy}), 153.70 (2C, C_{terpy}), 151.49 (2C, CH_{terpy}), 143.74 (CH_{terpy}), 142.34 (2C, CH_{terpy}), 135.5 (8C, C_{ortho}), 128.45 (2C, CH_{terpy}), 125.99 (2C, CH_{terpy}), 125.2 (8C, C_{meta}), 124.77 (2C, CH_{terpy}), 121.5 (4C, C_{para}), 76.50 (CH₂), 73.76 (CH₂).

HR-MS (ESI⁺): m/z: 425.0185 [M⁺].

FT-IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 1836 (m, NO), 1598 (w), 1579 (w), 1472 (w), 1447 (w), 1314 (w), 1250 (w), 1053 (w), 1025 (m), 896 (w), 844 (w), 825 (w), 771 (m), 752 (m), 733 (s), 708 (s).

5.5.18 [Ru(NO)(terpy)(*rac*-Thre1,2H₂)]BPh₄ (**11**)

Reagenzien: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (siehe 5.4.4), *rac*-Threit, Natriumtetraphenylborat, Natronlauge (0.1 M).

Durchführung: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (50 mg, 0.086 mmol) und *rac*-Threit (105 mg, 0.860 mmol) werden in Natronlauge (0.1 M, 3 mL, 0.300 mmol) gelöst und für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der entstandenen Lösung wird Natriumtetraphenylborat (31 mg, 0.086 mmol) zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 20 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Kristalle von **11** werden nach wenigen Tagen aus DMSO erhalten.

Ausbeute: 48 mg (87 %), grüner Feststoff.

Analytik:

¹³C{¹H}-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 165.03–163.55 (4C, BPh₄⁻), 158.20–143.12 (5C, terpy), 136.45 (4C, BPh₄⁻), 129.02–126.24 (5C, terpy), 126.21 (8C, BPh₄⁻), 125.71 (1C, terpy), 122.45 (8C, BPh₄⁻), 89.72 (1C, CH), 87.02 (1C, CH), 84.96 (1C, CH) 78.30 (1C, CH₂), 65.58 (1C, CH₂), 65.52 (1C, CH₂).

MS (ESI⁺): m/z: 485.0399 [M⁺].

FT-IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3397 (w, br), 3057 (w), 2359 (w), 2341 (w), 1831 (m, NO), 1596 (w), 1579 (w), 1473 (s), 1448 (s), 1425 (w), 1499 (w), 1313 (w), 1249 (w), 1047 (m), 1024 (m), 869 (w), 848 (w), 775 (s), 756 (s), 734 (vs), 707 (vs), 694 (w), 613 (s), 602 (s).

5.5.19 D-Arabit

Reagenzien: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (siehe 5.4.4), D-Arabit, Natriumtetraphenylborat, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (50 mg, 0.086 mmol) und D-Arabit (131 mg, 0.860 mmol) werden in Natronlauge (0.1 M, 3 mL, 0.300 mmol) gelöst und für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird Natriumtetraphenylborat (31 mg, 0.086 mmol) zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 20 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 57 mg (77.0 %), grüner Feststoff.

Analytik:

¹³C{¹H}-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 90.55 (CH), 88.95 (CH), 86.94 (CH), 84.04 (CH), 82.50 (CH), 79.64 (CH₂), 77.31 (CH₂), 76.45 (CH₂), 74.58 (CH), 74.31 (CH), 73.79 (CH), 73.19 (CH), 71.23 (CH), 70.79 (CH), 70.02 (CH), 65.95 (CH₂), 63.69 (CH₂), 63.39 (CH₂), 63.03 (CH₂), 62.70 (CH₂).

FT-IR: $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3373 (w, br), 3054 (w), 1824 (m, NO), 1598 (w), 1578 (w), 1476 (m), 1451 (m), 1427 (w), 1317 (w), 1251 (w), 1051 (m), 1026 (m), 846 (w), 770 (s), 733 (s), 704 (s), 614 (s), 609 (s).

5.5.20 Xylit

Reagenzien: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (siehe 5.4.4), Xylit, Natriumtetraphenylborat, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (50 mg, 0.086 mmol) und Xylit (131 mg, 0.860 mmol) werden in Natronlauge (0.1 M, 3 mL, 0.300 mmol) gelöst und für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird Natriumtetraphenylborat (31 mg, 0.086 mmol) zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 20 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 65 mg (68.0 %), gelber Feststoff.

Analytik:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 164.10–121.51 (terpy, BPh₄), 87.00 (CH), 85.23 (CH), 83.66 (CH₂), 77.12 (CH), 74.78 (CH), 71.51 (CH), 68.78 (CH), 65.16 (CH₂), 63.14 (CH₂), 61.76 (CH₂).

FT-IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3357 (w, br), 3054 (w), 1824 (m, NO), 1597 (w), 1578 (w), 1476 (m), 1450 (m), 1317 (w), 1251 (w), 1052 (m), 1026 (m), 843 (w), 826 (w), 770 (s), 733 (s), 703 (s), 615 (s), 610 (s), 605 (s).

5.5.21 Ribit

Reagenzien: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (siehe 5.4.4), Ribit, Natriumtetraphenylborat, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (50 mg, 0.086 mmol) und Ribit (131 mg, 0.860 mmol) werden in Natronlauge (0.1 M, 3 mL, 0.300 mmol) gelöst und für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird Natriumtetraphenylborat (31 mg, 0.086 mmol) zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 20 mL Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 55 mg (80.0 %), gelber Feststoff.

Hauptisomere:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 88.11 (CH), 85.49 (CH), 78.55 (CH₂), 76.04 (CH), 75.81 (CH₂), 73.75 (CH), 71.92 (CH), 71.69 (CH), 63.09 (CH₂), 62.75 (CH₂).

Nebenisomere:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 87.79 (CH), 87.57 (CH), 87.40 (CH), 83.96 (CH), 72.24 (CH), 70.62 (CH), 65.76 (CH₂), 63.60 (CH₂), 62.32 (CH₂), 61.40 (CH₂).

HR-MS (ESI⁺): m/z = 515.0504 [M⁺].

FT-IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3330 (w, br), 3054 (w), 2884 (w, br), 1825 (m, NO), 1597 (w), 1578 (w), 1476 (m), 1450 (m), 1401 (w), 1317 (m), 1251 (w), 1052 (m), 1026 (m), 901 (w), 843 (w), 770 (s), 732 (s), 703 (s), 609 (s).

5.5.22 Methyl- β -D-ribofuranosid

Reagenzien: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (siehe 5.4.4), Methyl-β-D-ribofuranosid, Natriumtetraphenylborat, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (50 mg, 0.086 mmol) und Methyl-β-D-ribofuranosid (142 mg, 0.860 mmol) werden in Natronlauge (0.1 M, 3 mL, 0.300 mmol) gelöst und für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird Natriumtetraphenylborat (31 mg, 0.086 mmol) zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 20 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 65 mg (70.0 %), gelber Feststoff.

¹³C{¹H}-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 164.10–162.65 (C_{ipso}), 157.22–157.04 (C_{terpy}), 153.83–150.46 (CH_{terpy}), 143.91 (CH_{terpy}), 142.72–142.31 (CH_{terpy}), 136.60 (C_{ortho}), 128.86–128.30 (CH_{terpy}), 127.72 (CH_{terpy}), 126.31 (CH_{terpy}), 126.01 (CH_{terpy}), 125.83 (C_{meta}), 125.00–124.81 (CH_{terpy}), 122.07 (C_{para}), 110.80; 109.92 (2C, C1), 94.47 – 87.26 (6C, 2 × C2, 2 × C3, 2 × C4), 64.17 – 63.81 (2C, C5), 54.21 – 54.03 (2C, C6).

HR-MS (ESI⁺): m/z = 527.0504 [M⁺].

FT-IR: $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3356 (w), 3055 (w), 1825 (s, NO), 1598 (w), 1578 (w), 1476 (m), 1451 (m), 1427 (w), 1401 (w), 1317 (w), 1094 (m), 1027 (s), 844 (w), 770 (s), 732 (s), 703 (s), 612 (s).

5.5.23 Methyl-α-D-glucopyranosid

Reagenzien: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (siehe 5.4.4), Methyl-α-D-glucopyranosid, Natriumtetraphenylborat, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (50 mg, 0.086 mmol) und Methyl-α-D-glucopyranosid (175 mg, 0.860 mmol) werden in Natronlauge (0.1 M, 3 mL, 0.300 mmol) gelöst und für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird Natriumtetraphenylborat (31 mg, 0.086 mmol) zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 20 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 59 mg (81.0 %), gelber Feststoff.

¹³C{¹H}-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 105.63–103.75 (4C, C1), 90.76–70.89 (16C, 4 × C2, 4 × C3, 4 × C4, 4 × C5), 62.06–60.73 (4C, C6), 56.41–54.81 (4C, C7).

HR-MS (ESI⁺): $m/z = 557.0610$ [M⁺].

FT-IR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3375$ (w), 3055 (w), 1832 (m, NO), 1598 (w), 1578 (w), 1477 (m), 1451 (m), 1427 (w), 1317 (w), 1251 (w), 1186 (w), 1026 (m), 904 (w), 845 (w), 770 (m), 733 (s), 704 (s), 658 (m), 613 (s).

5.5.24 Methyl- β -D-xylopyranosid

Reagenzien: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (siehe 5.4.4), Methyl- β -D-xylopyranosid, Natriumtetraphenylborat, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (50 mg, 0.086 mmol) und Methyl- β -D-xylopyranosid (142 mg, 0.860 mmol) werden in Natronlauge (0.1 M, 3 mL, 0.300 mmol) gelöst und für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird Natriumtetraphenylborat (31 mg, 0.086 mmol) zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 20 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 27 mg (41.4 %), gelber Feststoff.

Analytik:

¹³C{¹H}-NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 106.62–104.69 (4C, C1), 91.11–70.67 (12C, 4 × C2, 4 × C3, 4 × C4), 67.47 (4C, CH₂), 56.43–54.82 (4C, C6).

HR-MS (ESI⁺): $m/z = 527.0504$ [M⁺].

5.5.25 Methyl- α -D-mannopyranosid

Reagenzien: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (siehe 5.4.4), Methyl- α -D-mannopyranosid, Natriumtetraphenylborat, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: [Ru(NO)(terpy)Cl₂]PF₆ (100 mg, 0.172 mmol) und Methyl- α -D-mannopyranosid (334 mg, 1.720 mmol) werden in Natronlauge (0.1 M, 6 mL, 0.600 mmol) gelöst und für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird Natriumtetraphenylborat (62 mg, 0.172 mmol) zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 20 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 110 mg (73.0 %), gelber Feststoff.

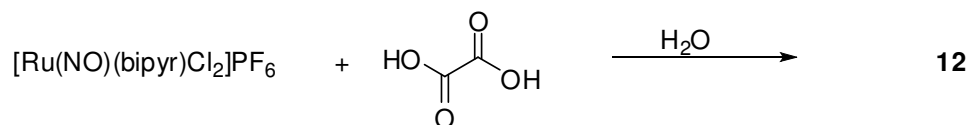
Analytik:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 164.10–162.63 (4C, C_{ipso}), 157.23–142.09 (C_{terpy}), 135.52 (4C, C_{ortho}), 129.04–124.65 (C_{terpy}), 125.29 (8C, C_{meta}), 121.52 (8C, C_{para}), 101.95–100.67 (4C, C1), 87.82–68.51 (16C, 4 \times C2, 4 \times C3, 4 \times C4, 4 \times C5), 62.24–60.84 (4C, C6), 54.16–53.53 (4C, C7).

FT-IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3389 (w), 3054 (w), 1829 (m, NO), 1599 (w), 1579 (w), 1477 (w), 1451(w), 1317 (w), 1251 (w), 1138 (w), 1027 (m), 964 (w), 899 (w), 846 (w), 771 (m), 733 (m), 704 (s), 613 (m), 606 (m).

5.6 Umsetzungen mit $[Ru(NO)(bipy)Cl_2]PF_6$

5.6.1 $[Ru(NO)(bipy)(ox)]PF_6$ (**12**)

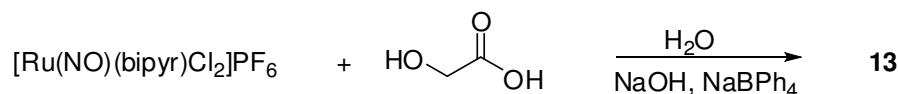


Reagenzien: $[Ru(NO)(bipy)Cl_2]PF_6$ (siehe 5.4.6), Oxalsäure-Dihydrat, Wasser.

Durchführung: $[Ru(NO)(bipy)Cl_2]PF_6$ (100 mg, 0.180 mmol) und Oxalsäure-Dihydrat (226 mg, 1.800 mmol) werden in 7 mL Wasser gelöst und für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Die Lösung wird noch heiß filtriert und man erhält nach wenigen Tagen **12** in Form roter Kristalle.

Analytik:

FT-IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3133$ (w), 3093 (w), 2359 (w), 2342 (w), 1919 (m, NO), 1710 (m), 1682 (m), 1620 (m), 1585 (m), 1487 (m), 1412 (m), 1343 (m), 1229 (m), 1180 (m), 1128 (m), 1054 (m), 972 (m), 909 (m), 830 (s), 788 (m).

5.6.2 [Ru(NO)(bipyridyl)(Glycolate)]BPh₄ (13)

Reagenzien: [Ru(NO)(bipyridyl)Cl₂]PF₆ (siehe 5.4.6), Glycolsäure, Natriumtetraphenylborat, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: [Ru(NO)(bipyridyl)Cl₂]PF₆ (100 mg, 0.180 mmol) und Glycolsäure (136 mg, 1.800 mmol) werden in Natronlauge (0.1 M, 6 mL, 0.600 mmol) gelöst und für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird Natriumtetraphenylborat (62 mg, 0.180 mmol) zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 50 mL Wasser gewaschen und getrocknet.

Ausbeute: 71 mg (94.0 %), gelber Feststoff.

Analytik:

¹³C{¹H}-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 185.94 (C1), 165.56–110.05 (bipyridyl, BPh₄), 70.79 (C2).

FT-IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3110 (w), 3054 (w), 1853 (w, NO), 1617 (m), 1580 (w), 1526 (w), 1484 (m), 1409 (m), 1342 (m), 1058 (s), 1031 (m), 971 (m), 909 (w), 848 (w), 784 (m), 734 (s), 704 (s), 612 (s).

5.6.3 *rac*-Milchsäure

Reagenzien: [Ru(NO)(bipyridyl)Cl₂PF₆] (siehe 5.4.6), *rac*-Milchsäure, Natriumtetraphenylborat, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: [Ru(NO)(bipyridyl)Cl₂PF₆] (100 mg, 0.180 mmol) und *rac*-Milchsäure (162 mg, 1.800 mmol) werden in Natronlauge (0.1 M, 6 mL, 0.600 mmol) gelöst und für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird Natrium-tetraphenylborat (62 mg, 0.180 mmol) zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 50 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 73 mg (94.0 %), gelber Feststoff.

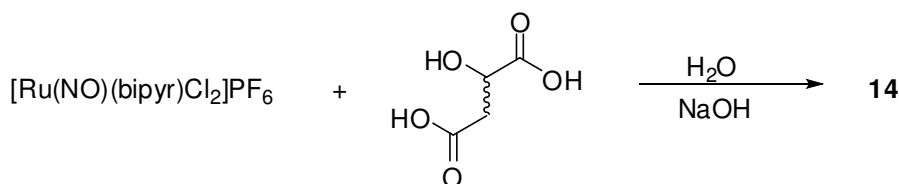
Analytik:

¹³C{¹H}-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 187.40 (C1), 165.34–110.10 (bipyridyl, BPh₄), 77.12 (C2), 20.99 (C3).

MS (ESI⁺): m/z = 431 [M⁺].

FT-IR: $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3113 (w), 3053 (w), 2360 (w), 2343 (w), 1844 (w, NO), 1734 (w), 1617(w), 1580 (w), 1526 (w), 1484 (w), 1409 (m), 1342 (m), 1057 (w), 971 (w), 909 (w), 861 (w), 783 (w), 733 (m), 704 (s), 611 (m), 604 (m) .

5.6.4 [Ru(NO)(bipyridyl)(*rac*-malH₋₁)]PF₆ (**14**)



Reagenzien: [Ru(NO)(bipyridyl)Cl₂PF₆] (siehe 5.4.6), Glycolsäure, 0.1 N Natronlauge.

Durchführung: [Ru(NO)(bipyridyl)Cl₂PF₆] (100 mg, 0.180 mmol) und *rac*-Äpfelsäure (241 mg, 1.800 mmol) werden in 0.1 N NaOH (6 mL, 0.600 mmol) gelöst und für 2 Stunden auf 80 °C erhitzt. Die entstandene Lösung wird noch heiß filtriert und man erhält nach wenigen Tagen **14** in Form roter Kristalle.

5.6.5 *rac*-Äpfelsäure

Reagenzien: [Ru(NO)(bipyridyl)Cl₂]PF₆ (siehe 5.4.6), *rac*-Äpfelsäure, Natriumtetraphenylborat, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: [Ru(NO)(bipyridyl)Cl₂]PF₆ (100 mg, 0.180 mmol) und *rac*-Äpfelsäure (241 mg, 1.800 mmol) werden in Natronlauge (0.1 M, 6 mL, 0.600 mmol) gelöst und für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird Natriumtetraphenylborat (62 mg, 0.180 mmol) zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 50 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 66 mg (78.0 %), gelber Feststoff.

Analytik:

¹³C{¹H}-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 184.34 (C1), 173.12 (C4), 164.45–109.24 (bipyridyl, BPh₄), 76.12 (C2), 38.83 (C3).

MS (ESI⁺): m/z = 475 [M⁺].

FT-IR: $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3035 (w), 2970 (w), 1860 (m, NO), 1736 (m), 1617 (m), 1581 (m), 1526 (m), 1484 (m), 1409 (m), 1343 (m), 1058 (m), 971 (m), 783 (m), 734 (s), 701 (s), 606 (s).

5.6.6 D-Gluconsäure

Reagenzien: [Ru(NO)(bipyridyl)Cl₂]PF₆ (siehe 5.4.6), D-Gluconsäure, Natriumtetraphenylborat, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: [Ru(NO)(bipyridyl)Cl₂]PF₆ (100 mg, 0.180 mmol) und D-Gluconsäure (353 mg, 1.800 mmol) werden in Natronlauge (0.1 M, 6 mL, 0.600 mmol) gelöst und für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird Natriumtetraphenylborat (62 mg, 0.180 mmol) zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 50 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 70 mg (78.0 %), gelber Feststoff.

Analytik:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 181.67 (C1), 164.45–109.79 (bipyr, BPh₄), 82.85 (C2), 71.60, 71.41, 71.36, 63.37.

MS (ESI⁺): m/z = 537 [M⁺].

FT-IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3111 (w, br), 3055 (w, br), 2360 (w), 2343 (w), 1860 (w, NO), 1739 (w), 1617 (w), 1484 (m), 1409 (m), 1342 (m), 1312 (w), 1217 (w), 1173 (w), 1127 (w), 1057 (m), 1031 (w), 971 (m), 909 (w), 847 (w), 784 (m), 733 (s), 704 (s), 612 (m).

5.6.7 D-Chinasäure

Reagenzien: [Ru(NO)(bipyr)Cl₂]PF₆ (siehe 5.4.6), D-Chinasäure, Natriumtetraphenylborat, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: [Ru(NO)(bipyr)Cl₂]PF₆ (100 mg, 0.180 mmol) und D-Chinasäure (346 mg, 1.800 mmol) werden in Natronlauge (0.1 M, 6 mL, 0.600 mmol) gelöst und für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird Natriumtetraphenylborat (62 mg, 0.180 mmol) zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 50 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 85 mg (89.2 %), gelber Feststoff.

Analytik:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 186.04 (C1), 165.05–110.78 (bipyr, BPh₄), 87.38 (C2), 75.97, 70.94, 67.14, 43.66, 40.42.

MS (ESI⁺): m/z = 533.0340 [M⁺].

FT-IR: $\tilde{\nu}$ / cm^{-1} = 3109 (w, br), 3054 (w), 2359 (w), 2343 (w), 1868 (w, NO), 1739 (w), 1617 (w), 1484 (m), 1409 (m), 1342 (m), 1231 (w), 1058 (m), 1031 (m), 971 (m), 784 (m), 734 (s), 704 (s), 610 (s).

5.6.8 Xylarsäure

Reagenzien: [Ru(NO)(bipyridyl)Cl₂]₂PF₆ (siehe 5.4.6), Xylarsäure, Natriumtetraphenylborat, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: [Ru(NO)(bipyridyl)Cl₂]₂PF₆ (100 mg, 0.180 mmol) und Xylarsäure (324 mg, 1.800 mmol) werden in Natronlauge (0.1 M, 6 mL, 0.600 mmol) gelöst und für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird Natriumtetraphenylborat (62 mg, 0.180 mmol) zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 50 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 77 mg (83.4 %), gelber Feststoff.

¹³C{¹H}-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 181.73 (C1), 174.32 (C5), 164.45–109.72 (bipyridyl, BPh₄), 79.89 (C2), 73.58 (C3), 69.88 (C4).

HR-MS (ESI⁺): m/z = 533.0340 [M⁺].

FT-IR: $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3027 (w), 2358 (w), 1859 (w, NO), 1739 (w), 1617 (w), 1580 (w), 1526 (w), 1484 (w), 1409 (m), 1365 (w), 1343 (m), 1217 (w), 1127 (w), 1058 (m), 971 (w), 903 (w), 847 (w), 733 (m), 703 (s), 613 (m).

5.6.9 D-Maltobionsäure

Reagenzien: [Ru(NO)(bipyridyl)Cl₂]₂PF₆ (siehe 5.4.6), D-Maltobionsäure, Natriumtetraphenylborat, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: [Ru(NO)(bipyridyl)Cl₂]₂PF₆ (100 mg, 0.180 mmol) und D-Maltobionsäure (644 mg, 1698 μL, 1.800 mmol) werden in Natronlauge (0.1 M, 6 mL, 0.600 mmol) gelöst und für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird Natriumtetraphenylborat (62 mg, 0.180 mmol) zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 50 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 57 mg (44.1 %), gelber Feststoff.

¹³C{¹H}-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 180.89 (C1), 164.45–109.70 (bipyridyl, BPh₄), 99.36, 82.82, 80.75, 73.33, 72.88, 72.42, 71.88, 69.85, 62.36, 60.52.

