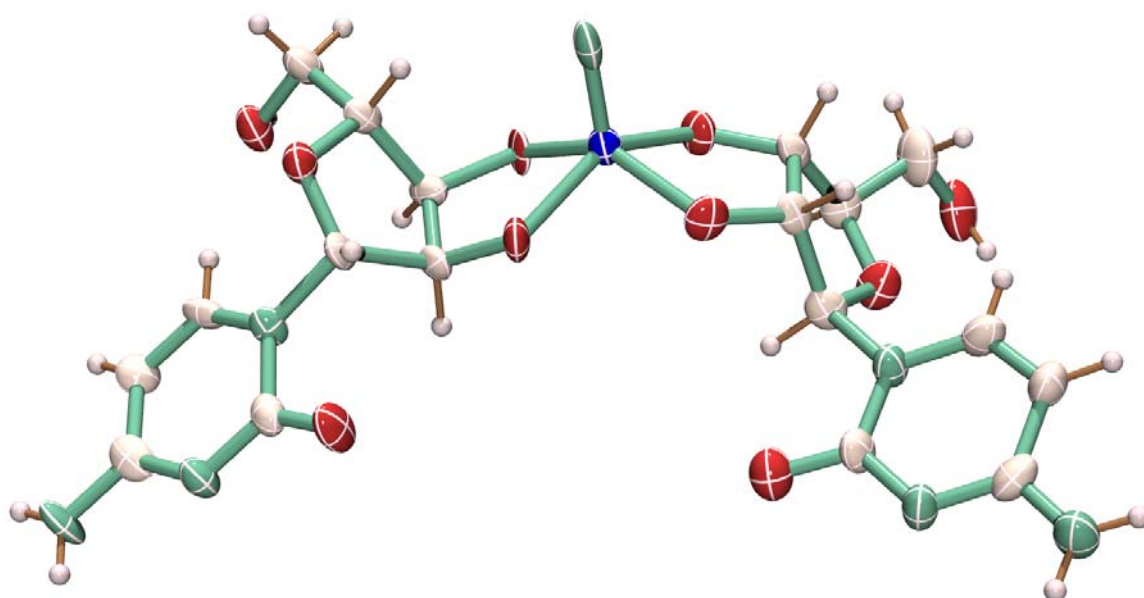


Polyolato-Komplexe mit Ruthenium(II), Ruthenium(VI) und Osmium(VI)

^{13}C -NMR-spektroskopische und
röntgenstrukturanalytische Untersuchungen



Dissertation
von
Michael Barth
2005

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

**Polyolato-Komplexe mit Ruthenium(II), Ruthenium(VI)
und Osmium(VI)**

¹³C-NMR-spektroskopische
und
röntgenstrukturanalytische
Untersuchungen

von
Diplom-Chemiker
Michael Barth
aus Rosenheim
2005

Erklärung

Diese Dissertation wurde im Sinne von § 13 Abs. 3 bzw 4 der Promotionsordnung vom 29. Januar 1998 von Prof. Dr. P. Klüfers betreut.

Ehrenwörtliche Versicherung

Diese Dissertation wurde selbstständig, ohne unerlaubte Hilfsmittel erarbeitet.
München, den 22.08.2005

M. Bauck

Dissertation eingereicht am 02.09.2005

1. Gutachter: Prof. Dr. Peter Klüfers
2. Gutachter: Prof. Dr. Ingo-Peter Lorenz

Mündliche Prüfung am 18.10.2005

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2002 bis August 2005 am Department Chemie und Biochemie der Ludwig-Maximilians-Universität München am Lehrstuhl für Bioanorganische Chemie und Komplexchemie unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers angefertigt.