MS (ESI⁺): $m/z = 699.0812$ [M⁺].

FT-IR: $\tilde{\nu} / \text{cm}^{-1} = 3016$ (w, br), 2360 (w), 1868 (w, NO), 1739 (w), 1591 (w), 1485 (w), 1430 (w), 1343 (w), 1232 (m), 1030 (w), 884 (m), 741 (m), 694 (s), 637 (m).

5.7.10 D-Galacturonsäure

Reagenzien: [Ru(NO)(bipyridyl)Cl₂]PF₆ (siehe 5.4.6), D-Galacturonsäure, Natriumtetraphenylborat, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: [Ru(NO)(bipyridyl)Cl₂]PF₆ (50 mg, 0.090 mmol) und D-Galacturonsäure (170 mg, 0.900 mmol) werden in Natronlauge (0.1 M, 3 mL, 0.300 mmol) gelöst und für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird Natriumtetraphenylborat (34 mg, 0.090 mmol) zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 20 mL Wasser gewaschen und im Vakuumgetrocknet.

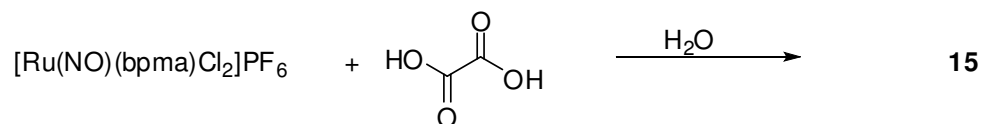
Ausbeute: 44 mg (58.3 %), gelber Feststoff.

Analytik:

¹³C{¹H}-NMR (400 MHz, DMSO-d₆): δ [ppm] = 180.67 (C6), 164.45–109.64 (bipyridyl, BPh₄), 101.31 (C1), 83.74, 80.94, 79.91, 74.01.

5.8 Umsetzungen mit $\text{Ru}(\text{NO})(\text{bmpa})\text{Cl}_2\text{PF}_6$

5.8.1 Oxalsäure (**15**)



Reagenzien: $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpa})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ (siehe 5.4.7), Oxalsäure, Wasser.

Durchführung: $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpa})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ (50 mg, 0.092 mmol) und Oxalsäure (99 mg, 0.920 mmol) werden in 7 mL Wasser suspendiert und für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Kristalle von **15** werden nach wenigen Tagen aus der Reaktionslösung erhalten

HR-MS (ESI⁺): $m/z = 533.0340$ [M^+].

5.8.2 Glycolsäure

Reagenzien: $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpma})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ (siehe 5.4.7), Glycolsäure, Natriumtetraphenylborat, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpma})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ (50 mg, 0.092 mmol) und Glycolsäure (70 mg, 0.920 mmol) werden in Natronlauge (0.1 M, 3 mL, 0.300 mmol) gelöst und für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird Natriumtetraphenylborat (32 mg, 0.092 mmol) zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 50 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 46 mg (68.0 %), braunes Feststoff.

Analytik:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 182.43 (C1), 164.87 (2C, C_{bpma}), 164.08 – 162.61 (4C, C_{ipso}), 149.05 (2C, CH_{bpma}), 141.71 (2C, CH_{bpma}), 135.51 (8C, C_{ortho}), 125.29 (2C, CH_{bpma}), 125.26 (8C, C_{meta}), 123.49 (2C, CH_{bpma}), 121.50 (4C, C_{para}), 71.83 (C2), 58.11 (2C, CH_{2bpma}).

MS (ESI⁺): $m/z = 405.01$ [M⁺].

FT-IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3055$ (w), 2359 (w), 2343 (w), 1841 (m, NO), 1635 (m), 1610 (m), 1579 (m), 1480 (m), 1428 (m), 1337 (m), 1282 (m), 1162 (w), 1110 (w), 1066 (m), 1032 (m), 918 (w), 842 (m), 811 (w), 766 (m), 734 (s), 706 (s), 668 (m), 642 (m), 635 (m), 625 (m), 615 (s).

5.8.3 *rac*-Milchsäure

Reagenzien: $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpma})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ (siehe 5.4.7), *rac*-Milchsäure, Natriumtetraphenylborat, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpma})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ (50 mg, 0.092 mmol) und *rac*-Milchsäure (83 mg, 0.920 mmol) werden in Natronlauge (0.1 M, 3 mL, 0.300 mmol) gelöst und für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird Natriumtetraphenylborat (32 mg, 0.092 mmol) zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 50 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 41 mg (61.0 %), gelber Feststoff.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 183.09 (C1), 164.94 (C_{bpma}), 164.80 (C_{bpma}), 164.43–162.26 (4C, C_{ipso}), 148.95 (2C, CH_{bpma}), 141.67 (CH_{bpma}), 141.61 (CH_{bpma}), 135.51 (8C, C_{ortho}), 133.05 (CH_{bpma}), 126.59 (CH_{bpma}), 125.26 (8C, C_{meta}), 123.48 (CH_{bpma}), 121.50 (4C, C_{para}), 76.80 (C2), 58.12 (CH_{2bpma}), 21.92 (C3).

MS (ESI⁺): $m/z = 419.03$ [M + H]⁺.

FT-IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3053$ (w), 2285 (w), 1898 (m), 1836 (m, NO), 1634 (m), 1610 (m), 1579 (m), 1479 (m), 1428 (m), 1363 (m), 1301 (m), 1282 (m), 1161 (m), 1110 (m), 1047 (m), 928 (w), 846 (m), 811 (m), 769 (m), 733 (s), 705 (s), 664 (m), 647 (m), 638 (m), 611 (s), 607 (s).

5.8.4 *rac*-Äpfelsäure

Reagenzien: [Ru(NO)(bpma)Cl₂]PF₆ (siehe 5.4.7), *rac*-Äpfelsäure, Natriumtetraphenylborat, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: [Ru(NO)(bpma)Cl₂]PF₆ (50 mg, 0.092 mmol) und *rac*-Äpfelsäure (123 mg, 0.920 mmol) werden in Natronlauge (0.1 M, 3 mL, 0.300 mmol) gelöst und für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird Natriumtetraphenylborat (32 mg, 0.092 mmol) zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 50 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 41 mg (56.7 %), gelber Feststoff

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (400 MHz, DMSO- d_6): δ [ppm] = 181.56 (C1), 171.51 (C4), 164.88 (C_{bpma}), 164.46 (C_{bpma}), 164.13–162.29 (4C, C_{ipso}), 149.37 (CH_{bpma}), 149.05 (CH_{bpma}), 141.68 (CH_{bpma}), 141.62 (CH_{bpma}), 135.55 (8C, C_{ortho}), 133.08 (CH_{bpma}), 126.60 (CH_{bpma}), 125.32 (8C, C_{meta}), 123.56 (CH_{bpma}), 123.22 (CH_{bpma}), 121.56 (4C, C_{para}), 77.78 (C2), 58.27 (CH_{2bpma}), 58.19 (CH_{2bpma}), 40.97 (C3).

MS (ESI⁺): $m/z = 463.02$ [M⁺].

FT-IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3054$ (w), 2163 (w), 1901 (m), 1845 (m, NO), 1708 (m), 1637 (m), 1610 (m), 1579 (m), 1479 (m), 1428 (m), 1333 (m), 1282 (m), 1162 (m), 1110 (m), 1093 (m), 1033 (m), 846 (m), 811 (m), 768 (m), 733 (s), 705 (s), 686 (m), 665 (m), 640 (m), 632 (m), 624 (m), 611 (s).

5.8.5 L-Weinsäure

Reagenzien: [Ru(NO)(bpma)Cl₂]PF₆ (siehe 5.4.7), L-Weinsäure, Natriumtetraphenylborat, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: [Ru(NO)(bpma)Cl₂]PF₆ (50 mg, 0.092 mmol) und L-Weinsäure (138 mg, 0.920 mmol) werden in Natronlauge (0.1 M, 3 mL, 0.300 mmol) gelöst und für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird Natriumtetraphenylborat (32 mg, 0.092 mmol) zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 50 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 30 mg (40.3 %), brauner Feststoff.

Analytik:

¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, d₆-DMSO): δ [ppm] = 181.14 (C1), 173.57 (C4), 164.74 (bpma), 163.98 (bpma), 164.48–162.29 (4C, C_{ipso}), 150.01 (CH_{bpma}), 148.99 (CH_{bpma}), 141.47 (CH_{bpma}), 141.32 (CH_{bpma}), 135.55 (8C, C_{ortho}), 131.86 (CH_{bpma}), 131.60 (CH_{bpma}), 125.32 (8C, C_{meta}), 123.61 (CH_{bpma}), 122.83 (CH_{bpma}), 121.56 (4C, C_{para}), 82.95 (C2), 72.63 (C3), 58.21 (2C, CH_{2bpma}).

MS (ESI⁺): m/z = 479.01 [M⁺].

FT-IR: $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3054.21 (w), 2359 (w), 2343 (w), 1979 (w), 1900 (m), 1848 (m, NO), 1636 (m), 1611 (m), 1579 (m), 1480 (m), 1429 (m), 1336 (m), 1283 (m), 1111 (m), 1069 (m), 1032 (m), 964 (m), 843 (m), 811 (m), 764 (m), 733 (s), 705 (s), 668 (m), 662 (m), 653 (m), 642 (m), 635 (m), 628 (m), 623 (m), 620 (m), 612 (s), 604 (m).

5.8.6 Xylarsäure

Reagenzien: [Ru(NO)(bpma)Cl₂]₂PF₆ (siehe 5.4.7), Xylarsäure, Natriumtetraphenylborat, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: [Ru(NO)(bpma)Cl₂]₂PF₆ (50 mg, 0.092 mmol) und Xylarsäure (166 mg, 0.920 mmol) werden in Natronlauge (0.1 M, 3 mL, 0.300 mmol) gelöst und für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird Natriumtetraphenylborat (32 mg, 0.092 mmol) zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 50 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 55 mg (72.7 %), gelber Feststoff.

Analytik:

¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, d₆-DMSO): δ [ppm] = 181.25 (C1), 174.95 (C5), 164.98 (C_{bpma}), 164.93 (b_{bpma}), 164.14–162.67 (4C, C_{ipso}), 149.40 (CH_{bpma}), 149.06 (CH_{bpma}), 141.79 (CH_{bpma}), 141.36 (CH_{bpma}), 135.58 (8C, C_{ortho}), 131.31 (CH_{bpma}), 130.86 (CH_{bpma}), 125.37 (8C, C_{meta}), 123.61 (CH_{bpma}), 123.09 (CH_{bpma}), 121.58 (4C, C_{para}), 79.71 (C2), 74.09 (C3), 69.65 (C4), 58.31 (CH_{2bpma}), 57.92 (CH_{2bpma}).

MS (ESI⁺): m/z = 509.02 [M⁺].

FT-IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3055.17 (m), 1903 (m), 1846 (m, NO), 1610 (m), 1578 (m), 1479 (m), 1428 (m), 1327 (m), 1282 (m), 1254 (m), 1111 (m), 1059 (m), 1033 (m), 841 (m), 811 (m), 764 (m), 733 (s), 705 (s), 665 (m), 651 (m), 641 (m), 631 (m), 624 (m), 619 (m), 612 (s), 608 (m), 603 (m).

5.8.7 Xylarsäure-Zweikernkomplex

Reagenzien: [Ru(NO)(bpma)Cl₂]₂PF₆ (siehe 5.4.7), Xylarsäure, Natriumtetraphenylborat, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: [Ru(NO)(bpma)Cl₂]₂PF₆ (100 mg, 0.182 mmol) und Xylarsäure (16 mg, 0.091 mmol) werden in Natronlauge (0.1 M, 3 mL, 0.300 mmol) gelöst und für 2 Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird Natriumtetraphenylborat (64 mg, 0.182 mmol) zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 50 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Analytik:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, d_6 -DMSO): δ [ppm] = 182.52 (2C, C1/C5), 164.11–162.63 (4C, C_{ipso}), 151.69 (2C, C_{bpma}), 149.34 (C_{bpma}), 148.70 (C_{bpma}), 141.82 (CH_{bpma}), 141.06 (CH_{bpma}), 140.90 (2C, CH_{bpma}), 135.27 (8C, C_{ortho}), 130.00 (CH_{bpma}), 129.40 (CH_{bpma}), 129.36 (CH_{bpma}), 128.94 (CH_{bpma}), 125.33 (8C, C_{meta}), 124.52 (CH_{bpma}), 123.94 (CH_{bpma}), 123.13 (CH_{bpma}), 123.05 (CH_{bpma}), 121.50 (4C, C_{para}), 79.24 (2C, C2/C4), 74.87 (C3), .

5.8.8 D-Lactobionsäure

Reagenzien: [Ru(NO)(bpma)Cl₂]PF₆ (siehe 5.4.7), D-Lactobionsäure, Natriumtetraphenylborat, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: [Ru(NO)(bpma)Cl₂]PF₆ (50 mg, 0.092 mmol) und D-Lactobionsäure (330 mg, 0.920 mmol) werden in Natronlauge (0.1 M, 3 mL, 0.300 mmol) gelöst und für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird Natriumtetraphenylborat (32 mg, 0.092 mmol) zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 50 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 49 mg (52.3 %), brauner Feststoff.

Analytik:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, d_6 -DMSO): δ [ppm] = 182.85 (C1), 164.95 (bpma), 164.49 (bpma), 164.74–162.55 (4C, C_{ipso}), 150.41 (CH_{bpma}), 149.17 (CH_{bpma}), 142.08 (CH_{bpma}), 141.48 (CH_{bpma}), 135.81 (8C, C_{ortho}), 133.29 (CH_{bpma}), 126.75 (CH_{bpma}), 125.65 (8C, C_{meta}), 123.93 (CH_{bpma}), 122.99 (CH_{bpma}), 121.94 (4C, C_{para}), 105.19 (C7), 82.50 (C2), 80.91 (C8), 75.66 (C5), 73.67 (C11/4), 73.50, 72.83 (C3), 71.20 (C9), 68.28 (C10), 63.01 (C6), 60.64 (C12), 58.73 (CH_{bpma}), 58.50 (CH_{2bpma}).

MS (ESI⁺): m/z = 687.11 [M⁺].

FT-IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ = 3386 (w), 3054 (w), 2360 (w), 1851 (m, NO), 1610 (m), 1579 (w), 1479 (m), 1428 (m), 1340 (m), 1282 (w), 1108 (m), 1038 (m), 888 (w), 849 (m), 811 (m), 733 (s), 704 (s), 668 (m), 645 (m), 638 (m), 629 (m), 618 (s), 611 (s), 604 (m).

5.8.9 D-Gluconsäure

Reagenzien: [Ru(NO)(bpma)Cl₂]PF₆ (siehe 5.4.7), D-Gluconsäure, Natriumtetraphenylborat, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: [Ru(NO)(bpma)Cl₂]PF₆ (50 mg, 0.092 mmol) und D-Gluconsäure (181 mg, 0.920 mmol) werden in Natronlauge (0.1 M, 3 mL, 0.300 mmol) gelöst und für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird Natriumtetraphenylborat (32 mg, 0.092 mmol) zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 50 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 62 mg (80.2 %), gelber Feststoff.

Analytik:

¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, d₆-DMSO): δ [ppm] = 181.82 (C1), 164.97 (C_{bpma}), 164.51 (C_{bpma}), 164.45–163.00 (4C, C_{ipso}), 149.78 (CH_{bpma}), 148.92 (CH_{bpma}), 141.68 (CH_{bpma}), 141.27 (CH_{bpma}), 135.52 (8C, C_{ortho}), 133.05 (CH_{bpma}), 126.59 (CH_{bpma}), 125.30 (8C, C_{meta}), 123.51 (CH_{bpma}), 122.89 (CH_{bpma}), 121.51 (4C, C_{para}), 81.8 (C2), 73.1 (C5), 72.6 (C4), 71.0 (C6), 63.5 (C3), 58.33 (CH_{2bpma}), 58.06 (CH_{2bpma}).

MS (ESI⁺): m/z = 525.06 [M⁺].

FT-IR: $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3398 (w), 3154 (w), 3055 (w), 2162 (w), 2049 (w), 1980 (m), 1848 (m, NO), 1610 (m), 1578 (m), 1479 (m), 1427 (m), 1303 (m), 1282 (m), 1253 (m), 1184 (w), 1032 (m), 839 (m), 765 (m), 734 (s), 705 (s), 670 (m), 662 (m), 656 (m), 650 (m), 643 (m), 638 (m), 624(m), 612 (s), 608 (s), 602 (m).

5.8.10 R(-)-Citramalsäure

Reagenzien: [Ru(NO)(bpma)Cl₂]PF₆ (siehe 5.4.7), R(-)-Citramalsäure, Natriumtetraphenylborat, Natronlauge (0.1 M), Wasser

Durchführung: [Ru(NO)(bpma)Cl₂]PF₆ (50 mg, 0.092 mmol) und R(-)-Citramalsäure (135 mg, 0.920 mmol) werden in Natronlauge (0.1 M, 3 mL, 0.300 mmol) gelöst und für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird Natriumtetraphenylborat (32 mg, 0.092 mmol) zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 50 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 57 mg (72.7 %), gelber Feststoff.

Analytik:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, d_6 -DMSO): δ [ppm] = 183.50 (C1), 170.79 (C4), 164.94 (C_{bpma}), 164.53 (C_{bpma}), 164.9–162.98 (4C, C_{ipso}), 149.54 (CH_{bpma}), 149.18 (CH_{bpma}), 141.76 (CH_{bpma}), 141.53 (CH_{bpma}), 135.51 (8C, C_{ortho}), 125.30 (8C, C_{meta}), 123.51 (CH_{bpma}), 123.16 (CH_{bpma}), 121.50 (4C, C_{para}), 82.06 (C2), 58.22 (2C, $\text{CH}_{2\text{bpma}}$), 46.03 (C3), 26.73 (C5).

5.8.11 D-Chinasäure

Reagenzien: $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpma})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ (siehe 5.4.7), D-Chinasäure, Natriumtetraphenylborat, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpma})\text{Cl}_2]\text{PF}_6$ (50 mg, 0.092 mmol) und D-Chinasäure (177 mg, 0.920 mmol) werden in Natronlauge (0.1 M, 3 mL, 0.300 mmol) gelöst und für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird Natriumtetraphenylborat (32 mg, 0.092 mmol) zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 50 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 34 mg (47.2 %).

Analytik:

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, d_6 -DMSO): δ [ppm] = 184.53 (C1), 165.23 (C_{bpma}), 164.91 (C_{bpma}), 164.46–162.28 (4C, C_{ipso}), 148.95 (2C, CH_{bpma}), 141.82 (2C, CH_{bpma}), 135.52 (8C, C_{ortho}), 133.06 (CH_{bpma}), 126.59 (CH_{bpma}), 125.32 (8C, C_{meta}), 123.28 (2C, CH_{bpma}), 121.53 (4C, C_{para}), 84.90 (C2), 75.20 (C5), 68.60 (C4), 66.29 (C6), 58.28 (2C, $\text{CH}_{2\text{bpma}}$), 42.96 (C7).

MS (ESI⁺): $m/z = 521.06$ [M^+].

FT-IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 3056$ (w), 2358 (w), 2343 (w), 1844 (m, NO), 1610 (m), 1576 (m), 1479 (m), 1428 (m), 1281 (m), 1110 (m), 1061 (m), 1033 (m), 992 (w), 910 (w), 842 (m), 764 (m), 733 (s), 703 (s), 678 (m), 668 (m), 662 (m), 655 (m), 639 (m), 625 (m), 612 (s).

5.8.12 D-Galacturonsäure

Reagenzien: [Ru(NO)(bpma)Cl₂]PF₆ (siehe 5.4.7), D-Galacturonsäure, Natriumtetraphenylborat, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: [Ru(NO)(bpma)Cl₂]PF₆ (50 mg, 0.092 mmol) und D-Galacturonsäure (195 mg, 0.920 mmol) werden in Natronlauge (0.1 M, 3 mL, 0.300 mmol) gelöst und für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird Natriumtetraphenylborat (32 mg, 0.092 mmol) zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 50 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute: 29 mg (37.3 %), braunes Pulver.

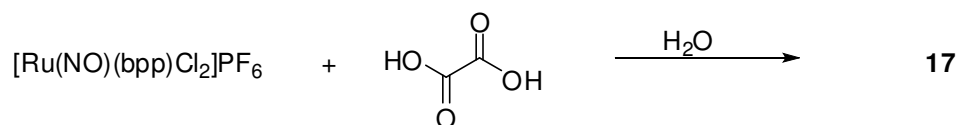
¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, d₆-DMSO): δ [ppm] = 181.00 (C1), 164.88 (C_{bpma}), 164.45 (C_{bpma}), 164.10–162.26 (4C, C_{ipso}), 149.84 (CH_{bpma}), 148.91 (CH_{bpma}), 141.64 (CH_{bpma}), 141.02 (CH_{bpma}), 135.52 (8C, C_{ortho}), 133.05 (CH_{bpma}), 126.59 (CH_{bpma}), 125.30 (8C, C_{meta}), 123.56 (CH_{bpma}), 122.63 (CH_{bpma}), 121.50 (4C, C_{para}), 101.76 (C2), 83.91 (C4), 82.30 (C2), 79.49 (C5), 75.12 (C3), 58.16 (2C, CH_{2bpma}).

MS (ESI⁺): m/z = 523.04 [M⁺].

FT-IR: $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ = 3382 (w), 3153 (w), 3054 (m), 2362 (w), 1900 (w), 1850 (m, NO), 1634 (m), 1610 (m), 1578 (m), 1479 (m), 1428 (m), 1303 (m), 1282 (m), 1255 (m), 1053 (m), 1031 (m), 844 (m), 765 (m), 734 (s), 704 (s), 670 (m), 664 (m), 654 (m), 647 (m), 641 (m), 622 (m), 609 (s), 601 (s).

5.9 Umsetzungen mit $[Ru(NO)(bpp)Cl_2]PF_6$

5.9.1 Oxalsäure (17)



Reagenzien: $[Ru(NO)(bpp)Cl_2]PF_6$ (siehe 5.4.8), Oxalsäure-Dihydrat, Wasser.

Durchführung: $[Ru(NO)(bpma)Cl_2]PF_6$ (100 mg, 0.182 mmol) und Oxalsäure (235 mg, 1.820 mmol) werden in 6 mL Wasser gelöst und für zwei Stunden auf 100 °C erhitzt. Die entstandene Lösung wird noch heiß abfiltriert. Nach zwei Tagen wird **17** in Form gelber Kristalle erhalten.

5.9.2 Glycolsäure

Reagenzien: $[Ru(NO)(bpp)Cl_2]PF_6$ (siehe 5.4.8), Glycolsäure, Natriumtetraphenylborat, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: $[Ru(NO)(bpma)Cl_2]PF_6$ (50 mg, 0.092 mmol) und Glycolsäure (70 mg, 0.920 mmol) werden in 6 mL Wasser gelöst, Natronlauge (0.1 M, 0.92 mL, 0.092 mmol) zugegeben und das Gemisch für zwei Stunden auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen der entstandenen Lösung wird Natriumtetraphenylborat (32 mg, 0.092 mmol) zugegeben, der entstandene Niederschlag abfiltriert, mit 50 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Ausbeute:

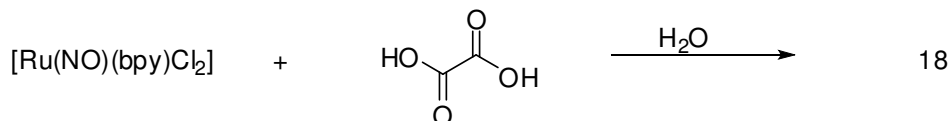
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, d_6 -DMSO): δ [ppm] = 184.79 (C1), 165.47–163.29 (4C, C_{ipso}), 159.04 (2C, C_{bpp}), 144.42 (1C, CH_{bpp}), 136.52 (8C, C_{ortho}), 126.66 (8C, C_{meta}), 123.36 (2C, CH_{bpp}), 123.07 (4C, C_{para}), 72.88 (C2), 69.67 (2C, $\text{CH}_{2\text{bpp}}$), 64.40 (2C, $\text{CH}_{2\text{bpp}}$), 60.19 (2C, $\text{CH}_{2\text{bpp}}$), 22.79 (2C, $\text{CH}_{2\text{bpp}}$), 21.32 (2C, $\text{CH}_{2\text{bpp}}$).

HR-MS (ESI⁺): $m/z = 451.0913$ [M^+].

FT-IR: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1} = 2360$ (m), 2342 (w), 1825 (m, NO), 1637 (m), 1579 (m), 1479 (m), 1427 (m), 1323 (m), 1269 (m), 1065 (m), 923 (w), 845 (m), 734 (s), 704 (s), 668 (m).

5.10 Umsetzungen mit $[Ru(NO)(bpy)Cl_3]$

5.10.1 Oxalsäure (18)



Reagenzien: $[Ru(NO)(bpy)Cl_3]$ (siehe 5.4.9), Oxalsäure-Dihydrat, Wasser.

Durchführung: $[Ru(NO)(bpy)Cl_3]$ (50 mg, 0.13 mmol) und Oxalsäure-Dihydrat (164 mg, 1.30 mmol) werden in 25 mL Wasser suspendiert und bei 100 °C gerührt, bis eine klare Lösung entsteht, aus der nach wenigen Tagen **18** in Form roter Kristalle ausfällt.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, d_6 -DMSO): δ [ppm] = 165.25–162.87 (C1/C2), 156.16–125.22 (bpy-Bereich).

5.10.2 Glycolsäure

Reagenzien: $[Ru(NO)(bpy)Cl_3]$ (siehe 5.4.9), Glycolsäure, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: $[Ru(NO)(bpy)Cl_3]$ (100 mg, 0.26 mmol) und Glycolsäure (198 mg, 2.60 mmol) werden in 20 mL Wasser suspendiert, Natronlauge (0.1 M, 2.6 mL, 0.26 mmol) zugegeben und das Gemisch bei 100 °C gerührt, bis eine klare Lösung entsteht. Beim Abkühlen der Reaktionslösung fällt ein Feststoff aus.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, d_6 -DMSO): δ [ppm] = 187.2 (C1), 186.9 (C1), 156.32–125.43 (bpy-Bereich), 71.3 (C2), 71.0 (C2)

5.10.3 *rac*-Milchsäure

Reagenzien: $[Ru(NO)(bpy)Cl_3]$ (siehe 5.4.9), *rac*-Milchsäure, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: $[Ru(NO)(bpy)Cl_3]$ (50 mg, 0.13 mmol) und *rac*-Milchsäure (10 mg, 0.13 mmol) werden in 25 mL Wasser suspendiert, Natronlauge (0.1 M, 2.6 mL, 0.26 mmol) zugegeben und das Gemisch bei 100 °C gerührt, bis eine klare Lösung entsteht. Diese wird im Vakuum eingengt und man erhält das Produkt als gelbes Öl.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, d_6 -DMSO): δ [ppm] = 184.31 (C1), 183.84 (C1), 155.91–124.85 (bpy-Bereich), 77.56 (C2), , 77.05 (C2), 22.42 (C3), 22.17 (C3).

5.10.4 *rac*-Äpfelsäure

Reagenzien: $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpy})\text{Cl}_3]$ (siehe 5.4.9), *rac*-Äpfelsäure, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpy})\text{Cl}_3]$ (50 mg, 0.13 mmol) und *rac*-Äpfelsäure (174 mg, 1.30 mmol) werden in 10 mL Wasser suspendiert, Natronlauge (0.1 M, 2.6 mL, 0.26 mmol) zugegeben und das Gemisch bei 100 °C gerührt, bis eine klare Lösung entsteht. Diese wird im Vakuum eingengt. Man erhält ein gelbes Öl.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, d_6 -DMSO): δ [ppm] = 185.85 (C1), 177.78 (C4), 155.67–124.93 (bpy-Bereich), 78.03 (C2), 40.60 (C3).

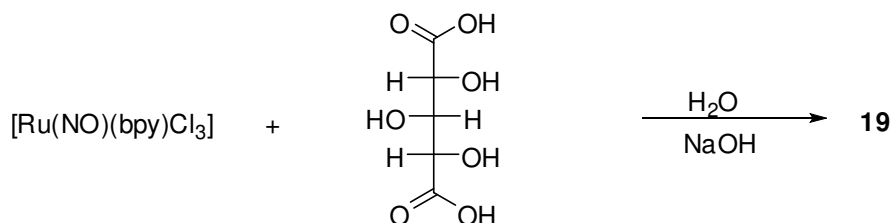
5.10.5 D-Chinasäure

Reagenzien: $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpy})\text{Cl}_3]$ (siehe 5.4.9), D-Chinasäure, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpy})\text{Cl}_3]$ (50 mg, 0.13 mmol) und D-Chinasäure (190 mg, 1.30 mmol) werden in 10 mL Wasser suspendiert, Natronlauge (0.1 M, 2.6 mL, 0.26 mmol) zugegeben und das Gemisch bei 100 °C gerührt, bis eine klare Lösung entsteht. Diese wird im Vakuum eingengt. Es entsteht ein gelbes Öl.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, d_6 -DMSO): δ [ppm] = 187.52 (C1), 187.12 (C1), 156.40–125.93 (bpy-Bereich), 87.41–86.99 (C2), 77.83, 73.14, 66.80, 66.02, 44.73, 44.23, 37.50.

5.10.6 Xylarsäure (19)



Reagenzien: $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpy})\text{Cl}_3]$ (siehe 5.4.9), Xylarsäure, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpy})\text{Cl}_3]$ (150 mg, 0.39 mmol) und Xylarsäure (47 mg, 0.26 mmol) werden in 10 mL Wasser suspendiert, Natronlauge (0.1 M, 7.8 mL, 0.78 mmol) zugegeben

und das Gemisch bei 100 °C gerührt, bis eine klare Lösung entsteht. Diese wird im Vakuum eingengt, mit 3 mL Wasser aufgeschlämmt und wieder eingengt. Dabei fällt ein brauner Feststoff aus, welcher mit Wasser (2 × 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, d_6 -DMSO): δ [ppm] = 183.00–181.76 (C1/C5), 156.09–124.61 (bpy-Bereich), 83.43–73.07 (C2/C4/C3).

5.10.7 Xylit

Reagenzien: $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpy})\text{Cl}_3]$ (siehe 5.4.9), Xylit, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpy})\text{Cl}_3]$ (50 mg, 0.13 mmol) und Xylit (99 mg, 0.65 mmol) werden in 10 mL Wasser suspendiert, Natronlauge (0.1 M, 2.6 mL, 0.26 mmol) zugegeben und das Gemisch bei 100 °C gerührt, bis eine klare Lösung entsteht. Diese wird im Vakuum eingengt, mit 3 mL Wasser aufgeschlämmt und wieder eingengt. Dabei fällt ein brauner Feststoff aus, welcher mit Wasser (2 × 5 mL) gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, d_6 -DMSO): δ [ppm] = 155.83–124.80 (bpy-Bereich), 86.09–81.60 (C1/C2/C3/C4/C5).

5.10.8 Ribit

Reagenzien: $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpy})\text{Cl}_3]$ (siehe 5.4.9), Ribit, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpy})\text{Cl}_3]$ (50 mg, 0.13 mmol) und Ribit (198 mg, 1.30 mmol) werden in 10 mL Wasser suspendiert, Natronlauge (0.1 M, 2.6 mL, 0.26 mmol) zugegeben und das Gemisch bei 100 °C gerührt, bis eine klare Lösung entsteht. Diese wird im Vakuum eingengt. Man erhält ein gelbes Öl.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, H_2O): δ [ppm] = 155.67–124.62 (bpy-Bereich), 84.71–79.29 (C1/C2/C3/C4/C5).

5.10.9 Mannit

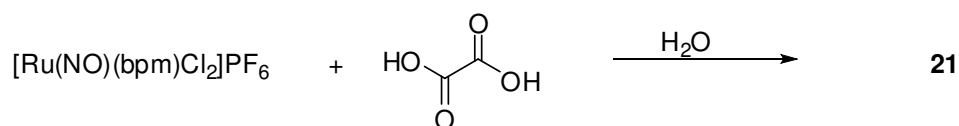
Reagenzien: $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpy})\text{Cl}_3]$ (siehe 5.4.9), D-Mannit, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: [Ru(NO)(bpy)Cl₃] (50 mg, 0.13 mmol) und D-Mannit (237 mg, 1.30 mmol) werden in 10 mL Wasser suspendiert, Natronlauge (0.1 M, 2.6 mL, 0.26 mmol) zugegeben und das Gemisch bei 100 °C gerührt, bis eine klare Lösung entsteht. Diese wird im Vakuum eingengt und man erhält ein braunes Pulver.

¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, d₆-DMSO): δ [ppm] = 154.68–123.83 (bpy-Bereich), 87.61–80.39 (C1/C2/C3/C4/C5/C6).

5.11 Umsetzungen mit $[Ru(NO)(bpm)Cl_3]$

5.11.1 Oxalsäure (21)



Reagenzien: $[Ru(NO)(bpm)Cl_3]$ (siehe 5.4.10), Oxalsäure-Dihydrat, Wasser.

Durchführung: $[Ru(NO)(bpm)Cl_3]$ (50 mg, 0.13 mmol) und Oxalsäure-Dihydrat (164 mg, 1.30 mmol) werden in 10 mL Wasser suspendiert und bei 100 °C gerührt, bis eine klare Lösung entsteht, aus der nach wenigen Tagen das Produkt in Form roter Kristalle ausfällt.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, d_6 -DMSO): δ [ppm] = 165.24–161.5 (C1/C2), 145.70–62.44 (bpm-Bereich).

MS (FAB⁺): $m/z = 404 [M + H]^+$.

5.11.2 Glycolsäure

Reagenzien: $[Ru(NO)(bpm)Cl_3]$ (siehe 5.4.10), Glycolsäure, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: $[Ru(NO)(bpm)Cl_3]$ (50 mg, 0.13 mmol) und Glycolsäure (99 mg, 1.30 mmol) werden in 10 mL Wasser suspendiert, Natronlauge (0.1 M, 2.6 mL, 0.26 mmol) zugegeben und bei 100 °C gerührt, bis eine klare Lösung entsteht.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, H_2O): δ [ppm] = 187.23 (C1), 186.93 (C1), 146.46–109.07 (bpm-Bereich), 71.39 (C2), 70.99 (C2), 62.80 (bpm).

5.11.3 Umsetzung mit Zitronensäure

Reagenzien: $[Ru(NO)(bpm)Cl_3]$ (siehe 5.4.10), Zitronensäure-Monohydrat, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: $[Ru(NO)(bpm)Cl_3]$ (50 mg, 0.13 mmol) und Zitronensäure-Monohydrat (273 mg, 1.30 mmol) werden in 10 mL Wasser suspendiert, Natronlauge (0.1 M, 3.9 mL, 0.39 mmol) zugegeben und das Gemisch bei 100 °C gerührt, bis eine klare Lösung entsteht.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, H_2O): δ [ppm] = 184.90 (C1), 177.45 (C4/C6), 144.83–108.56 (bpm-Bereich), 82.66 (C2), 62.96 (bpm), 45.42 (C3/C5).

5.11.4 Xylit

Reagenzien: $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpm})\text{Cl}_3]$ (siehe 5.4.10), Xylit, Natronlauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpm})\text{Cl}_3]$ (50 mg, 0.13 mmol) und Xylit (20 mg, 0.13 mmol) werden in 10 mL Wasser suspendiert, Natronlauge (0.1 M, 2.6 mL, 0.26 mmol) zugegeben und das Gemisch bei 100 °C gerührt, bis eine klare Lösung entsteht. Diese wird im Vakuum bis zur Trockne eingengt und man erhält das Produkt als braunen Feststoff.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR (67.9 MHz, d_6 -DMSO): δ [ppm] = 144.70–106.67 (bpm-Bereich), 84.30–72.78 (C2/C4), 70.49 (C3), 63.58–61.79 (C1/C5, bpm).

5.12 Umsetzungen mit $[Ru(terpy)(PPh_3)Cl_2]$

5.12.1 D-Ribose

Reagenzien: $[Ru(terpy)(PPh_3)Cl_2]$ (siehe 5.4.11), D-Ribose, Methanol, Natriumhydroxid.

Durchführung: $[Ru(terpy)(PPh_3)Cl_2]$ (100 mg, 0.150 mmol) wird in 3.5 mL Methanol gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend fügt man D-Ribose (22 mg, 0.150 mmol) und Natriumhydroxid (12 mg, 0.300 mmol) zu. Die Lösung wird auf Raumtemperatur gebracht und für drei Stunden gerührt.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (67.9 MHz, CD_3OD): δ [ppm] = 162.09–122.36 (terpy, PPh_3), 108.70 (C1), 82.30 (C2), 72.86 (C4), 71.16 (C3), 67.90 (C5).

5.12.2 D-Arabinose

Reagenzien: $[Ru(terpy)(PPh_3)Cl_2]$ (siehe 5.4.11), D-Arabinose, Methanol, Natriumhydroxid.

Durchführung: $[Ru(terpy)(PPh_3)Cl_2]$ (100 mg, 0.150 mmol) wird in 3.5 mL Methanol gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend fügt man D-Arabinose (22 mg, 0.150 mmol) und Natriumhydroxid (12 mg, 0.300 mmol) zu. Die Lösung wird auf Raumtemperatur gebracht und für drei Stunden gerührt.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (67.9 MHz, CD_3OD): δ [ppm] = 161.90–122.46 (terpy, PPh_3), 115.68 (C1), 84.86 (C4), 83.66 (C2), 78.95 (C3), 64.80 (C5).

5.12.3 D-Galactose

Reagenzien: $[Ru(terpy)(PPh_3)Cl_2]$ (siehe 5.4.11), D-Galactose, Methanol, Natriumhydroxid.

Durchführung: $[Ru(terpy)(PPh_3)Cl_2]$ (100 mg, 0.150 mmol) wird in 3.5 mL Methanol gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend fügt man D-Galactose (27 mg, 0.150 mmol) und Natriumhydroxid (12 mg, 0.300 mmol) zu. Die Lösung wird auf Raumtemperatur gebracht und für vier Stunde gerührt.

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (67.9 MHz, CD_3OD): δ [ppm] = 155.08–120.96 (terpy, PPh_3), 115.28 (C1), 82.89 (2C), 79.71, 73.65, 64.26 (C6).

5.12.4 D-Mannosamin

Reagenzien: [Ru(terpy)(PPh₃)Cl₂] (siehe 5.4.11), D-Mannosamin-Hydrochlorid, Methanol, Natrium-hydroxid.

Durchführung: [Ru(terpy)(PPh₃)Cl₂] (100 mg, 0.150 mmol) wird in 3.5 mL Methanol gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend fügt man D-Mannosamin-Hydrochlorid (32 mg, 0.150 mmol) und Natriumhydroxid (18 mg, 0.450 mmol) zu. Die Lösung wird auf Raumtemperatur gebracht und für eine Stunde gerührt.

¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, MeOH): δ [ppm] = 160.78–122.60 (terpy, PPh₃), 106.37, 100.64, 94.77, 94.03, 78.10, 77.76, 77.19, 73.33, 72.94, 69.09, 68.78, 63.13, 61.93, 61.75, 60.58.

5.12.5 L-Alanin

Reagenzien: [Ru(terpy)(PPh₃)Cl₂] (siehe 5.4.11), L-Alanin, Methanol, Natriumhydroxid (0.1.M).

Durchführung: [Ru(terpy)(PPh₃)Cl₂] (150 mg, 0.225 mmol) wird in 6 mL Methanol gelöst und auf 0 °C gekühlt. Anschließend fügt man L-Alanin (20 mg, 0.225 mmol) und Natronlauge (0.1 M, 4.5 mL, 0.450 mmol) zu. Die Lösung wird für drei Stunden auf 80 °C erhitzt. Aus der abfiltrierten Reaktionslösung werden nach wenigen Tagen Kristalle erhalten.

¹³C{¹H}-NMR (67.9 MHz, d₆-DMSO): δ [ppm] = 181.62 (C1), 159.05–126.88 (terpy, PPh₃), 49.57 (C2), 20.08 (C3).

³¹P{¹H}-NMR: δ = 43.27.

FAB⁺: m/z = 685.4 [M⁺ + H].

5.13 NMR-Spektroskopie

Die Bearbeitung der NMR-Spektren erfolgte mit dem Programm DELTA.^[76] Zur Strukturaufklärung in Lösung wurden zusätzlich zu den eindimensionalen NMR-Spektren folgende zweidimensionale Methoden angewendet: ¹H,¹H-COSY; ¹H,¹³C-HMBC; ¹H,¹³C-HMQC.

5.14 Röntgenstrukturanalyse

Die Kristalle wurden in Paraffinöl unter dem Polarisationsmikroskop geprüft und mit Schliff fett an einem Glasfaden befestigt. Die Temperaturregelung wurde durch einen gekühlten Stickstoffstrom gewährleistet.

Die röntgenographische Messung wurde an einem κ-CCD-Flächendetektor (Nonius) durchgeführt (MoK_α-Strahlung, Graphitmonochromator). Die Strukturlösung erfolgt mit direkten Methoden (SHELXS-97^[77], SIR97^[78]) und Differenz-Fourier-Berechnungen (SHELXL-97)^[77]. Es wurde mit voller Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $F_o^2 - F_c^2$ verfeinert. Zur Berechnung der Abstände und Winkel diente das Programm PLATON^[79], zur graphischen Darstellung der Kristallstrukturen die Programme ORTEP^[80], MERCURY^[81] und SCHAKAL^[82]. Einzelheiten zu der Kristallstrukturbestimmung sind der entsprechenden Tabelle im Anhang zu entnehmen. Die dort angegebenen Güteparameter der Strukturverfeinerung sind wie folgt definiert:

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum F_o^2} \quad R(F)_{\text{obs}} = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$wR(F^2) = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}} \quad S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{N_{\text{hkl}} - N_{\text{Parameter}}}}$$

$R(F)_{\text{obs}}$ bezieht sich auf Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$; S ist der goodness of fit; w ist der Wichtungsfaktor.

Für die Wichtung gilt:

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (0.02P)^2} \quad \text{mit} \quad P = \frac{\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2}{3}$$

Der Koeffizient U_{eq} ist als ein Drittel der Spur des orthogonalisierten U_{ij} -Tensors definiert:

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} \mathbf{a}_i \mathbf{a}_j^* \mathbf{a}_i^* \mathbf{a}_j \right)$$

$\text{shift/error}_{\text{max}}$ gibt die maximale Parameterverschiebung dividiert durch die Standardabweichung im letzten Verfeinerungszyklus an. Die maximale Restdichte ist der Wert für die maximale Restelektronendichte nach dem letzten Verfeinerungszyklus.