Meinen Eltern

1	Einleitung	1
1.1	Allgemeines	1
1.2	Spezielles	2
2	Ergebnisse	6
2.1	Darstellung von [(<i>mer</i> -dien)(<i>trans</i> -Cl ₂)(NO)Ru]PF ₆ (5b), [(<i>fac</i> -dien)(<i>cis</i> -Cl ₂)(NO)Ru]I (6) und [(<i>tacn</i>)(<i>cis</i> -Cl ₂)(NO)Ru]I · H ₂ O (7)	6
2.1.1	Röntgenstrukturanalyse von [(<i>fac</i> -dien)(<i>cis</i> -Cl ₂)(NO)Ru]I (6)	8
2.1.2	Röntgenstrukturanalyse von [(<i>tacn</i>)(<i>cis</i> -Cl ₂)(NO)Ru]I · H ₂ O (7)	9
2.2	Umsetzungen von [(<i>tacn</i>)(<i>cis</i> -Cl ₂)(NO)Ru]I · H ₂ O (7) mit einfachen Diolen	10
2.2.1	Umsetzung von [(<i>tacn</i>)(<i>cis</i> -Cl ₂)(NO)Ru]I · H ₂ O (7) mit Anhydroerythritol und die Röntgenstrukturanalyse von [(<i>tacn</i>)(NO)Ru(AnErytH ₂)]BPh ₄ (8)	10
2.2.2	Umsetzung von [(<i>tacn</i>)(<i>cis</i> -Cl ₂)(NO)Ru]I · H ₂ O (7) mit <i>trans</i> -(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)- Cyclohexandiol und Röntgenstrukturanalyse von [(<i>tacn</i>)(NO)Ru{(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)- ChxdH ₂ }]BPh ₄ (9)	13
2.2.3	Umsetzung von [(<i>tacn</i>)(<i>cis</i> -Cl ₂)(NO)Ru]I · H ₂ O (7) mit <i>cis</i> -(1,2)-Cyclohexandiol und Röntgenstrukturanalyse von [(<i>tacn</i>)(NO)Ru{ <i>cis</i> -(1,2)-ChxdH ₂ }]BPh ₄ (10)	15
2.2.4	Umsetzung von [(<i>tacn</i>)(<i>cis</i> -Cl ₂)(NO)Ru]I · H ₂ O (7) mit Ethylenglykol und <i>cis</i> -(1,2)- Cyclopentandiol	17
2.3	Umsetzungen von [(<i>mer</i> -dien)(<i>trans</i> -Cl ₂)(NO)Ru]PF ₆ (5b) mit Methyl- pyranosiden	18
2.3.1	Reaktion von [(<i>mer</i> -dien)(<i>trans</i> -Cl ₂)(NO)Ru]PF ₆ (5b) mit Methylpyranosiden mit <i>trans/trans</i> -ständigen Hydroxygruppen in 2,3- und 3,4-Position	20
2.3.2	Reaktion von [(<i>mer</i> -dien)(<i>trans</i> -Cl ₂)(NO)Ru]PF ₆ (5b) mit Methylpyranosiden mit <i>trans/cis</i> - und <i>cis/trans</i> -ständigen Hydroxygruppen in 2,3- und 3,4-Position	22
2.3.3	Röntgenstrukturanalyse von [(<i>mer</i> -dien)(NO)Ru(Me-β-D-ManpH ₂)] BPh ₄ · 2 H ₂ O (11)	23
2.3.4	Reaktion von [(<i>mer</i> -dien)(<i>trans</i> -Cl ₂)(NO)Ru]PF ₆ (5b) mit Methylpyranosiden mit <i>cis/cis</i> -ständigen Hydroxygruppen in 2,3- und 3,4-Position	24
2.4	Umsetzungen von [(<i>tacn</i>)(<i>cis</i> -Cl ₂)(NO)Ru]I · H ₂ O (7) mit Methylpyranosiden	25
2.4.1	Reaktion von [(<i>tacn</i>)(<i>cis</i> -Cl ₂)(NO)Ru]I · H ₂ O (7) mit Methylpyranosiden mit <i>trans/trans</i> -ständigen Hydroxygruppen in 2,3- und 3,4-Position	26
2.4.2	Röntgenstrukturanalysen von [(<i>tacn</i>)(NO)Ru(Me-β-D-XylpH ₂)]BPh ₄ · ½MeOH · H ₂ O (12)	27
	und [(<i>tacn</i>)(NO)Ru(Me-β-D-Xylp _{2,3} H ₂)]BPh ₄ · 2 MeOH (13)	27
2.4.3	Reaktion von [(<i>tacn</i>)(<i>cis</i> -Cl ₂)(NO)Ru]I · H ₂ O (7) mit Methylpyranosiden mit <i>trans/cis</i> - und <i>cis/trans</i> -ständigen Hydroxygruppen in 2,3- und 3,4-Position	29
2.4.4	Reaktion von [(<i>tacn</i>)(<i>cis</i> -Cl ₂)(NO)Ru]I · H ₂ O (7) mit Methylpyranosiden mit <i>cis/cis</i> -ständigen Hydroxygruppen in 2,3- und 3,4- Position	29
2.5	Reaktion von [(<i>mer</i> -dien)(<i>trans</i> -Cl ₂)(NO)Ru]PF ₆ (5b) mit Nukleosiden	30
2.6	Umsetzungen von [(<i>mer</i> -dien)(<i>trans</i> -Cl ₂)(NO)Ru]PF ₆ (5b) mit reduzierenden Zuckern	33
2.7	Darstellung von [M(N)Cl ₄] ⁻ (M = Ru, Os) mit verschiedenen Gegenionen und bekannte Reaktionen mit Sauerstoffliganden	35
2.8	Reaktion der Anionen [M(N)Cl ₄] ⁻ (M = Ru, Os) mit einfachen Diolen	36