6 Anhang

6.1 Zellplots

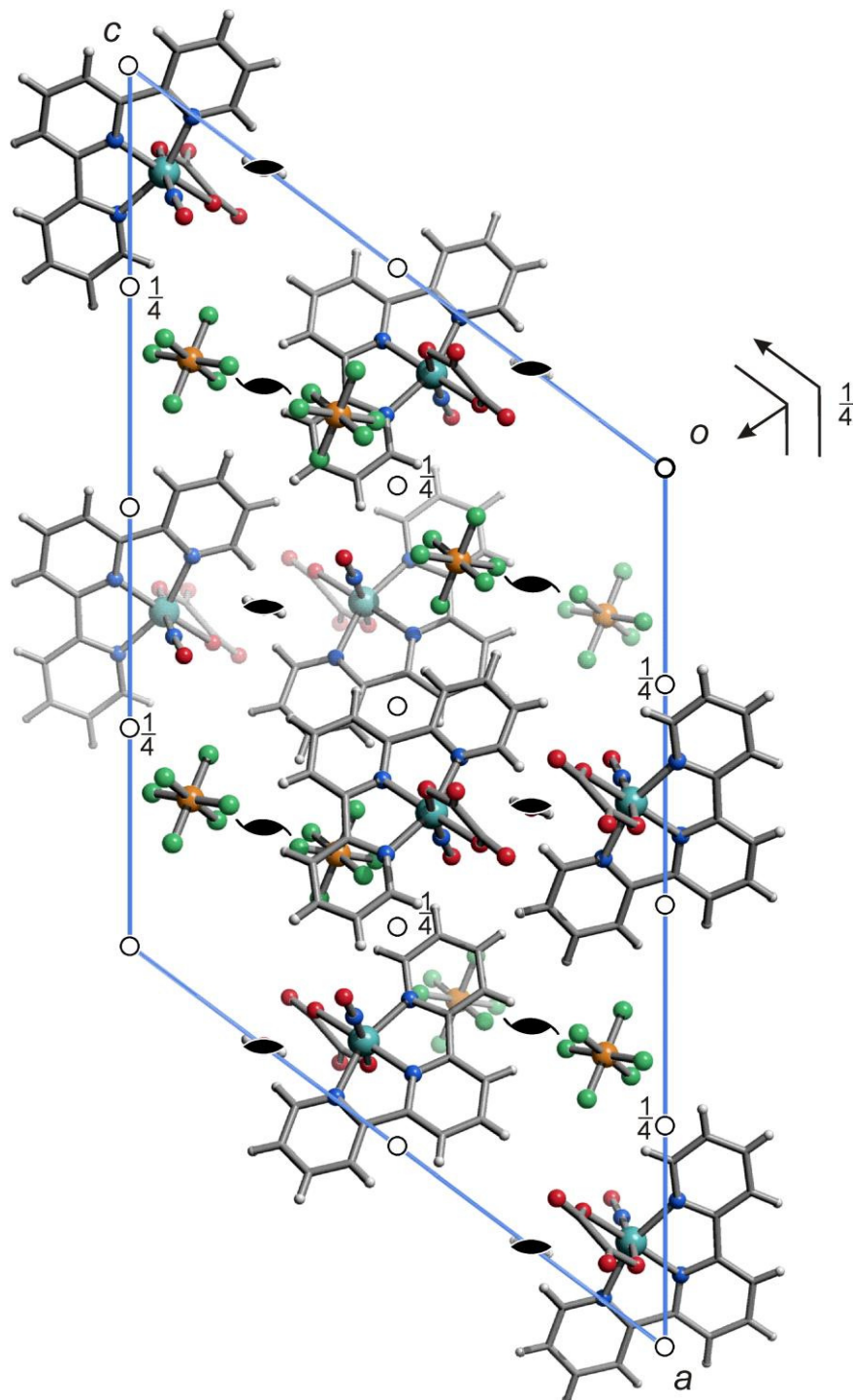


Abbildung 49: Die Kristallstruktur von **1** mit Blickrichtung entlang $[0 \bar{1} 0]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $C2/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis, groß), Kohlenstoffatome (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Phosphor (orange, groß), Fluor (grün, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

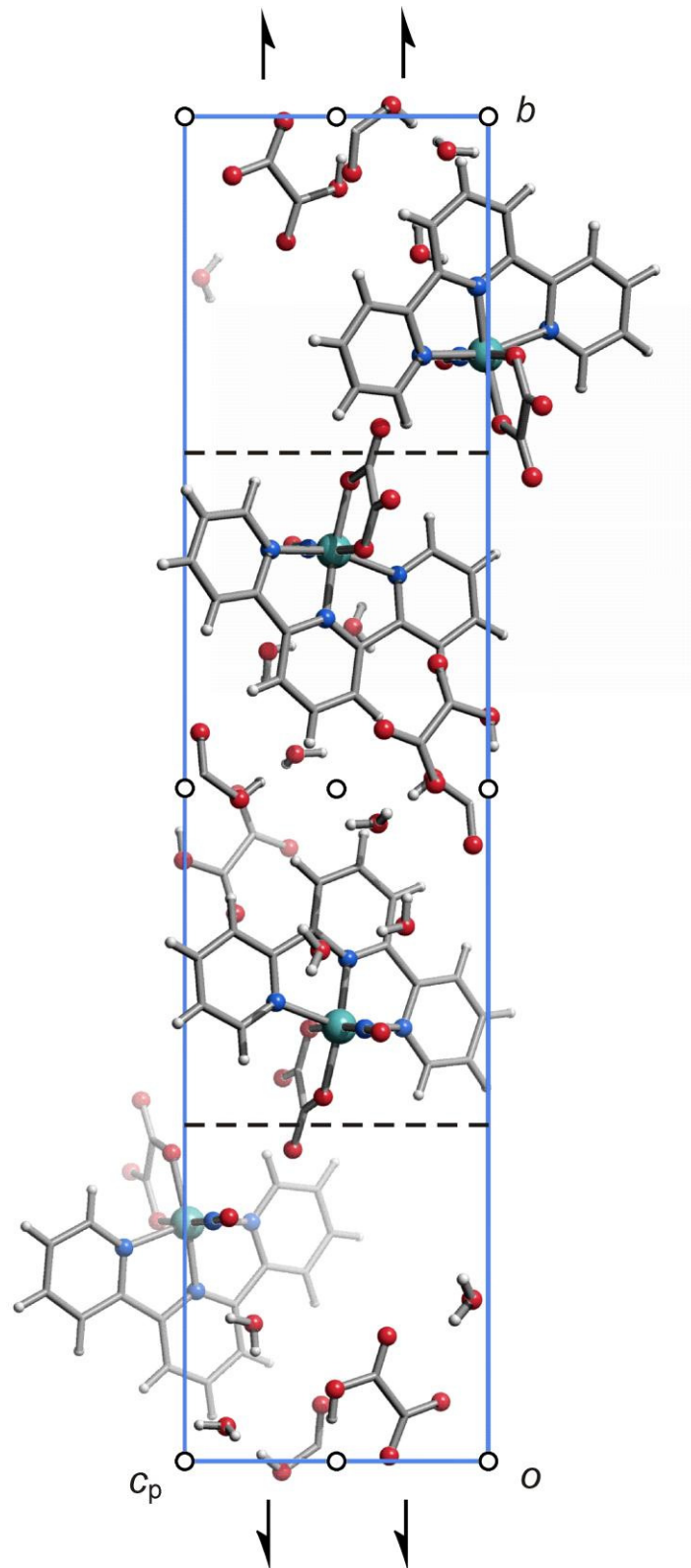


Abbildung 50: Die Kristallstruktur von **2** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis, groß), Kohlenstoffatome (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

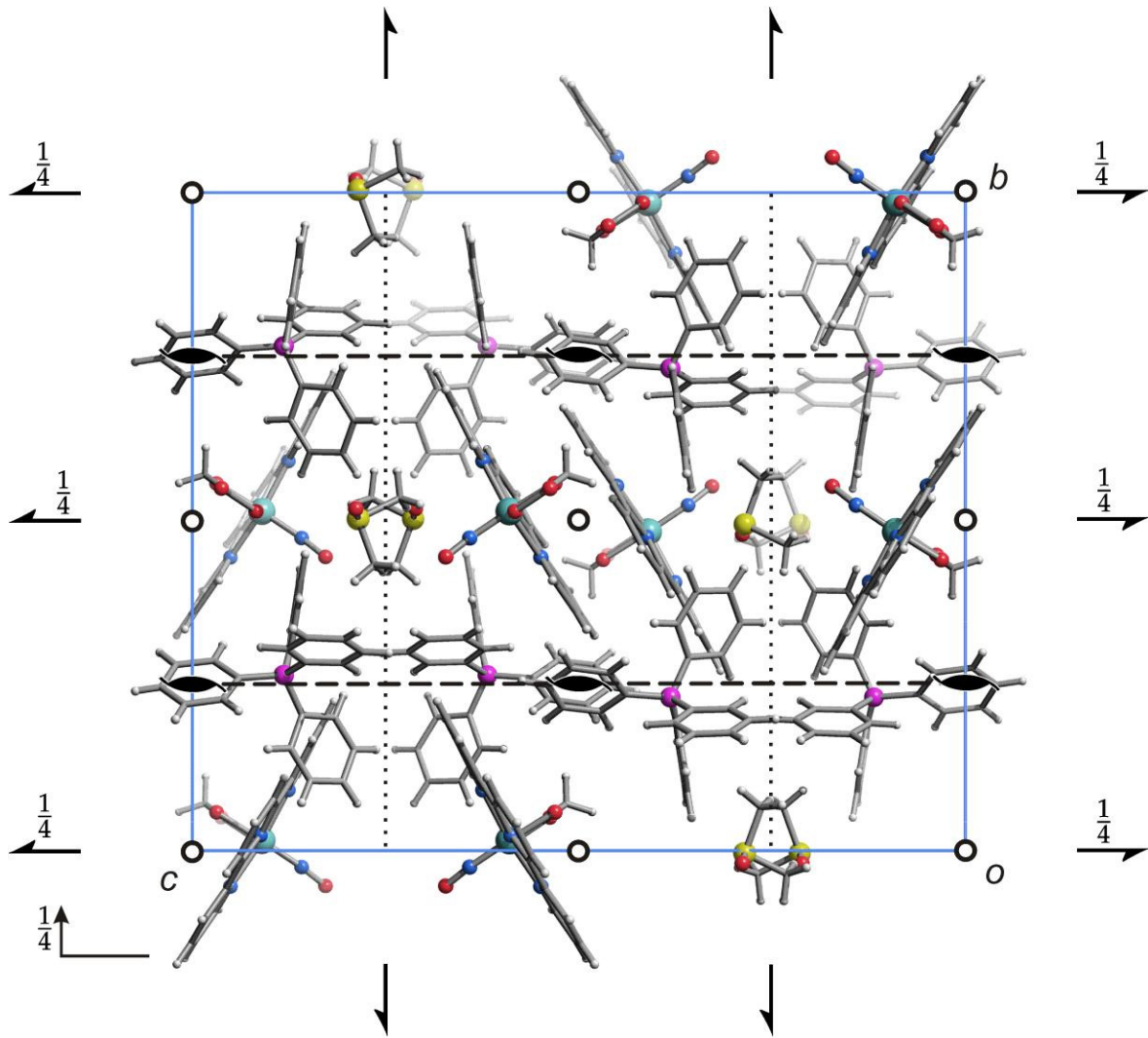


Abbildung 51: Die Kristallstruktur von **3** mit Blickrichtung entlang $[100]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe Pbc_a eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis, groß), Kohlenstoffatome (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Bor (violett, groß), Schwefel (gelb, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

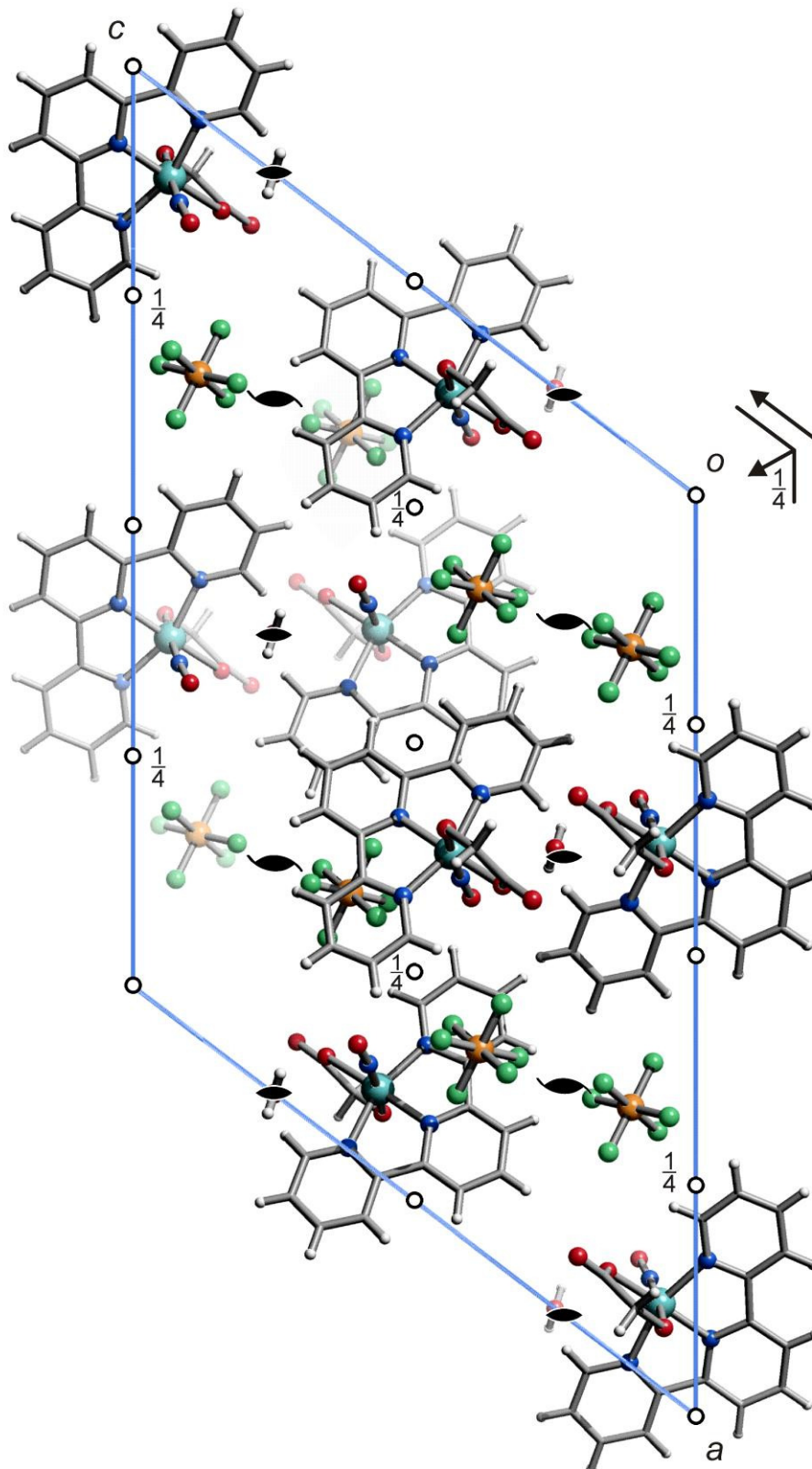


Abbildung 52: Die Kristallstruktur von **4** mit Blickrichtung entlang $[0 \bar{1} 0]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $C2/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis, groß), Kohlenstoffatome (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Phosphor (orange, groß), Fluor (grün, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

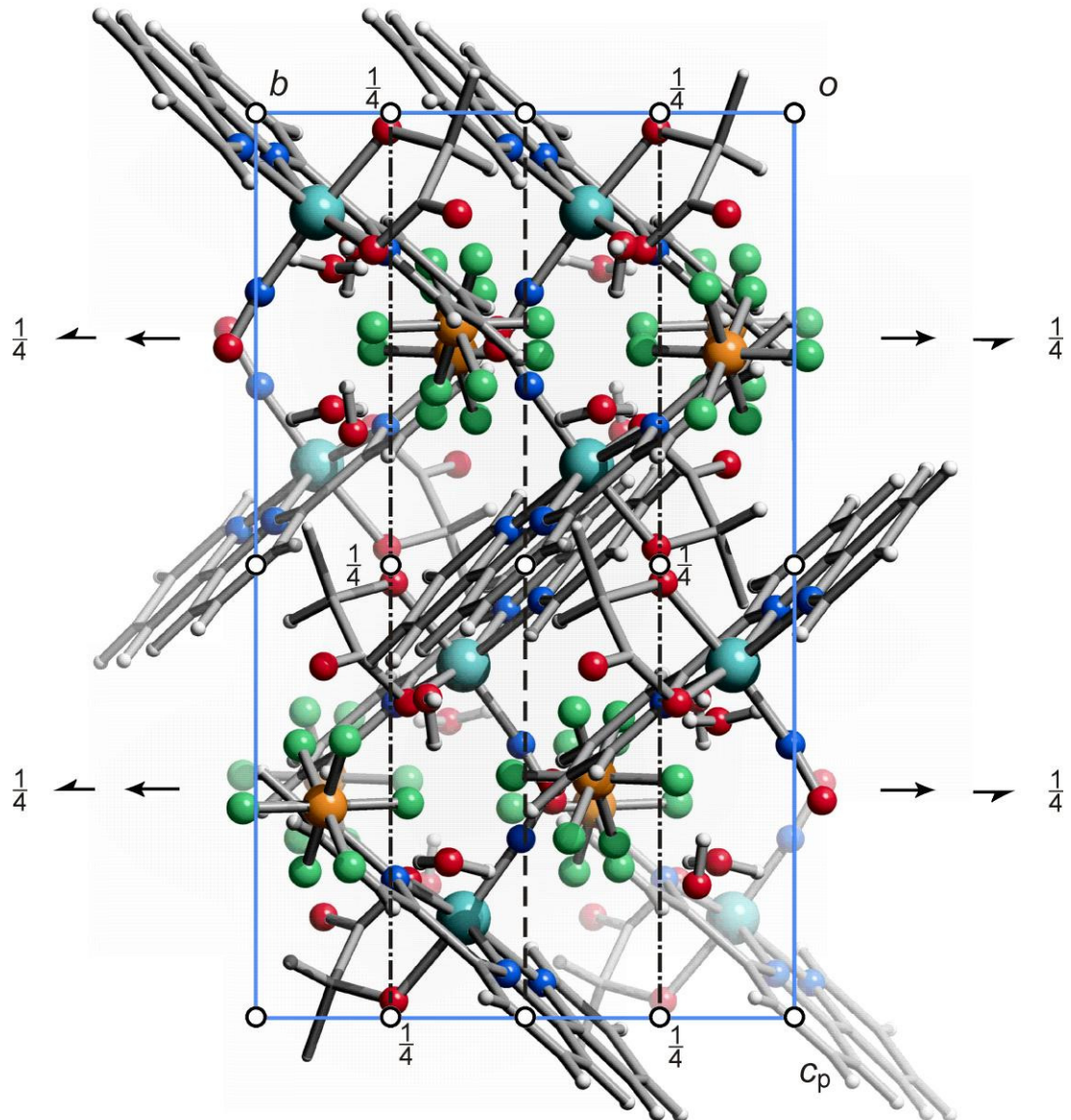


Abbildung 53: Die Kristallstruktur von **5** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $C2/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis, groß), Kohlenstoffatome (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Phosphor (orange, groß), Fluor (grün, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

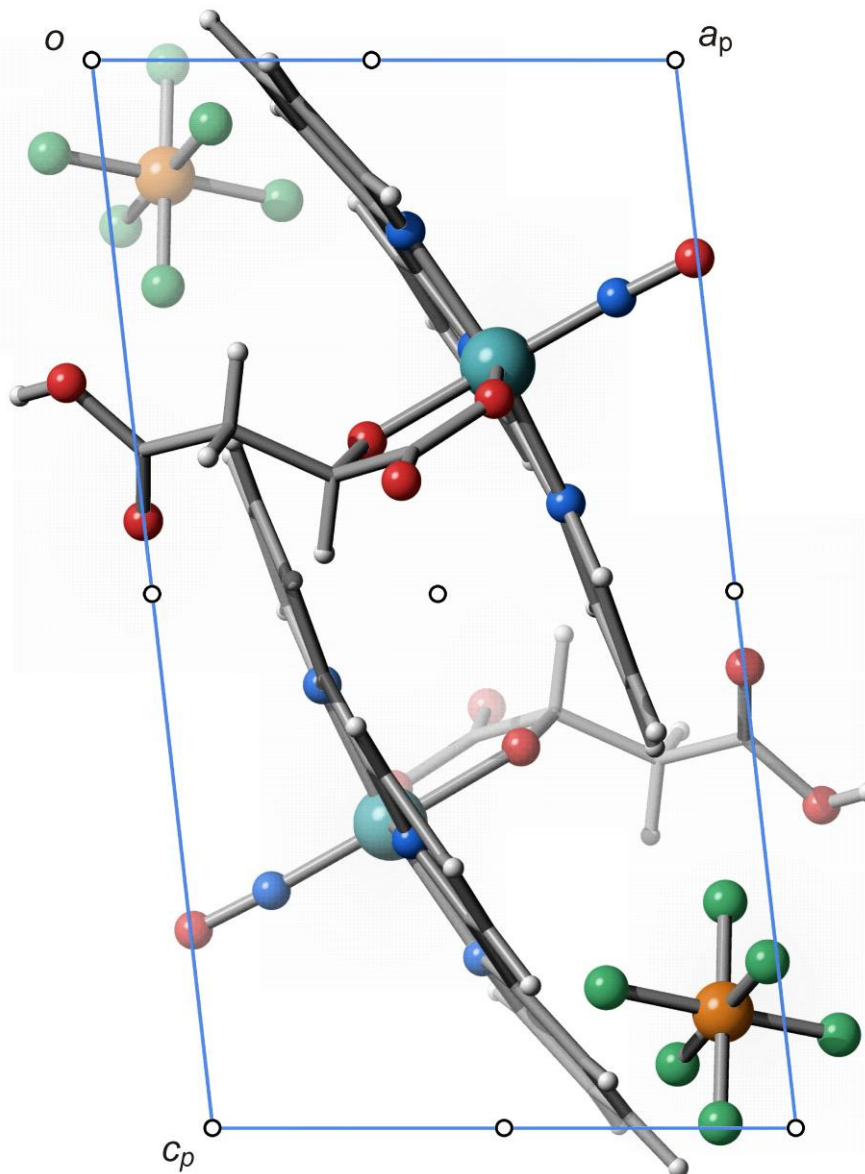


Abbildung 54: Die Kristallstruktur von **6** mit Blickrichtung entlang $[0 \bar{1} 0]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P \bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis, groß), Kohlenstoffatome (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Phosphor (orange, groß), Fluor (grün, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

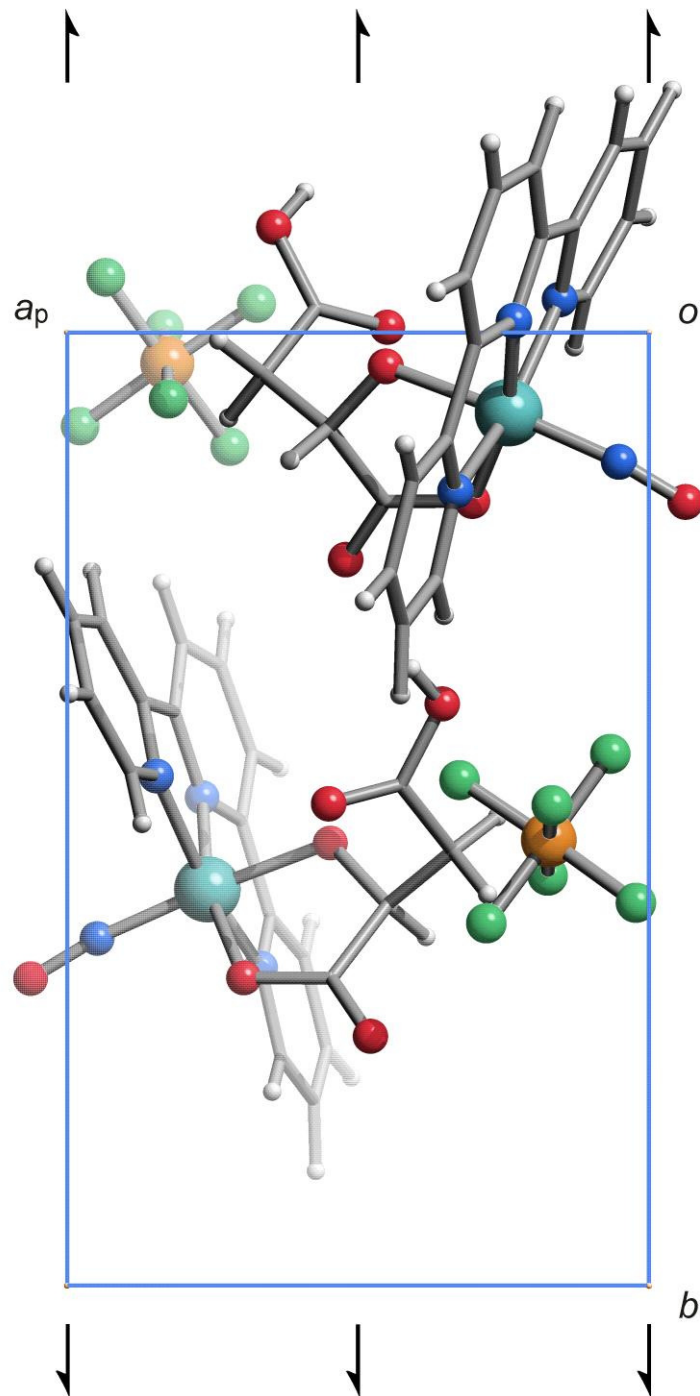


Abbildung 55: Die Kristallstruktur von **7** mit Blickrichtung entlang $[0\ 0\ \bar{1}]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis, groß), Kohlenstoffatome (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Phosphor (orange, groß), Fluor (grün, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

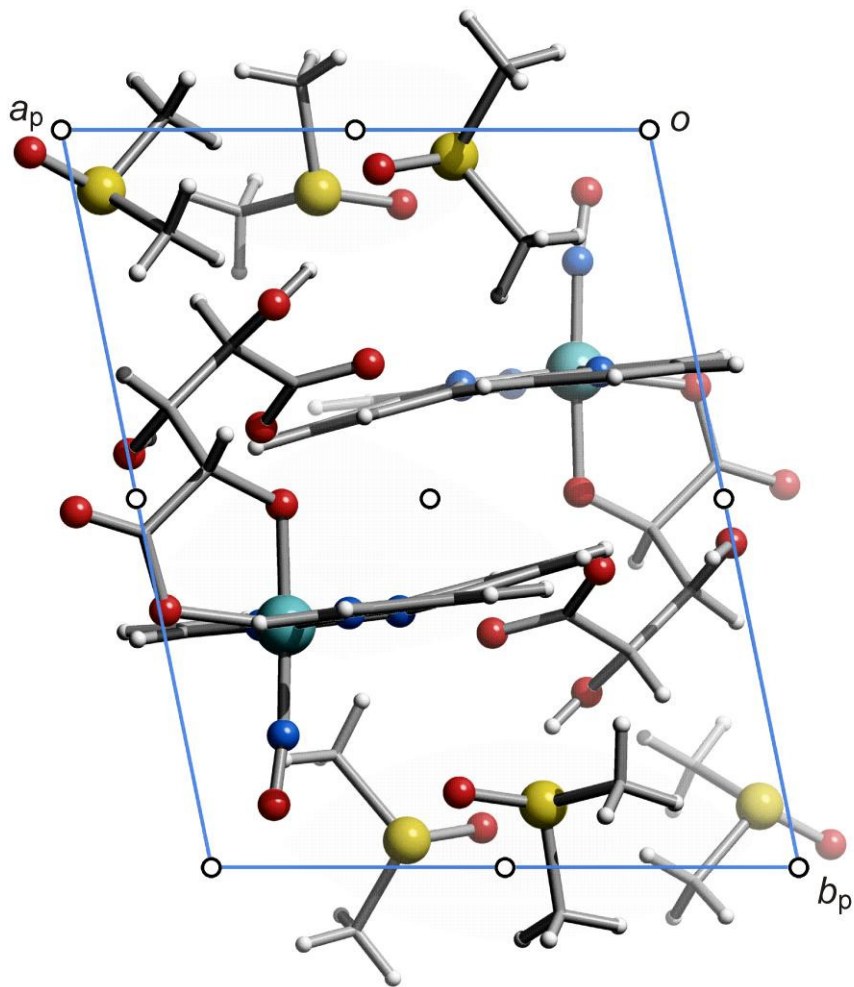


Abbildung 56: Die Kristallstruktur von **8** mit Blickrichtung entlang $[0\ 0\ \bar{1}]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis, groß), Kohlenstoffatome (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Schwefel (gelb, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

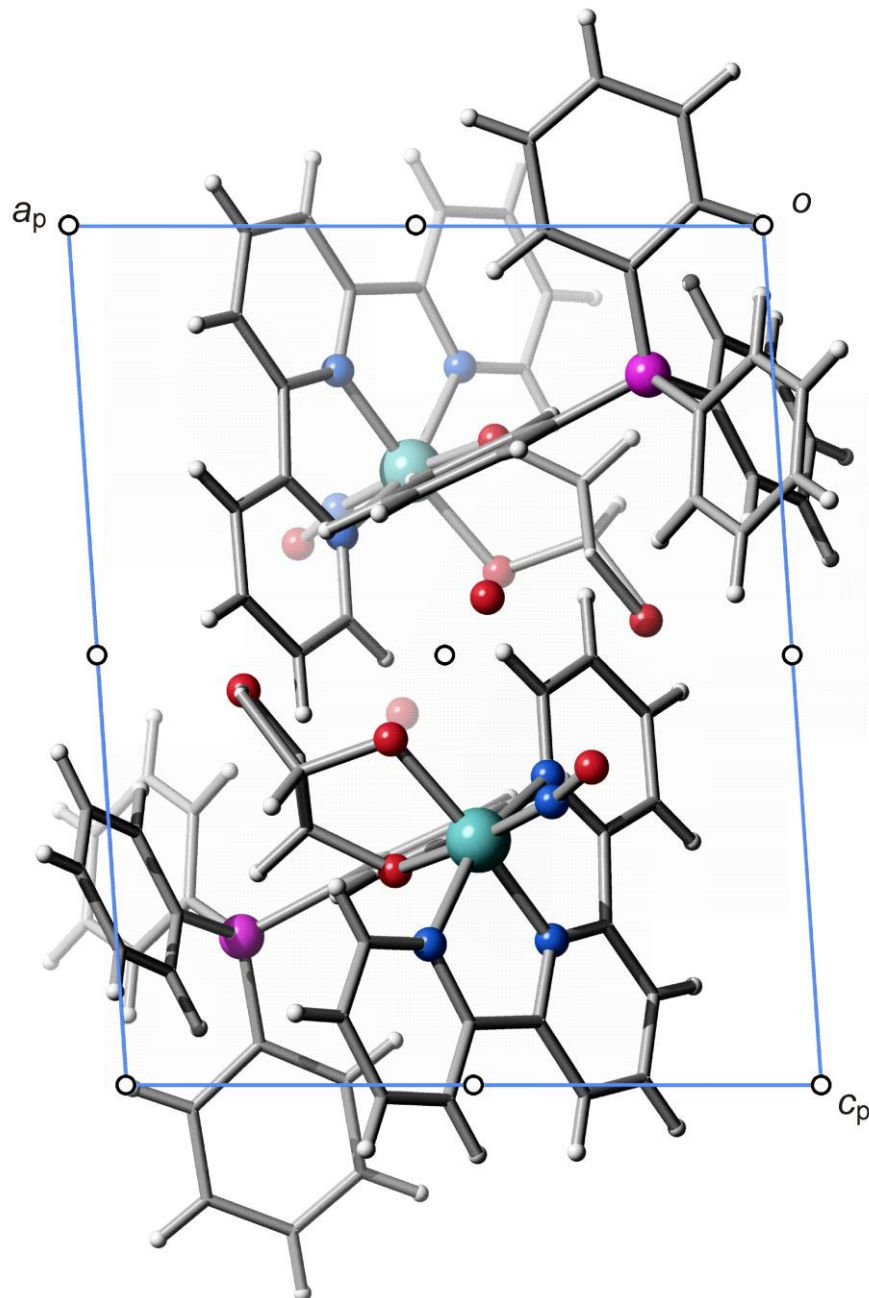


Abbildung 57: Die Kristallstruktur von **9** mit Blickrichtung entlang $[0 \bar{1} 0]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis, groß), Kohlenstoffatome (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Bor (violett, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

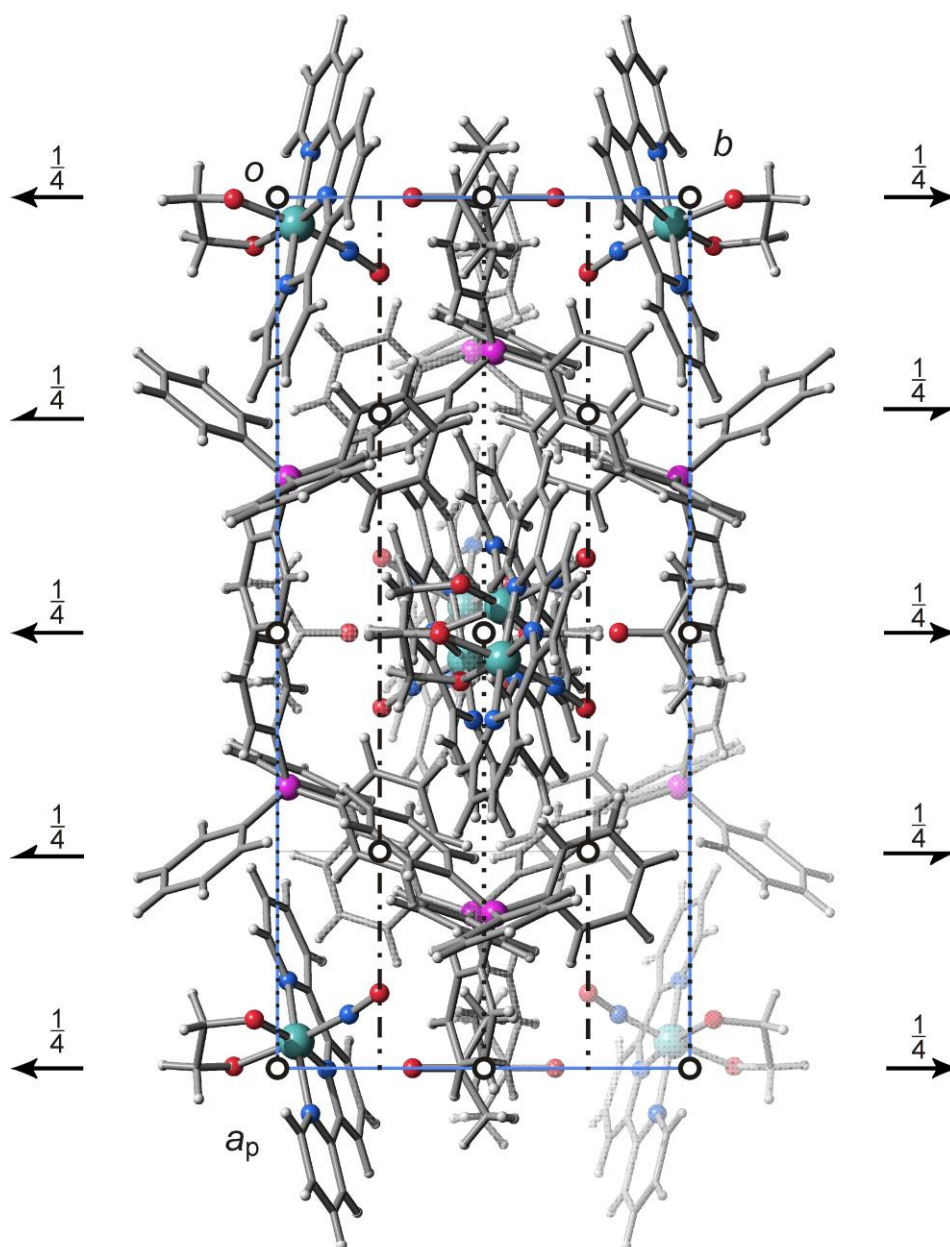


Abbildung 58: Die Kristallstruktur von **10** mit Blickrichtung entlang $[0\ 0\ \bar{1}]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $C2/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis, groß), Kohlenstoffatome (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Bor (violett, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

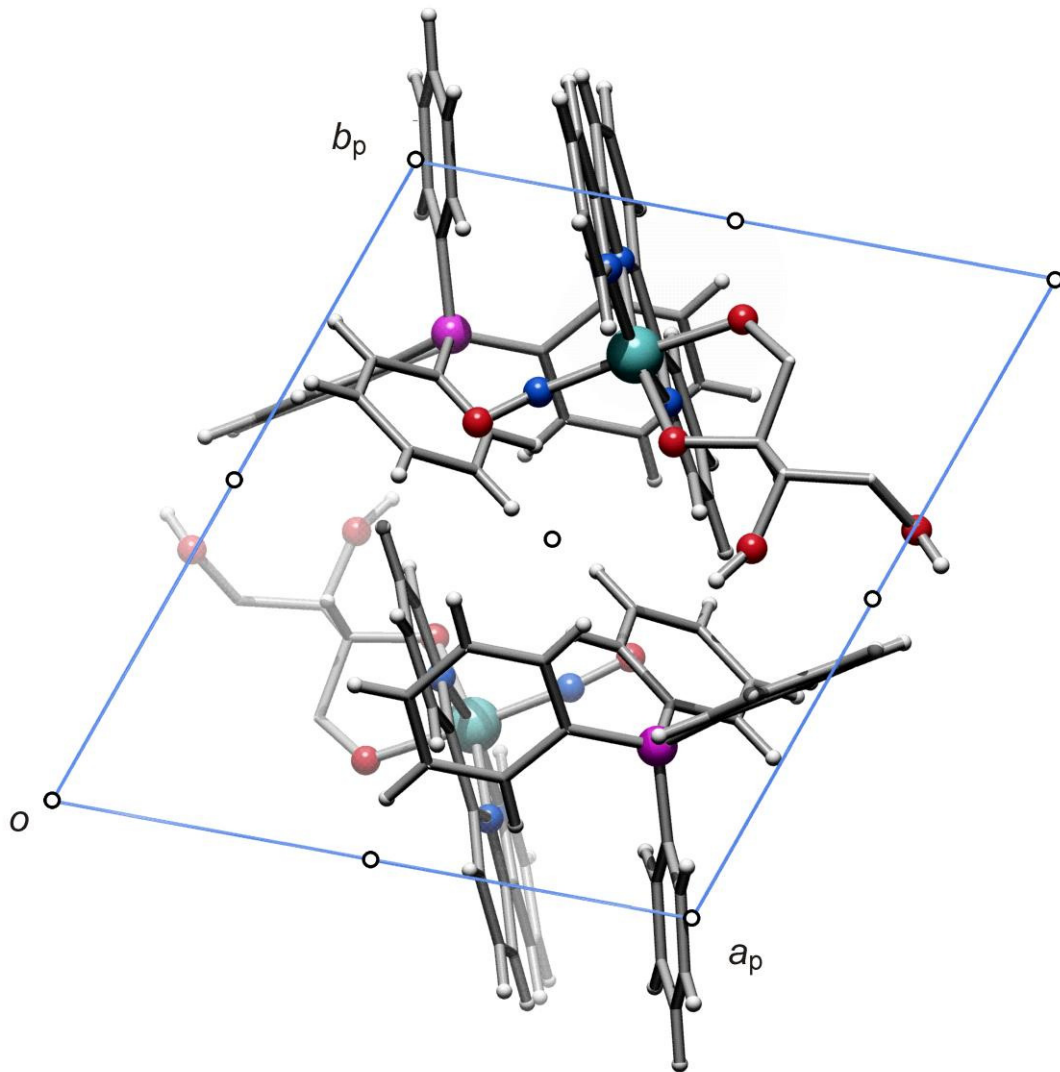


Abbildung 59: Die Kristallstruktur von **11** mit Blickrichtung entlang $[0\ 0\ \bar{1}]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis, groß), Kohlenstoffatome (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Bor (violett, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

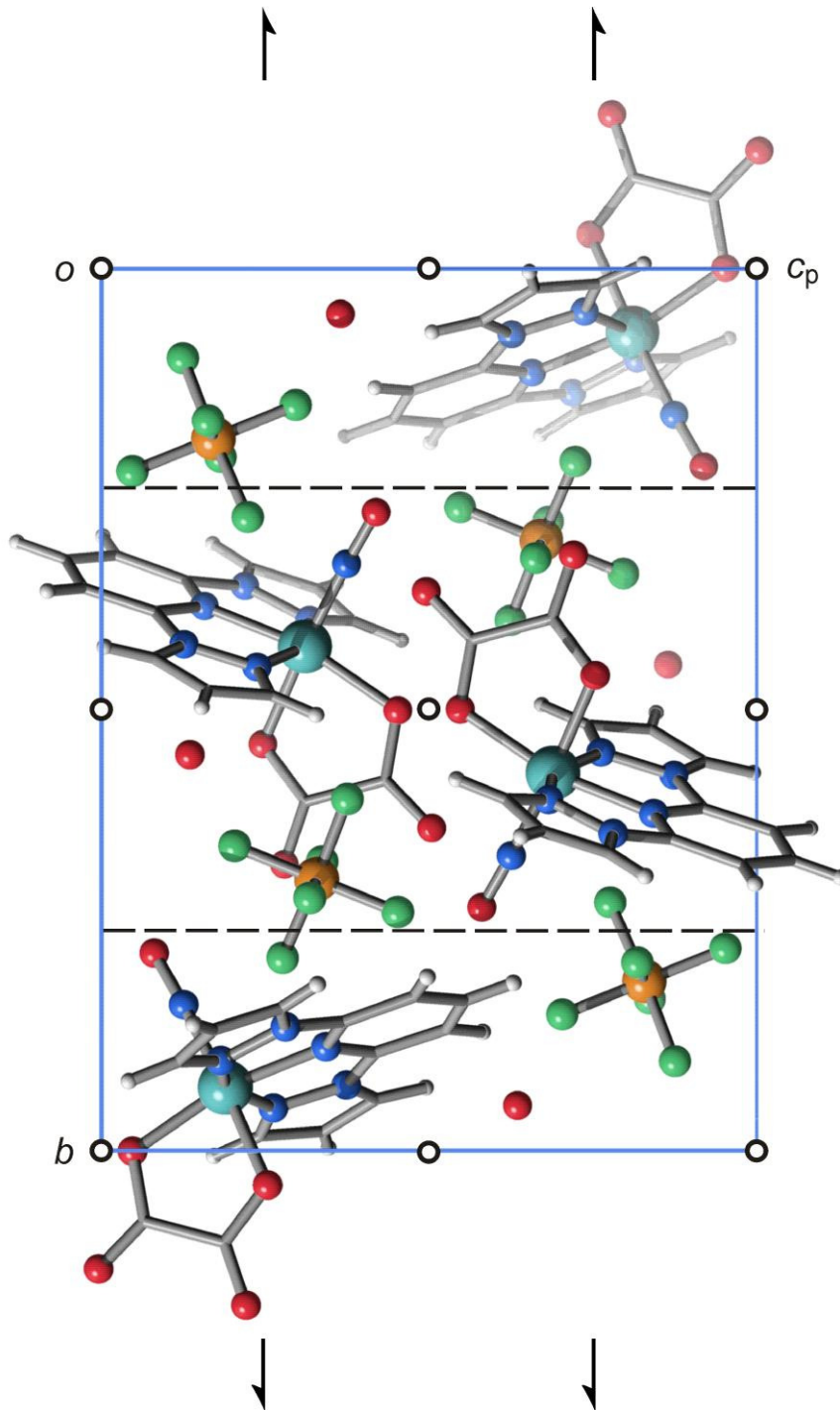


Abbildung 60: Die Kristallstruktur von **12** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis, groß), Kohlenstoffatome (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Phosphor (orange, groß), Fluor (grün, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

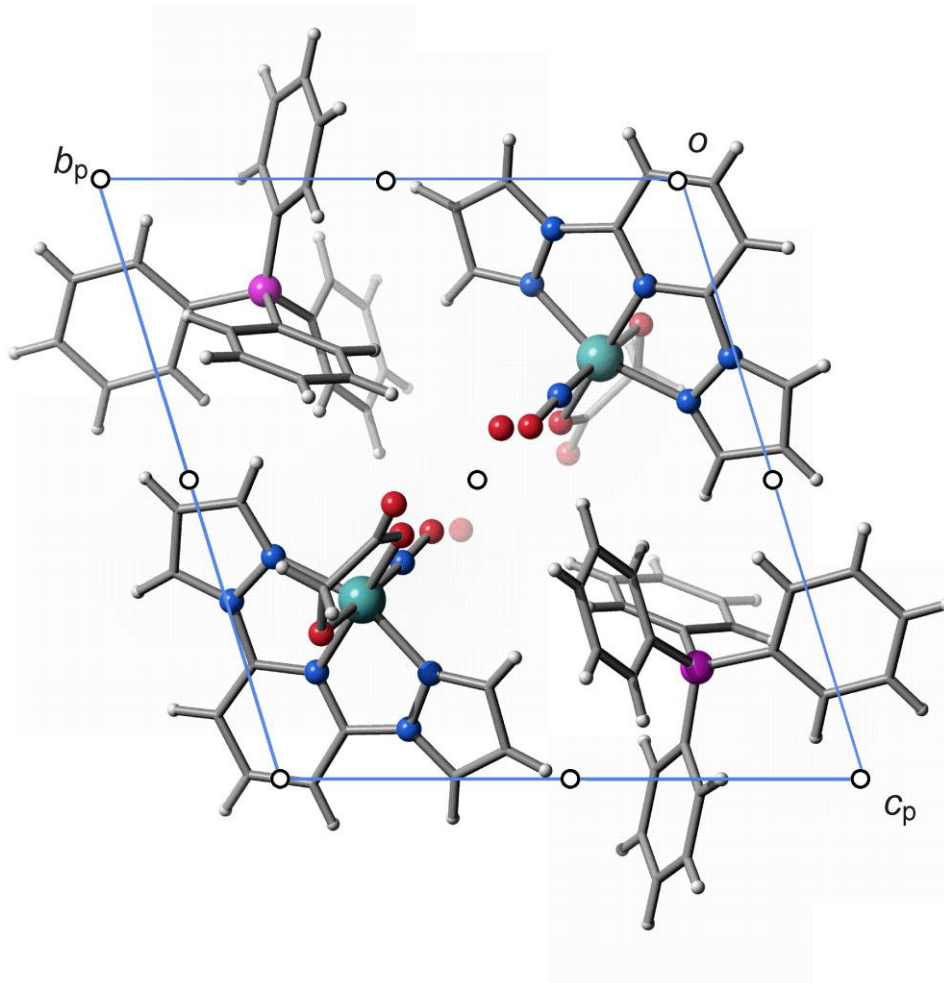


Abbildung 61: Die Kristallstruktur von **13** mit Blickrichtung entlang $[100]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis, groß), Kohlenstoffatome (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Bor (violett, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

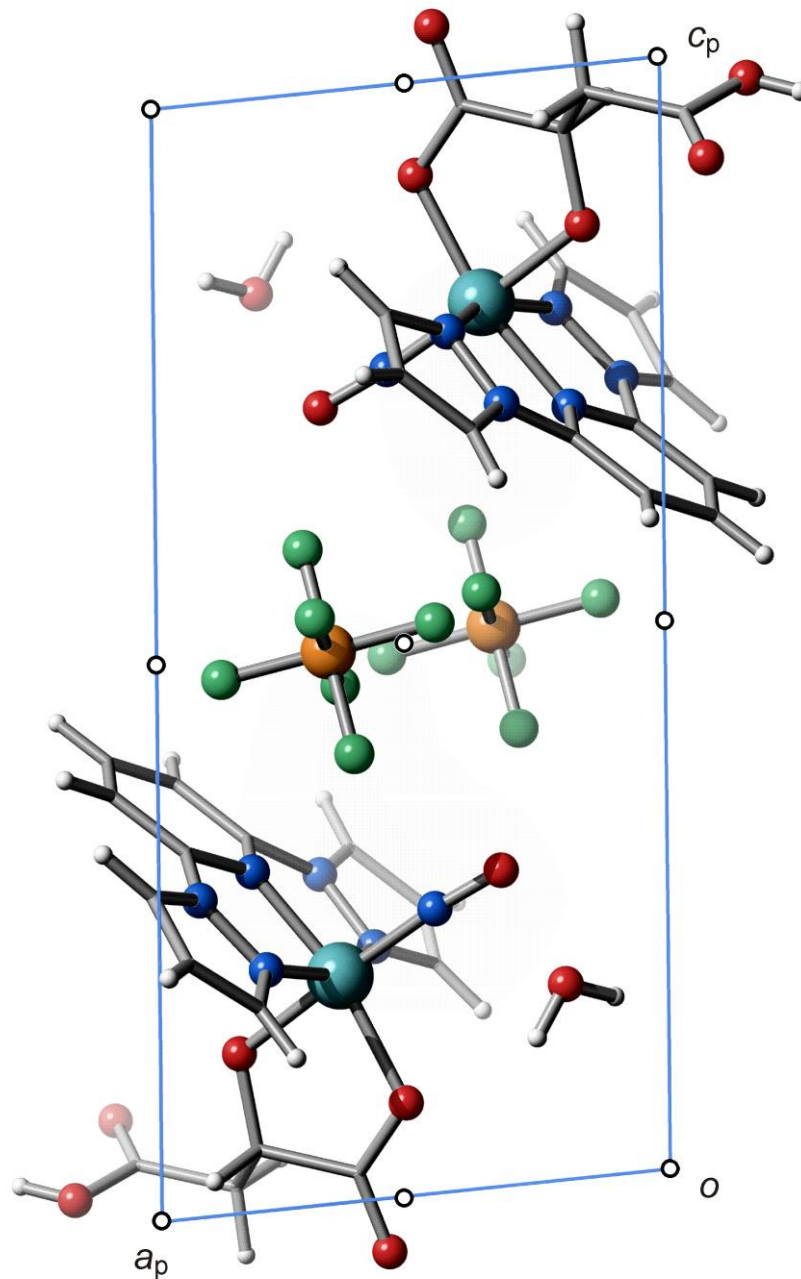


Abbildung 62: Die Kristallstruktur von **14** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis, groß), Kohlenstoffatome (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Phosphor (orange, groß), Fluor (grün, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

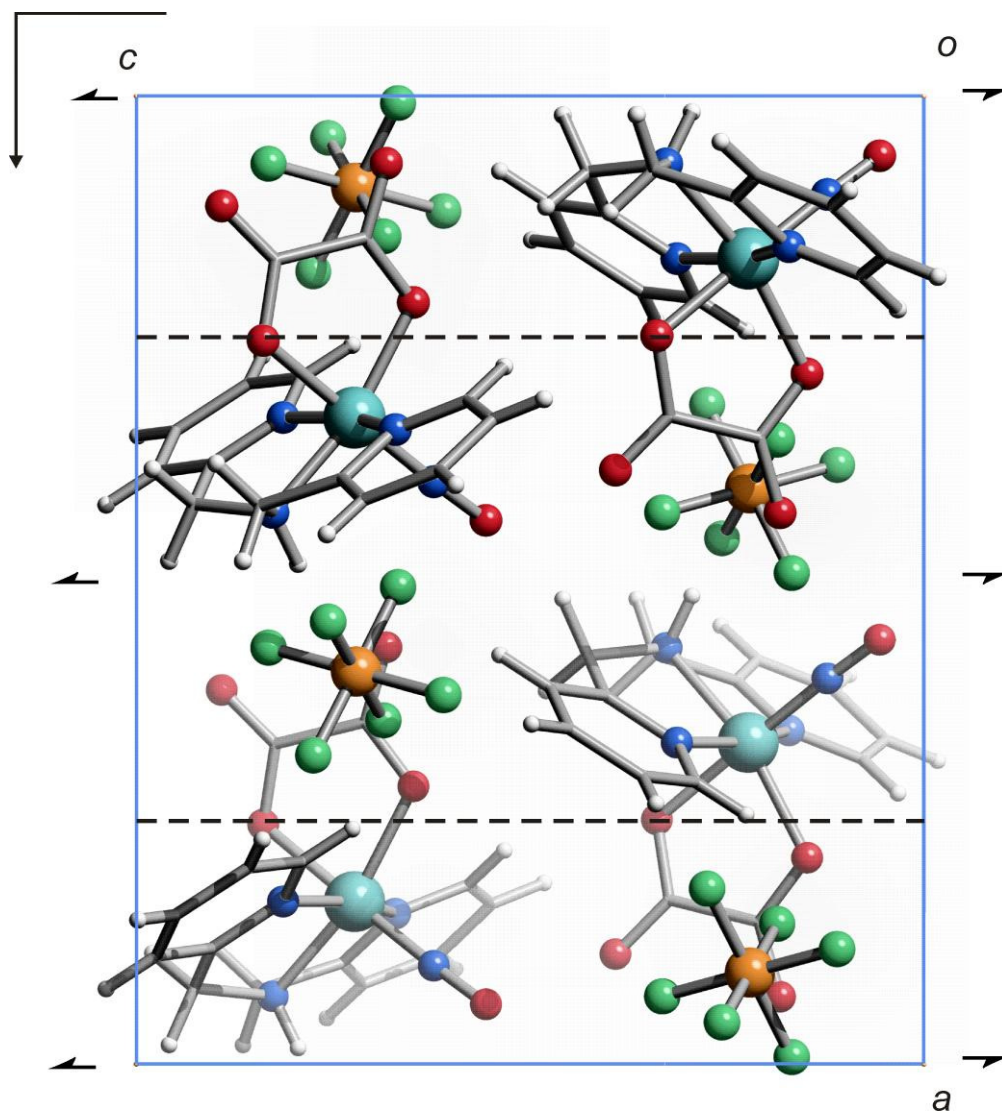


Abbildung 63: Die Kristallstruktur von **15** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $Pca2_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis, groß), Kohlenstoffatome (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Phosphor (orange, groß), Fluor (grün, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

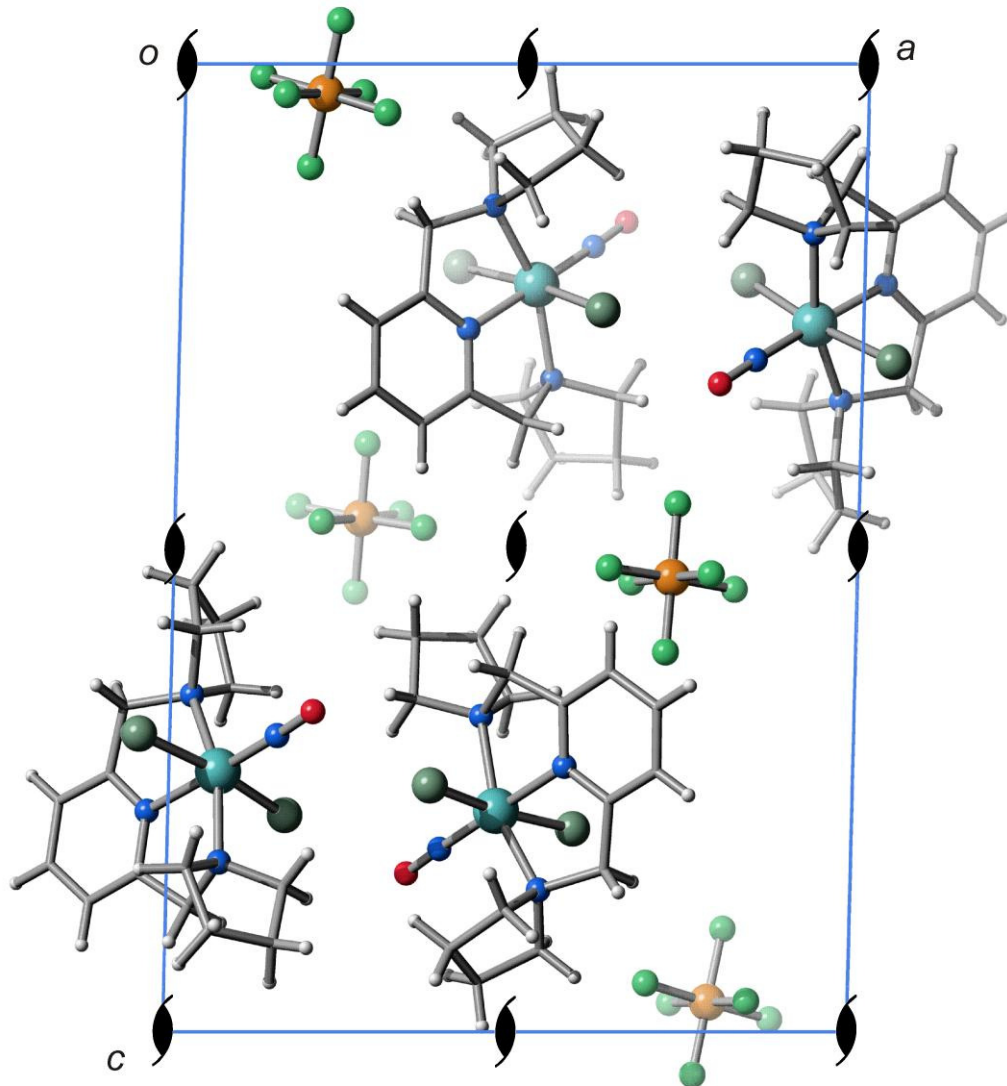


Abbildung 64: Die Kristallstruktur von **16** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis, groß), Kohlenstoffatome (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Phosphor (orange, groß), Fluor (grün, groß), Chlor (dunkelgrün, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

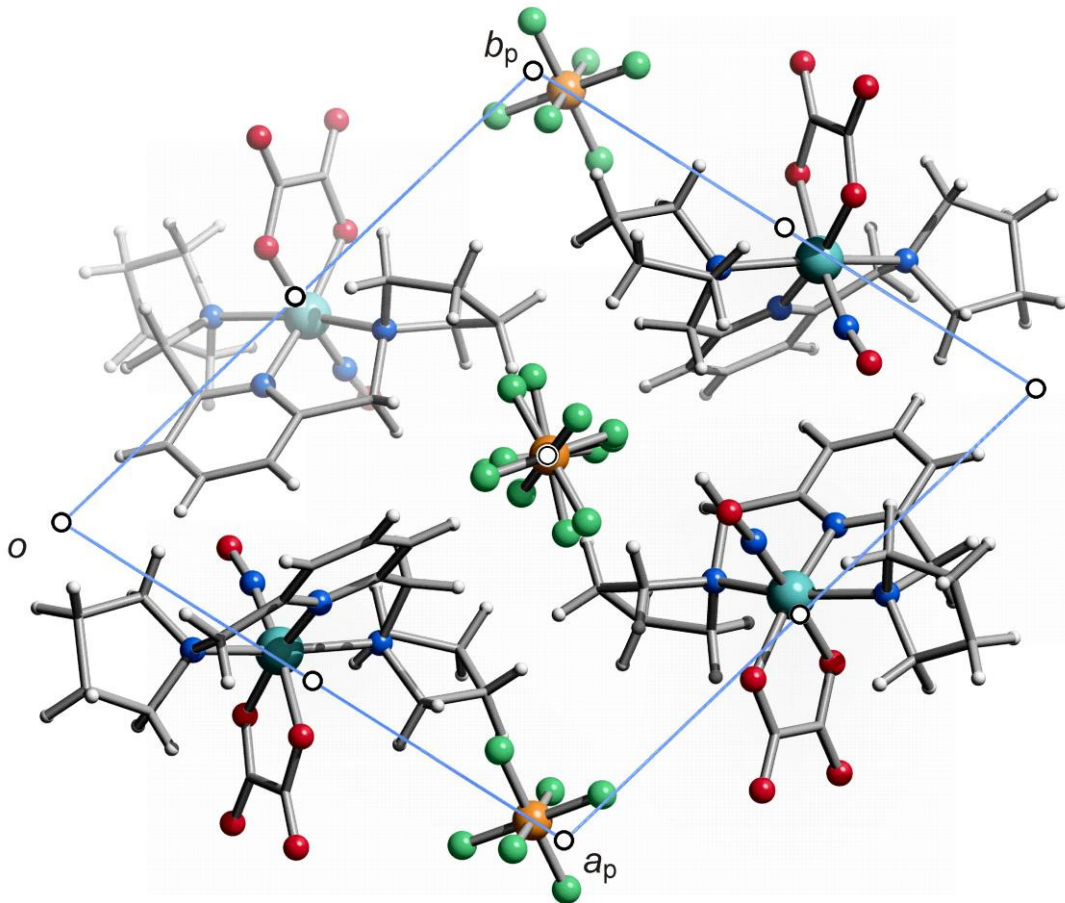


Abbildung 65: Die Kristallstruktur von **17** mit Blickrichtung entlang $[0\ 0\ \bar{1}]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P\bar{1}$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis, groß), Kohlenstoffatome (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Phosphor (orange, groß), Fluor (grün, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

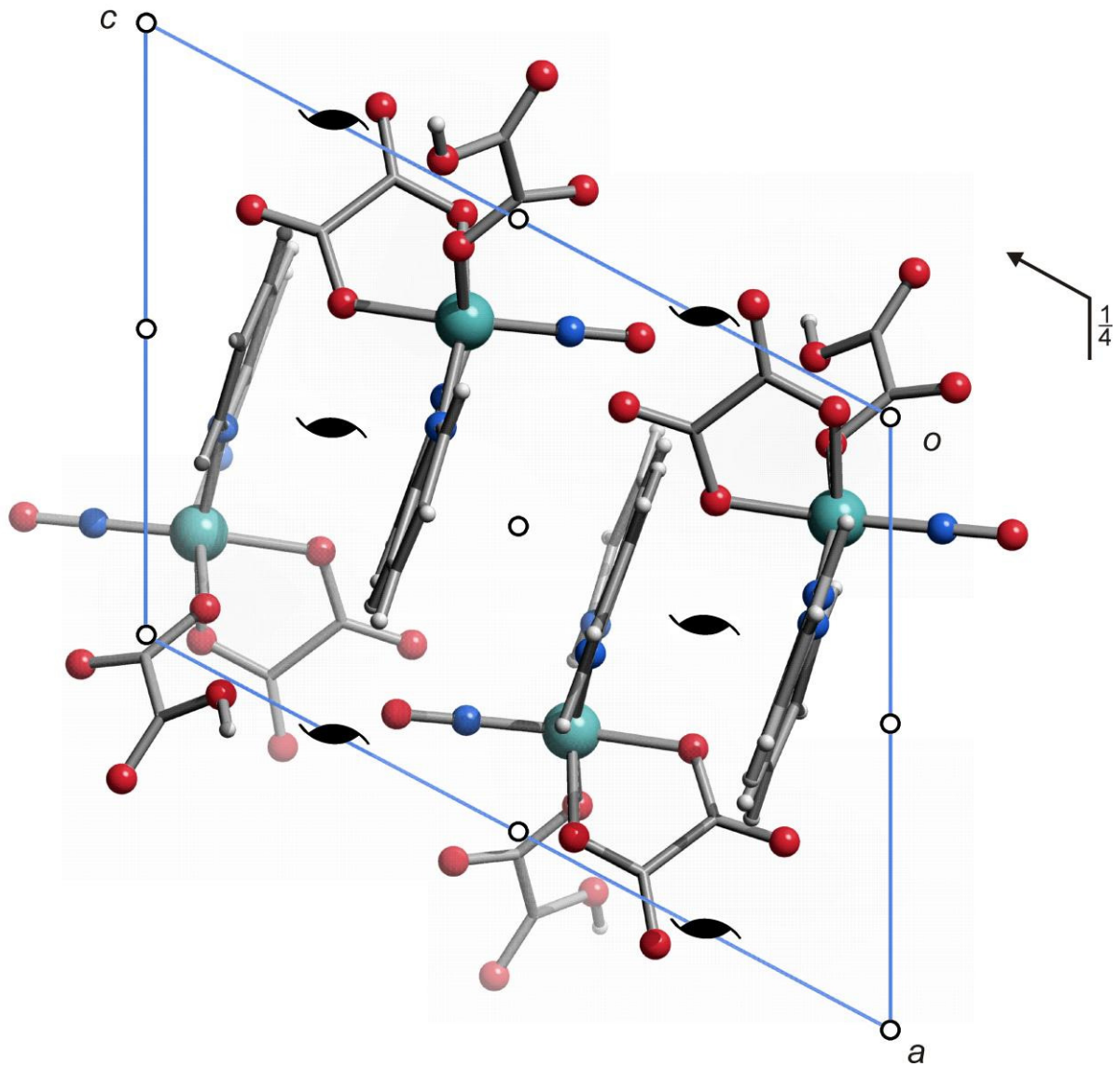


Abbildung 66: Die Kristallstruktur von **18** mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis, groß), Kohlenstoffatome (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

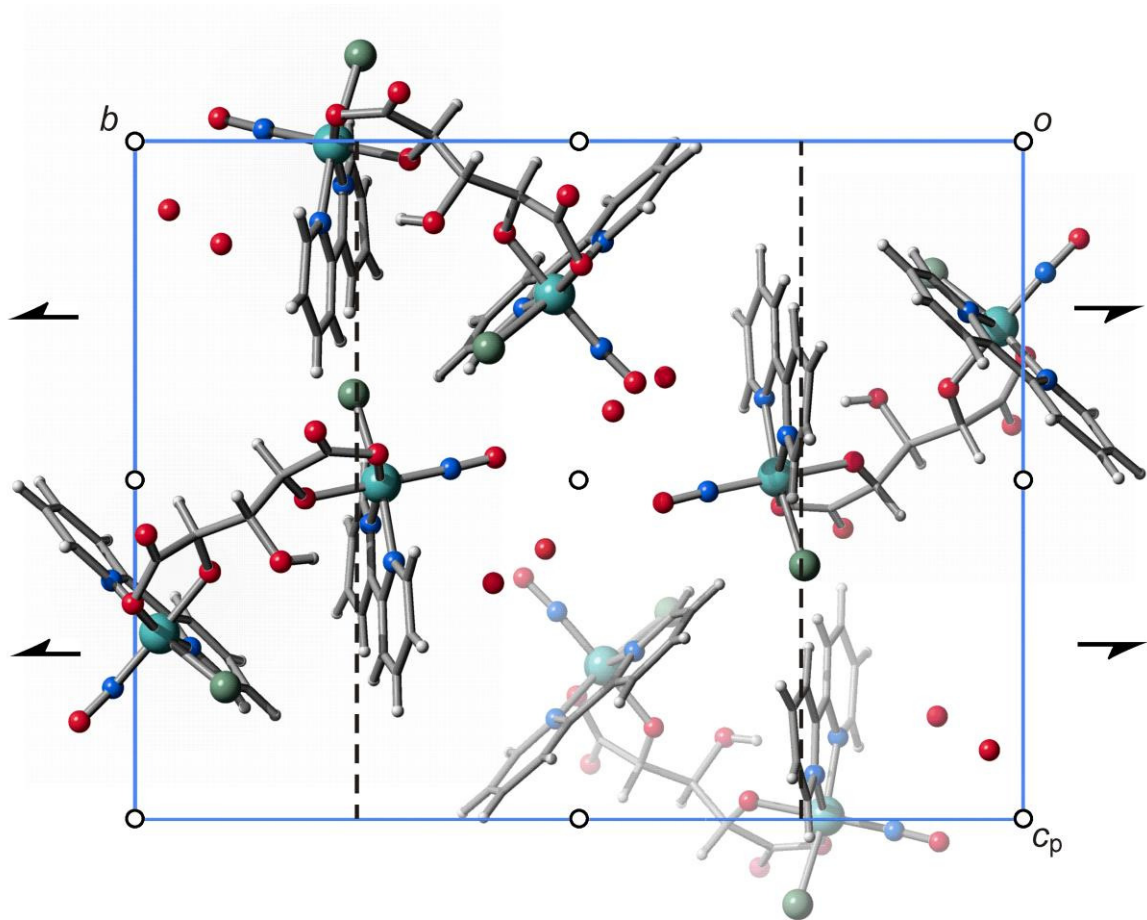


Abbildung 67: Die Kristallstruktur von **19** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis, groß), Kohlenstoffatome (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Chlor (dunkelgrün, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

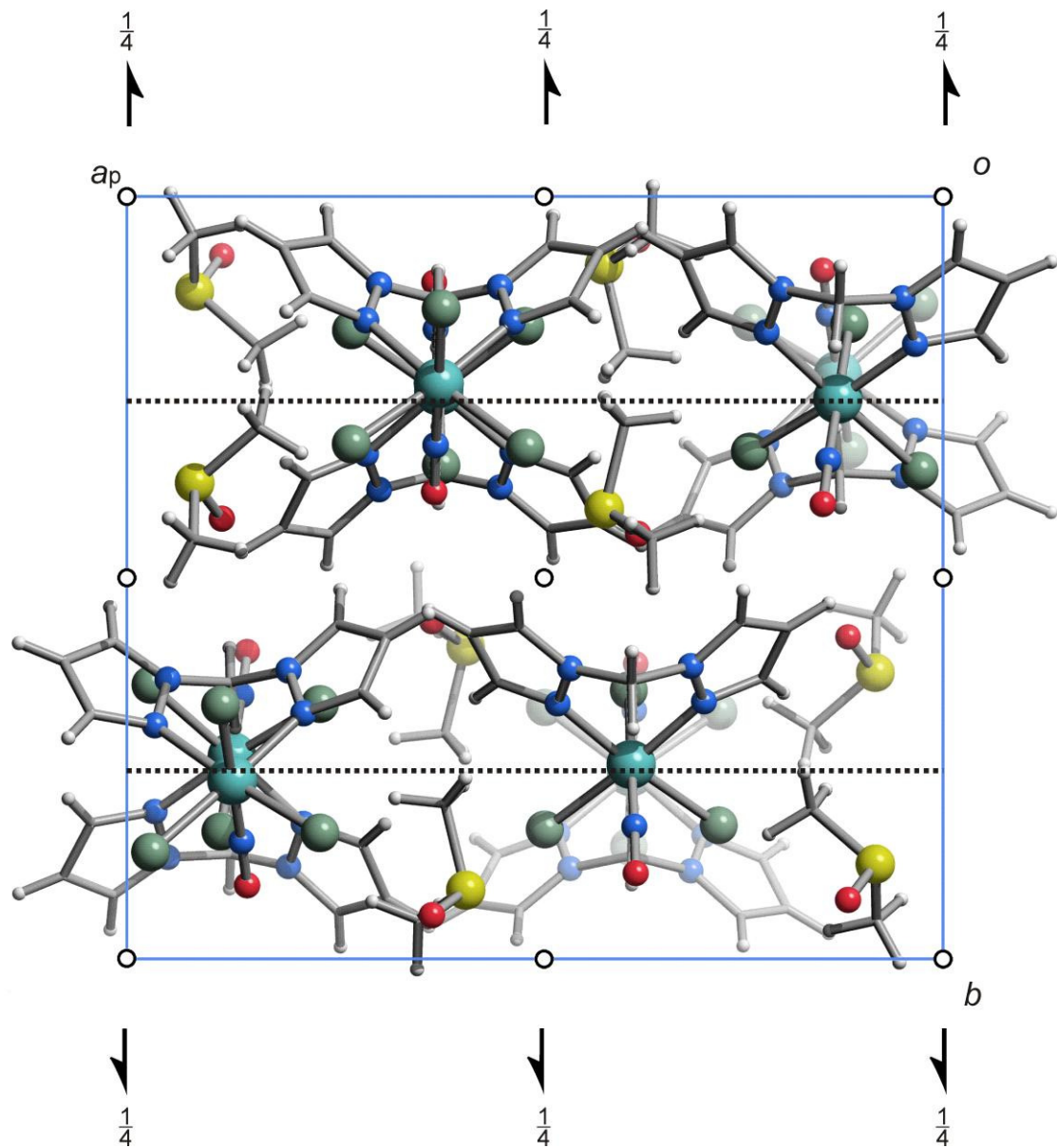


Abbildung 68: Die Kristallstruktur von **20** mit Blickrichtung entlang $[0\ 0\ \bar{1}]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis, groß), Kohlenstoffatome (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Schwefel (gelb, groß), Chlor (dunkelgrün, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

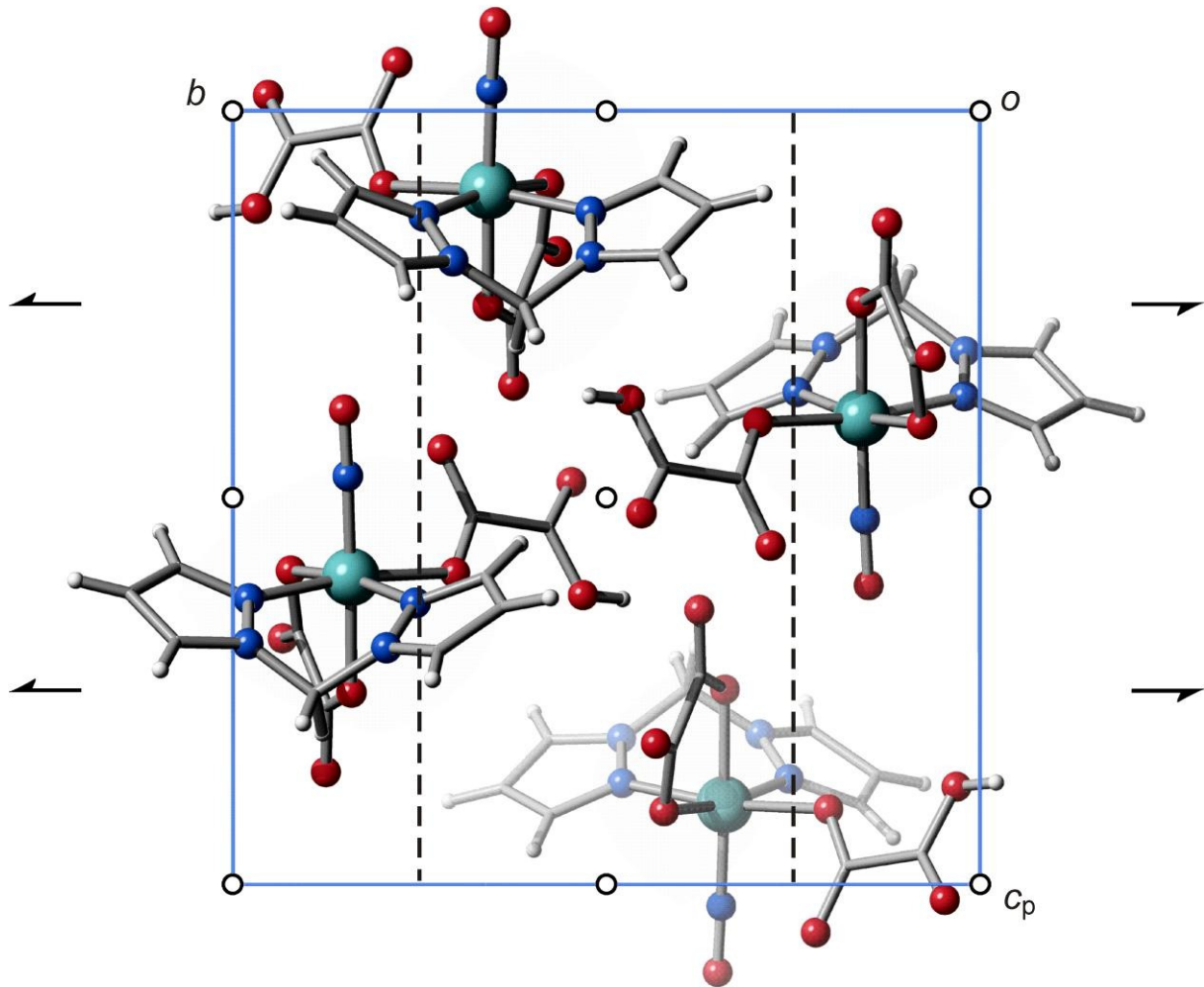


Abbildung 69: Die Kristallstruktur von **21** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$. Darüber sind die Symmetrieelemente der Raumgruppe $P2_1/c$ eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkis, groß), Kohlenstoffatome (grau, nur als Verbindungspunkt), Sauerstoff (rot, groß), Stickstoff (blau, groß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

6.2 Angaben zu den Strukturbestimmungen

Tabelle 34: Kristallographische Daten von [Ru(NO)(terpy)(ox)]PF₆ · 0.5 H₂O (**1**) und [Ru(NO)(terpy)(ox)]oxH · 0.5 oxH₂ · 3 H₂O (**2**).

	1	2
Summenformel	C ₁₇ H ₁₂ F ₆ N ₄ O _{5.50} PRu	C ₂₀ H ₁₉ N ₄ O ₁₄ Ru
M _r /g mol ⁻¹	606.35	640.46
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	C2/c	P2 ₁ /c
a/Å	28.3416(5)	6.9655(2)
b/Å	8.27390(10)	38.5565(11)
c/Å	21.5929(3)	10.6701(2)
α/°	90	90
β/°	126.8980(10)	125.3980(10)
γ/°	90	90
V/Å ³	4049.26(10)	2335.90(10)
Z	8	4
ρ/g cm ⁻³	1.989	1.821
μ/mm ⁻¹	0.952	0.756
Kristallgröße/mm	0.19 × 0.18 × 0.16	0.72 × 0.08 × 0.02
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	3.025	3.025
Θ-Bereich/°	3.30–27.49	3.15–27.48
Reflexe für Metrik	15677	8472
Absorptionskorrektur	–	–
Transmissionsfaktoren	–	–
Reflexe gemessen	14957	17736
unabh. Reflexe	4623	5318
R _{int}	0.0212	0.1031
Mittelwert σ(I)/I	0.0231	0.0940
Reflexe mit I ≥ 2σ(I)	4180	3425
x, y (Wichtung)	0.0216, 6.1954	0.0257, 0.7589
Verfeinerung	^a	^b
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–	–
Parameter	316	371
restraints	2	0
R(F _{obs})	0.0227	0.0439
R _w (F ²)	0.0552	0.0826
S	1.065	1.010
shift/error _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	0.346	1.013
min. Restdichte/e Å ⁻³	-0.741	-0.613

^a Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der Wasserstoffatome an den Wassermolekülen wurden frei verfeinert, der H···H-Abstand auf das 1.57fache des O–H-Abstands fixiert.

^b Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der Wasserstoffatome an den Wassermolekülen wurden berechnet, der H···H-Abstand auf das 1.57fache des O–H-Abstands fixiert.

Tabelle 35: Kristallographische Daten von [Ru(NO)(terpy)(GlyacH₂)]BPh₄ · DMSO · H₂O (**3**) und [Ru(NO)(terpy)(GlyacH₂)]PF₆ · 0.5 H₂O (**4**).

	3	4
Summenformel	C ₄₃ H ₃₉ BN ₄ O ₅ RuS	C ₁₇ H ₁₄ F ₆ N ₄ O _{4.50} PRu
M _r /g mol ⁻¹	835.72	592.36
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	Pbca	C2/c
a/Å	11.3863(2)	28.3437(4)
b/Å	23.9172(5)	8.3513(2)
c/Å	28.1252(5)	21.7882(3)
α/°	90	90
β/°	90	127.3420(10)
γ/°	90	90
V/Å ³	7659.3(2)	4100.29(13)
Z	8	8
ρ/g cm ⁻³	1.449	1.919
μ/mm ⁻¹	0.516	0.934
Kristallgröße/mm	0.51 × 0.09 × 0.08	0.114 × 0.111 × 0.063
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	3.025	3.025
Θ-Bereich/°	3.20–27.49	3.12–27.49
Reflexe für Metrik	31152	4993
Absorptionskorrektur	–	–
Transmissionsfaktoren	–	–
Reflexe gemessen	56805	8667
unabh. Reflexe	8770	4698
R _{int}	0.1979	0.0176
Mittelwert σ(I)/I	0.1060	0.0242
Reflexe mit I ≥ 2σ(I)	4587	4116
x, y (Wichtung)	0.0492, 2.8203	0.0244, 6.3032
Verfeinerung	^a	^b
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–	–
Parameter	493	307
restraints	0	2
R(F _{obs})	0.0515	0.0238
R _w (F ²)	0.1263	0.0585
S	1.003	1.057
shift/error _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	0.874	0.662
min. Restdichte/e Å ⁻³	-0.931	-0.565

^a Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

^b Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der Wasserstoffatome an den Wassermolekülen wurden frei verfeinert, der H···H-Abstand auf das 1.57fache des O–H-Abstands fixiert.

Tabelle 36: Kristallographische Daten von [Ru(NO)(terpy)(rac-LacH₂)]PF₆ · 2 H₂O (**5**) und [Ru(NO)(terpy)(rac-MalH₂)]PF₆ (**6**).

	5	6
Summenformel	C ₁₈ H ₁₉ F ₆ N ₄ O ₆ PRu	C ₁₉ H ₁₅ F ₆ N ₄ O ₆ PRu
M _r /g mol ⁻¹	633.41	641.39
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	C2/c	P $\bar{1}$
a/Å	28.5611(3)	8.0466(3)
b/Å	9.6511(1)	10.7688(5)
c/Å	19.6965(2)	13.7758(7)
α/°	90	87.837(2)
β/°	124.5724(6)	83.205(2)
γ/°	90	68.115(2)
V/Å ³	4470.58(8)	1099.87(9)
Z	8	2
ρ/g cm ⁻³	1.882	1.937
μ/mm ⁻¹	0.868	0.884
Kristallgröße/mm	0.40 × 0.37 × 0.21	0.15 × 0.10 × 0.05
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK _α	MoK _α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	3.025	3.025
Θ-Bereich/°	3.18–27.46	3.26–25.01
Reflexe für Metrik	9871	3846
Absorptionskorrektur	–	–
Transmissionsfaktoren	–	–
Reflexe gemessen	18525	7311
unabh. Reflexe	5116	3860
R _{int}	0.0221	0.0414
Mittelwert σ(I)/I	0.0174	0.0574
Reflexe mit I ≥ 2σ(I)	4983	3165
x, y (Wichtung)	0, 48.6964	0.0282, 0.3948
Verfeinerung	^a	^b
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–	–
Parameter	323	334
restraints	6	0
R(F _{obs})	0.0484	0.0314
R _w (F ²)	0.1243	0.0727
S	1.461	1.040
shift/error _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	0.904	0.600
min. Restdichte/e Å ⁻³	-0.948	-0.401

^a Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der Wasserstoffatome an den Wassermolekülen wurden frei verfeinert, der H···H-Abstand auf das 1.57fache des O–H-Abstands fixiert.

^b Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

Tabelle 37: Kristallographische Daten von [Ru(NO)(terpy)(L-MalH₂)]PF₆ (**7**) und [Ru(NO)(terpy)(Xy11,5A1,2H₃)] · 3 d₆-DMSO (**8**).

	7	8
Summenformel	C ₁₉ H ₁₅ F ₆ N ₄ O ₆ PRu	C ₂₆ H ₁₆ D ₁₈ N ₄ O ₁₁ RuS ₃
M _r /g mol ⁻¹	641.39	793.93
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁	P $\bar{1}$
a/Å	8.489(5)	9.4285(2)
b/Å	13.866(5)	12.6507(2)
c/Å	9.719(5)	14.2346(3)
α/°	90	107.9649(1)
β/°	95.104(5)	94.8179(1)
γ/°	90	99.3886(1)
V/Å ³	1139.5(10)	1577.04(5)
Z	2	2
ρ/g cm ⁻³	1.869	1.672
μ/mm ⁻¹	0.853	0.760
Kristallgröße/mm	0.24 × 0.12 × 0.07	0.22 × 0.21 × 0.13
Temperatur/K	200(2)	173(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	3.025	3.025
Θ-Bereich/°	3.39–27.55	3.29–27.48
Reflexe für Metrik	5120	7044
Absorptionskorrektur	–	–
Transmissionsfaktoren	–	–
Reflexe gemessen	9910	13662
unabh. Reflexe	5232	7210
R _{int}	0.0229	0.0255
Mittelwert σ(I)/I	0.0312	0.0390
Reflexe mit I ≥ 2σ(I)	5025	6454
x, y (Wichtung)	0.0428, 0.4196	0.0206, 8.2675
Verfeinerung	^a	^b
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–0.04(2)	–
Parameter	334	451
restraints	1	0
R(F _{obs})	0.0279	0.0526
R _w (F ²)	0.0727	0.1288
S	1.047	1.182
shift/error _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	0.547	2.143
min. Restdichte/e Å ⁻³	–0.386	–1.523

^a Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

^b Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

Tabelle 38: Kristallographische Daten von [Ru(NO)(terpy)(AnErytH₂)]BPh₄ · H₂O (**9**) und [Ru(NO)(terpy)(EthdH₂)]BPh₄ · 0.5 Aceton (**10**).

	9	10
Summenformel	C ₄₃ H ₃₉ BN ₄ O ₅ Ru	C _{42.50} H ₃₈ BN ₄ O _{3.50} Ru
M _r /g mol ⁻¹	803.66	772.65
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	C2/c
a/Å	11.1904(9)	24.5727(4)
b/Å	13.5351(8)	11.0841(2)
c/Å	14.1984(11)	27.7959(5)
α/°	65.490(4)	90
β/°	77.937(4)	107.7240(10)
γ/°	68.529(5)	90
V/Å ³	1816.8(2)	7211.3(2)
Z	2	8
ρ/g cm ⁻³	1.469	1.423
μ/mm ⁻¹	0.485	0.483
Kristallgröße/mm	0.13 × 0.09 × 0.04	0.17 × 0.04 × 0.04
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	3.025	3.025
Θ-Bereich/°	3.15–25.07	3.19–27.45
Reflexe für Metrik	34950	142149
Absorptionskorrektur	none	none
Transmissionsfaktoren	–	–
Reflexe gemessen	11776	28994
unabh. Reflexe	6380	8222
R _{int}	0.0516	0.0749
Mittelwert σ(I)/I	0.0810	0.0591
Reflexe mit I ≥ 2σ(I)	4433	5825
x, y (Wichtung)	0.0482, 0.9979	0.0382, 10.6999
Verfeinerung	^a	^b
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–	–
Parameter	506	471
restraints	0	0
R(F _{obs})	0.0518	0.0444
R _w (F ²)	0.1217	0.1008
S	1.028	1.029
shift/error _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	0.569	0.459
min. Restdichte/e Å ⁻³	–0.584	–0.570

^a Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Wasserstoffatome an Wassermolekülen wurden nicht berücksichtigt.

^b Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

Tabelle 39: Kristallographische Daten von [Ru(NO)(rac-Thre1,2H₂)]BPh₄ (**11**) und [Ru(NO)(bipyr)(ox)]PF₆ · H₂O (**12**).

	11	12
Summenformel	C ₄₃ H ₃₉ BN ₄ O ₅ Ru	C ₁₃ H ₁₁ F ₆ N ₆ O ₆ PRu
M _r /g mol ⁻¹	803.66	593.32
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c
a/Å	11.3765(5)	10.1887(3)
b/Å	13.5677(5)	15.9653(4)
c/Å	14.2258(5)	14.5018(3)
α /°	67.056(2)	90
β /°	76.010(3)	125.0860(10)
γ /°	67.161(2)	90
V/Å ³	1852.93(12)	1930.30(8)
Z	2	4
ρ /g cm ⁻³	1.440	2.042
μ /mm ⁻¹	0.476	1.000
Kristallgröße/mm	0.18 × 0.07 × 0.02	0.28 × 0.23 × 0.13
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	3.025	3.025
Θ -Bereich/°	3.21–27.50	3.53–27.55
Reflexe für Metrik	63307	8245
Absorptionskorrektur	–	multi-scan
Transmissionsfaktoren	–	0.751–0.878
Reflexe gemessen	14390	31610
unabh. Reflexe	8431	4435
R _{int}	0.0324	0.0553
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0635	0.0371
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	5893	3471
x, y (Wichtung)	0.1164, 2.2393	0.0401, 1.4894
Verfeinerung	^a	^b
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–	–
Parameter	466	307
restraints	68	0
R(F _{obs})	0.0728	0.0330
R _w (F ²)	0.2307	0.0841
S	1.093	1.042
shift/error _{max}	0.910	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	2.108	0.690
min. Restdichte/e Å ⁻³	-0.792	-0.610

^a Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

^b Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Wasserstoffatome an Wassermolekülen wurden nicht berücksichtigt.

Tabelle 40: Kristallographische Daten von [Ru(NO)(bipyr)(GlyacH₂)]BPh₄ · H₂O (**13**) und [Ru(NO)(bipyr)(rac-MalH₂)]PF₆ · H₂O (**14**).

	13	14
Summenformel	C ₃₇ H ₃₃ BN ₆ O ₅ Ru	C ₁₅ H ₁₅ F ₆ N ₆ O ₇ PRu
M _r /g mol ⁻¹	753.57	637.37
Kristallsystem	triklin	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
a/Å	11.011(5)	7.7463(2)
b/Å	13.104(5)	9.2323(2)
c/Å	13.348(5)	16.2513(4)
α/°	99.321(5)	101.2034(1)
β/°	104.177(5)	91.3353(1)
γ/°	113.373(5)	109.2660(10)
V/Å ³	1639.8(12)	1071.43(4)
Z	2	2
ρ/g cm ⁻³	1.526	1.976
μ/mm ⁻¹	0.533	0.912
Kristallgröße/mm	0.223 × 0.153 × 0.066	0.27 × 0.21 × 0.1
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	3.025	3.025
Θ-Bereich/°	3.25–27.44	3.19–27.47
Reflexe für Metrik	7290	4763
Absorptionskorrektur	–	–
Transmissionsfaktoren	–	–
Reflexe gemessen	14137	9247
unabh. Reflexe	7448	4871
R _{int}	0.0265	0.0252
Mittelwert σ(I)/I	0.0398	0.0375
Reflexe mit I ≥ 2σ(I)	6305	4159
x, y (Wichtung)	0.0390, 1.4671	0.0315, 1.0087
Verfeinerung	^a	^b
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–	–
Parameter	451	332
restraints	0	2
R(F _{obs})	0.0360	0.0319
R _w (F ²)	0.0928	0.0772
S	1.032	1.050
shift/error _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	0.607	0.906
min. Restdichte/e Å ⁻³	–0.769	–0.740

^a Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Wasserstoffatome an Wassermolekülen wurden nicht berücksichtigt.

^b Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Die Lagen der Wasserstoffatome an den Wassermolekülen wurden frei verfeinert, der H··H-Abstand auf das 1.57fache des O–H-Abstands fixiert.

Tabelle 41: Kristallographische Daten von [Ru(NO)(bpma)(ox)]PF₆ (**15**) und [Ru(NO)(bpp)Cl₂]PF₆ (**16**).

	15	16
Summenformel	C ₁₄ H ₁₃ F ₆ N ₄ O ₅ PRu	C ₁₅ H ₂₃ Cl ₂ F ₆ N ₄ OPRu
M _r /g mol ⁻¹	563.32	592.31
Kristallsystem	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	Pca2 ₁	P2 ₁
a/Å	15.283(5)	14.6138(2)
b/Å	10.413(5)	6.89130(10)
c/Å	12.417(5)	20.6883(4)
α/°	90	90
β/°	90	91.4130(10)
γ/°	90	90
V/Å ³	1976.1(14)	2082.85(6)
Z	4	4
ρ/g cm ⁻³	1.894	1.889
μ/mm ⁻¹	0.965	1.155
Kristallgröße/mm	0.238 × 0.098 × 0.060	0.53 × 0.11 × 0.03
Temperatur/K	173(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	3.025	3.025
Θ-Bereich/°	3.31–27.41	3.24–27.46
Reflexe für Metrik	7255	27608
Absorptionskorrektur	–	–
Transmissionsfaktoren	–	–
Reflexe gemessen	14220	16705
unabh. Reflexe	4447	9058
R _{int}	0.0295	0.0363
Mittelwert σ(I)/I	0.0290	0.0563
Reflexe mit I ≥ 2σ(I)	4051	8258
x, y (Wichtung)	0.0195, 1.1801	0.0255, 0.5168
Verfeinerung	^a	^b
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–0.03(2)	0.065(19)
Parameter	280	541
restraints	1	1
R(F _{obs})	0.0233	0.0315
R _w (F ²)	0.0543	0.0692
S	1.071	1.034
shift/error _{max}	0.001	0.002
max. Restdichte/e Å ⁻³	0.559	0.467
min. Restdichte/e Å ⁻³	–0.321	–0.581

^a Die Lagen der an Kohlenstoff- und Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist

^b Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

Tabelle 42: Kristallographische Daten von [Ru(NO)(bpp)(ox)]PF₆ (**17**) und [Ru(NO)(bpy)(ox)(oxH)] (**18**).

	17	18
Summenformel	C ₁₇ H ₂₃ F ₆ N ₄ O ₅ PRu	C ₁₄ H ₉ N ₃ O ₉ Ru
M _r /g mol ⁻¹	609.43	464.31
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$	P2 ₁ /c
a/Å	12.6369(2)	10.0869(2)
b/Å	13.6792(3)	12.4783(3)
c/Å	14.6363(4)	13.8760(4)
α/°	72.8011(12)	90
β/°	70.0829(13)	117.890(2)
γ/°	71.5957(14)	90
V/Å ³	2206.31(8)	1543.67(7)
Z	4	4
ρ/g cm ⁻³	1.835	1.998
μ/mm ⁻¹	0.872	1.077
Kristallgröße/mm	0.40 × 0.22 × 0.08	0.15 × 0.078 × 0.078
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoKα	MoKα
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	3.025	3.025
Θ-Bereich/°	3.25–27.47	3.27–27.45
Reflexe für Metrik	9965	6397
Absorptionskorrektur	–	–
Transmissionsfaktoren	–	–
Reflexe gemessen	17276	12146
unabh. Reflexe	10065	3508
R _{int}	0.0281	0.0322
Mittelwert σ(I)/I	0.0485	0.0282
Reflexe mit I ≥ 2σ(I)	7556	3039
x, y (Wichtung)	0.0566, 4.7612	0.0363, 4.6698
Verfeinerung	a	b
Extinktionsparameter	–	–
Flack-Parameter	–	–
Parameter	616	244
restraints	0	0
R(F _{obs})	0.0470	0.0367
R _w (F ²)	0.1271	0.0956
S	1.042	1.088
shift/error _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	1.477	1.127
min. Restdichte/e Å ⁻³	–0.916	–0.925

^a Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

^b Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

Tabelle 43: Kristallographische Daten von $[\{\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpy})\}(\text{Xyl}1,5\text{A}1,2;3,4\text{H}_4)] \cdot 0.85 \text{H}_2\text{O}$ (**19**) und $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpm})\text{Cl}_3] \cdot \text{DMSO}$ (**20**).

	19	20
Summenformel	$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_6\text{O}_{9.89}\text{Ru}_2$	$\text{C}_{18}\text{H}_{28}\text{Cl}_6\text{N}_{10}\text{O}_4\text{Ru}_2\text{S}_2$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	835.75	927.46
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$P2_1/c$
$a/\text{Å}$	9.5655(3)	16.088(5)
$b/\text{Å}$	21.6882(8)	15.033(5)
$c/\text{Å}$	18.9344(5)	13.570(5)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	119.050(2)	90.804(5)
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{Å}^3$	3433.93(19)	3281.6(19)
Z	4	4
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.617	1.877
μ/mm^{-1}	1.092	1.580
Kristallgröße/mm	$0.22 \times 0.03 \times 0.02$	$0.28 \times 0.07 \times 0.05$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	3.025	3.025
Θ -Bereich/ $^\circ$	3.35–27.49	3.22–27.46
Reflexe für Metrik	14647	13977
Absorptionskorrektur	–	–
Transmissionsfaktoren	–	–
Reflexe gemessen	27213	25805
unabh. Reflexe	7859	7503
R_{int}	0.1223	0.0549
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.1181	0.0475
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	4245	5619
x, y (Wichtung)	0.1531, 0	0.0408, 27.1180
Verfeinerung	^a	^b
Extinktionsparameter	?	–
Flack-Parameter	?	–
Parameter	411	362
restraints	12	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0822	0.0557
$R_w(F^2)$	0.2725	0.1439
S	1.004	1.078
shift/error _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/ $e \text{ Å}^{-3}$	1.996	2.321
min. Restdichte/ $e \text{ Å}^{-3}$	–0.905	–2.083

^a Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Wasserstoffatome an Wassermolekülen wurden nicht berücksichtigt.

^b Die Lagen der an Kohlenstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Splitlagen wurden isotrop verfeinert.

Tabelle 44: Kristallographische Daten von [Ru(NO)(bpm)(ox)(oxH)] (**21**).

21	
Summenformel	C ₁₁ H ₉ N ₃ O ₉ Ru
M _r /g mol ⁻¹	456.30
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c
a/Å	9.1935(3)
b/Å	12.6379(3)
c/Å	13.2849(4)
α/°	90
β/°	80.3966(2)
γ/°	90
V/Å ³	1522.02(7)
Z	4
ρ/g cm ⁻³	1.991
μ/mm ⁻¹	1.094
Kristallgröße/mm	0.32 × 0.16 × 0.11
Temperatur/K	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD
Strahlung	MoKα
Anode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	3.025
Θ-Bereich/°	3.50–27.60
Reflexe für Metrik	6728
Absorptionskorrektur	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.707–0.887
Reflexe gemessen	32408
unabh. Reflexe	3503
R _{int}	0.0380
Mittelwert σ(I)/I	0.0221
Reflexe mit I ≥ 2σ(I)	3045
x, y (Wichtung)	0.0403, 4.1601
Verfeinerung	^a
Extinktionsparameter	–
Flack-Parameter	–
Parameter	235
restraints	0
R(F _{obs})	0.0356
R _w (F ²)	0.0954
S	1.076
shift/error _{max}	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	0.752
min. Restdichte/e Å ⁻³	–0.761

^a Die Lagen der an Kohlenstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Erwin Riedel, *Anorganische Chemie*, 4. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin, New York, **1999**.
- [2] R. R. Schrock, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 3748–3759.
- [3] R. H. Grubbs, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 3760–3765.
- [4] Y. Chauvin, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 3740–3747.
- [5] P. Schwab, M. B. France, J. W. Ziller, R. H. Grubbs, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34 (18), 2039–2041.
- [6] B. C. Hui, B. R. James, *Can. J. Chem.* **1974**, 52, 3760–3768.
- [7] C. Gunanathan, D. Milstein, *Ang. Chem.* **2008**, 120, 8789–8792.
- [8] R. Brückner, *Reaktionsmechanismen*, 3. Auflage, Spektrum **2004**.
- [9] C. S. Allardyce, P. J. Dyson, *Platinum Met. Rev.* **2001**, 45, 62–69.
- [10] I. Kostova, *Curr. Med. Chem.* **2006**, 13, 1085–1107.
- [11] C. S. Allardyce, A. Dorcier, C. Scolaro, P. J. Dyson, *Appl. Organomet. Chem.* **2005**, 19, 1–10.
- [12] P. J. Dyson, G. Sava, *Dalton Trans.* **2006**, 1929–1933.
- [13] O. Novakova, J. Kasparikova, O. Vrana, P. M. Vanvliet, J. Reedijk, V. Brabec, *Biochemistry*, **1995**, 34, 12369–12378.
- [14] P. M. Vanvliet, S. M. S. Toekimin, J. G. Haasnot, J. Reedijk, O. Novakova, O. Vrana, V. Brabec, *Inorg. Chim. Acta*, **1995**, 231, 57–64.
- [15] E. Alessio, G. Mestroni, G. Nardin, W. M. Attia, M. Calligaris, G. Sava, S. Zorzet, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 4099–4106.
- [16] M. Coluccia, G. Sava, F. Loseto, A. Nassi, A. Boccarelli, D. Giordano, E. Alessio, G. Mestroni, *Eur. J. Cancer* **1993**, 29 A, 1873–1879.

- [17] Y. N. V. Gopal, N. Konuru, A. K. Kondapi, Arch. Biochem. Biophys. **2002**, 401, 53–62.
- [18] J. A. McCleverty, Chem. Rev. **2004**, 104, 403–408.
- [19] G. R. J. Thatcher, Curr. Topics Med. Chem. **5** **2005**, 597–601.
- [20] H. H. Al`Sadoni, A. Ferro, Rev. Med. Chem **2005**, 5, 247–254.
- [21] D. J. Smith, D. Chakravorthy, S. Pulver, M. L. Simmons, J. A. Hrabie, M. L. Citro, J. E. Saavedra, K. M. Davis, T. C. Hutsell, D. L. Mooradian, S. R. Hanson, L. K. Keefer, J. Med. Chem. **1996**, 39, 1148–1156.
- [22] U. Hauser, V. Oestreich, H. D. Rohrweck, Z. Phys. A **1977**, 280, 1–25.
- [23] M. D. Carducci, M. R. Pressprich, P. Coppens, J. Am. Chem. Soc. **1997**, 119, 2669–2678.
- [24] P. S. Schaiquevich, J. A. Guidea, P. J. Aymonino, Inorg. Chim. Acta **2000**, 303, 277–281.
- [25] D. V. Fomitchev, T. R. Furlani, P. Coppens, Inorg. Chem. **1978**, 37, 1519–1526.
- [26] O. Crichton, A. J. Rest, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1978**, 202–207.
- [27] O. Crichton, A. J. Rest, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1978**, 208–215.
- [28] S. Frelay, H. W. Schmalle, G. Francese, H. Stoeckli-Evans, M. Imlau, D. Schaniel, T. Woike, Inorg. Chem. **2004**, 43, 3500–3506 .
- [29] M. Imlau, S. Haussühl, T. Woike, R. Schieder, V. Angelov, R. A. Rupp, K. Schwarz, Appl. Phys. B **1999**, 68, 877–885.
- [30] D. Schaniel, T. Woike, B. Delley, C. Boskovic, D. Biner, K. W. Krämer, H.-U. Güdel, Phys. Chem. Chem. Phys. **2005**, 7, 1164–1170.
- [31] D. Schaniel, B. Cormary, I. Malfant, L. Valade, T. Woike, B. Delley, K. W. Krämer, H.-U. Güdel, Phys. Chem. Chem. Phys. **2005**, 9, 3717–3724.

- [32] M. J. Rose, P. K. Mascharak, *Coord. Chem. Rev.* **2008**, 252, 2093–2114.
- [33] Q. A. Paula, A. A. Batista, E. E. Castellano, J. Ellena, *J. Inorg. Biochem.* **2002**, 90, 144–148.
- [34] M. J. Clarke, *Coord. Chem. Rev.* **2002**, 232, 69–93.
- [35] I. M. Lorkovic, P. C. Ford, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 1467–1473.
- [36] I. M. Lorkovic, K. M. Miranda, B. Lee, S. Bernhard, J. R. Schoonover, P. C. Ford, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 11674–11683.
- [37] C. F. Works, C. J. Jocher, G. D. Bart, X. Bu, P. C. Ford, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 3728–3739.
- [38] I. Szundi, M. J. Rose, I. Sen, A. A. Eroy-Reveles, P. K. Macharak, Ó. Einarsdóttir, *Photochem. Photobiol.* **2006**, 82, 1377–1384.
- [39] A. K. Patra, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7363–7365.
- [40] J. H. Enemark, R. D. Feltham, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, 13, 339–406.
- [41] M. Barth, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2005**.
- [42] M. Barth, X. Kästele, P. Klüfers, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1353–1359.
- [43] S. Midollini, A. Orlandini, *Journal of Coordination Chemistry* **2006**, 59, 1433–1442.
- [44] R. Buechner, J. S. Field, R. J. Haines, L. P. Ledwaba, R. McGuire, D. R. McMillin, O. Q. Munro, *Inorg. Chim. Acta* **2007**, 360, 1633–1638.
- [45] S. Ramdeehul, L. Barloy, J. A. Osborn, A. De Cian, J. Fischer, *Organometallics* **1996**, 15, 5442–5444.
- [46] D. Ramprasad, A. G. Gilicinski, T. J. Markley, G. P. Pez, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 2841–2847.
- [47] N. Gupta, N. Grover, G. A. Neyhart, P. Singh, H. H. Thorp, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 310–316.
- [48] T. Hirano, K. Ueda, M. Mukaida, H. Nagao, T. Oi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 16, 2341–2345.

- [49] H. Nagao, K. Enomoto, Y. Wakabayashi, G. Komiya, T. Hirano, T. Oi, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 1431-1439.
- [50] K. Karidi, A. Garoufis, A. Tsipis, N. Hadjiliadis, H. den Dulk, J. Reedijk, *Dalton Trans.* **2005**, 1176–1187.
- [51] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 1354–1358.
- [52] G. Kramer, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2003**.
- [53] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, 62 (21), 7512–7515.
- [54] X. Sun, Z. Yu, S. Wu, W. Xiao, *Organometallics* **2005**, 24, 2959–2963.
- [55] J. Elhaik, C. A. Kilner, M. A. Halcrow, *Dalton Transactions* **2006**, 823–830.
- [56] G. S. Beddard, M. A. Halcrow, M. A. Hitchman, M. P. de Miranda, C. L. Simmons, H. Stratemeier, *Dalton Trans.* **2003**, 1028–1032.
- [57] S. A. Willison, H. Jude, R. M. Antonelli, J. M. Rennekamp, N. A. Eckert, Nathan A.; J. A. Krause Bauer, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 2548–2555.
- [58] J. M. Holland, C. A. Kilner, M. Thornton-Pett, M. A. Halcrow, *Polyhedron* **2001**, 20, 2829–2840.
- [59] A. Zangl, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2009**.
- [60] J. F. Folmer-Andersen, V. M. Lynch, E. V. Anslyn, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 5319–5326.
- [61] K. K. Pandey, S. R. Ahuja, V. Vijayvergiya, *Polyhedron* **1986**, 5 (3), 767–770.
- [62] M. Haukka, T. Venäläinen, M. Ahlgren, T. A. Pakkanen, *Inorg. Chem.* **1995**, 34, 2931–2936.
- [63] L. D. Field, B. A. Messerle, M. Rehr, L. P. Soler, T. W. Hambley, *Organometallics* **2003**, 22, 2387–2395.
- [64] J. C. A. Boeyens, *J. Chem. Crystallogr.* **1978**, 8, 317–320.
-

- [65] B. P. Sullivan, J. M. Calvert, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 1404–1407.
- [66] P. Kumar, A. K. Singh, J. K. Saxena, D. S. Pandey, *J. Organomet. Chem.* **2009**, 3570–3579.
- [67] P. Klüfers, T. Kunte, *Chem. Eur. J.* **2003**, 9, 2013–2018.
- [68] H. Giglmeier, T. Kerscher, P. Klüfers, D. Schaniel, T. Woike, *Dalton Trans.* **2009**, 9113–9116.
- [69] R. Ahlrichs, M. Ballauff, K. Eichkorn, O. Hanemann, G. Kettenbach, P. Klüfers, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 835–844.
- [70] C. Gack, P. Klüfers, *Acta Cryst. C.* **1996**, 52, 2972–2975.
- [71] F. Bottomley, W. V. F. Brooks, S. G. Clarkson, S. Tong, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1973**, 919–920.
- [72] J. H. Swinehart, *Coordination Chem. Rev.* **1967**, 2, 385–402.
- [73] K. Bock, C. Pedersen, *Advances in Carbohydrate Chemistry and Biochemistry* **1983**, 41, 2–66 .
- [74] J. R. Barker, H. S. Fletcher, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 4605–4609.
- [75] J. R. Durig, W. A. McAllister, J. N. Willis, E. E. Mercer, *Spectrochim. Acta* **1966**, 22, 1091–1100.
- [76] Jeol USA Inc., *Delta NMR Processing and Control Software, Version 4.3.4*, **1990–2005**.
- [77] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, 64, 112–122.
- [78] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 115–119.

- [79] A. L. Spec, PLATON: A Multipurpose Crystallographic Tool, **2008**.
- [80] C. K. Johnson, M. N. Burnett, L. J. Farrugia, ORTEP-III: Thermal Ellipsoid PLOT Program for Crystal Structure Illustrations, **1999**.
- [81] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, 'MERCURY: Visualization and analysis of crystal structures', *J. Appl. Cryst.* **2006**, 39, 453–457.
- [82] E. Keller, Schakal99: A Fortran Program for the Graphical Representation of and Crystallographic Models, **1999**.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers danke ich für die Möglichkeit, meine Dissertation in seiner Arbeitsgruppe anzufertigen, außerdem für die interessante Themenstellung und den großen wissenschaftlichen Freiraum.

Herrn Prof. Dr. Konstantin Karaghiosoff danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens und für seine Unterstützung auch während des Studiums.

Herrn PD Dr- Theo Woike und Prof. Dr. Dominik Schaniel danke ich für die freundliche Aufnahme in ihren Arbeitskreis und für das Messen meiner Proben.

Natascha Ghaschghaie danke ich für das sorgfältige Korrekturlesen dieser Arbeit. Meinen Laborkollegen Johanna Schulten, Tobias Mayer und Moritz Reichvilser danke ich für die gute Atmosphäre im P-Saal.

Allen jetzigen und ehemaligen Mitgliedern des Arbeitskreises danke ich für das gute Arbeitsklima und die kollegiale Atmosphäre.

Mein Dank geht außerdem an Thorsten Allscher, Phillip Grimminger, Martin Steinborn, Moritz Reichvilser, Xaver Kästele und Christine Neumann für ihre Unterstützung bei chemische und computertechnischen Problemen. Für die administrative Unterstützung bedanke ich mich bei Lida Holowatyj-den Toom.

Anna Zangl, Moritz Reichvilser und Sandra Albrecht danke ich für das Messen meiner Kristalle und für die Einweisung in die Praxis des Kristallaufsetzens. Anna Zangl möchte ich außerdem für die ausführliche Einführung in die Rutheniumchemie danken. Sandra Albrecht möchte ich für ihr Glück im Spiel danken und dass sie mich so oft an ihren Gewinnen teilhaben ließ.

Meinen Praktikanten Hua Yunfeng, Martina Preiner, Christian Argyo, Annette Frischmuth, Stefanie Bernhartzeder und Johanna Haidt danke ich für ihr Interesse und ihre Mitarbeit.

Den Mitarbeitern der analytischen Abteilungen in den Häusern C, D und F danke ich für die Messung zahlreicher NMR- und Massenspektren.

Meiner Familie danke ich für die moralische und finanzielle Unterstützung während des Studiums und der Dissertation.

Matthias danke ich für alles.

Lebenslauf

PERSÖNLICHE DATEN

Name	Helene Giglmeier
Geburtsdatum	12. Mai 1982
Geburtsort	Traunstein
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

AUSBILDUNG

Mai 2007 – Juli 2010	Anfertigung der vorliegenden Dissertation im Arbeitskreis von Prof. Dr. P. Klüfers
März/April 2009	Forschungsaufenthalt im Arbeitskreis von Dr. D. Schaniel am Institut für Physik der Universität zu Köln
April 2005 – März 2007	Chemiestudium an der LMU München Studienabschluss: Master of Science Wahlfach: Materialwissenschaften Masterarbeit: „Übergangsmetallverbindungen des Protoporphyrin-IX-dimethylesters“ im Arbeitskreis von Prof. Dr. P. Klüfers
Oktober 2001 – März 2005	Chemie- und Biochemiestudium an der LMU München Studienabschluss: Bachelor of Science Bachelorarbeit: „Mehrkernige Übergangsmetall-Polyolato-Komplexe“ im Arbeitskreis von Prof. Dr. P. Klüfers
1992 – 2001	Hertzhaimer-Gymnasium Trostberg
1988 – 1992	Grundschule Tittmoning

ARBEITSERFAHRUNG

November 2006 – Februar 2007	Studentische Hilfskraft am Department Chemie und Biochemie der LMU München
Mai 2007 – September 2010	Wissenschaftliche Mitarbeiterin im Arbeitskreis von Prof. Dr. P. Klüfers <ul style="list-style-type: none">- Betreuung von Studenten im anorganisch-chemischen Grundpraktikum sowie im anorganisch-chemischen Grundpraktikum für Lehramtsstudierende- Betreuung mehrerer Forschungspraktika- Durchführung und Auswertung von röntgenographischen Untersuchungen an Einkristallen

PUBLIKATIONEN

- 1.) Helene Giglmeier, Tobias Kerscher, Peter Klüfers, Dominik Schaniel, Theo Woike: „Nitric-oxide photorelease and photoinduced linkage isomerism on solid [Ru(NO)(terpy)(L)]BPh₄ (L = glycolate dianion)“ Dalton Trans. **2009**, 9113–9116
- 2.) Helene Giglmeier, Tobias Kerscher, Peter Klüfers, Peter Mayer: „Pyrrolidinium chloride“ Acta Crystallogr., Sect. E **2009**, 65, o592