2.8.1	Reaktion von Ethylenglykol mit den Anionen $[M(N)Cl_4]^-$ (M = Ru, Os)	37
2.8.1.1	Röntgenstrukturanalyse von $Na[Ru(N)(EthdH_{-2})_2]$ (17)	38
2.8.1.2	Röntgenstrukturanalyse von $Na[Os(N)(EthdH_{-2})_2]$ (18) und $AsPh_4[Os(N)(EthdH_{-2})_2]$ (19)	40
2.8.2	Reaktion von Anhydroerythritol mit den Anionen $[M(N)Cl_4]^-$ (M = Ru, Os) (14 , 15 und 16)	41
2.8.2.1	Röntgenstrukturanalyse von $PPN_2[Ru(N)(AnErytH_{-2})_2]Cl$ (20)	44
2.8.2.2	Röntgenstrukturanalyse von $AsPh_4[Os(N)(AnErytH_{-2})_2]$ (21) und $N(n-Bu)_4[Os(N)(AnErytH_{-2})_2]$ (22)	45
2.8.3	Reaktion von <i>cis</i> -(1,2)-Cyclopentandiol mit $AsPh_4[Os(N)Cl_4]$ (15) und Röntgenstrukturanalyse von $AsPh_4[Os(N)\{cis-(1,2)-CptdH_{-2}\}_2]$ (23)	46
2.8.4	Reaktion von <i>cis</i> -(1,2)-Cyclohexandiol mit $AsPh_4[Os(N)Cl_4]$ (15)	49
2.8.5	Reaktion von <i>trans</i> -(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-Cyclohexandiol mit $AsPh_4[Os(N)Cl_4]$ (15) und Röntgenstrukturanalyse von $AsPh_4[Os(N)\{(1R,2R)-ChxdH_{-2}\}_2]$ (24)	49
2.8.6	Versuche zur Monosubstitution von <i>cis</i> -(1,2)-Cyclopentandiol an $[Os(N)Cl_4]^-$ und Röntgenstrukturanalyse von $AsPh_4[Os(N)(Cl)_2\{cis-(1,2)-CptdH_{-2}\}]$ (25)	51
2.8.7	Versuche zur Darstellung heteroleptischer Bis-Diolato-Komplexe	55
2.8.8	Reaktion von Nucleosiden mit $AsPh_4[Os(N)Cl_4]$ (15)	57
2.8.8.1	^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen	58
2.8.8.2	Röntgenstrukturanalyse von $AsPh_4[Os(N)(Cyd2',3'H_{-2})_2] \cdot 0.5 NaNO_3 \cdot 5 H_2O$ (26) ..	60
2.8.9	Reaktion anderer Kohlenhydrate mit $AsPh_4[Os(N)Cl_4]$ (15)	61
2.9	Reaktion von $[Os(N)(tpb)Cl_2]$ mit Anhydroerythritol	63
3	Diskussion	65
3.1	Strukturen heteroleptischer Nitrosyl-Ruthenium-Polyolato-Komplexe	65
3.1.1	NMR-Spektroskopie	65
3.1.2	Isomerenbildung bei Glykosid- oder Nucleosid-Liganden	67
3.1.3	Acidität der Hydroxygruppen und Konformation des Chelatringes	69
3.1.4	Wasserstoffbrückenbindungen	70
3.1.5	IR-Spektroskopie	71
3.1.6	Langlebige metastabile Zustände	72
3.2	Strukturen der Bis-Diolato-Nitrido-Metallate (M = Ru, Os)	73
3.2.1	NMR-Spektroskopie	74
3.2.2	Reaktion mit Nucleosiden	75
3.2.3	Strukturelle Aspekte	75
4	Zusammenfassung	78
5	Experimenteller Teil	81
5.1	Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechnik	81
5.2	Verwendete Geräte	81
5.3	Ausgangssubstanzen, Lösungsmittel und Reagenzien	82
5.4	Arbeitsvorschriften zur Herstellung von Ausgangsstoffen	83

5.4.1	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von <i>trans</i> -Dichloro- <i>mer</i> -diethylentriamin-nitrosyl-ruthenium(III)-Hexafluorophosphat (5b).....	83
5.4.2	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Dichloro-(1,4,7-Triazacyclononan)-nitrosyl-ruthenium(III)-Iodid-Monohydrat (7).....	84
5.4.3	Arbeitsvorschrift zur Darstellung einer 0.155 M Lösung von Rutheniumtetraoxid in Tetrachlorkohlenstoff.....	85
5.4.4	Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Bis(triphenylphosphoranylidene)-ammonium- tetrachloro-nitrido-ruthenat(VI) (14).....	86
5.4.5	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Tetraphenylarsonium und Tetrabutylammonium-tetrachloro-nitrido-osmat(VI) (15 und 16).....	87
5.4.6	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Anhydroerythrit.....	87
5.5	Arbeitsvorschriften zur Darstellung der Polyolatokomplexe.....	88
5.5.1	Arbeitsvorschriften zur Darstellung von [(tacn)(NO)Ru(AnErytH ₂)]BPh ₄ (8).....	88
5.5.2	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [(tacn)(NO)Ru{(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-ChxdH ₂ }]BPh ₄ (9).....	89
5.5.3	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [(tacn)(NO)Ru{ <i>cis</i> -(1,2)-ChxdH ₂ }]BPh ₄ (10).....	90
5.5.4	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [(tacn)(NO)Ru(EthdH ₂)]BPh ₄	91
5.5.5	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [(tacn)(NO)Ru{ <i>cis</i> -(1,2)-CptdH ₂ }]BPh ₄	91
5.5.6	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [(<i>mer</i> -dien)(NO)Ru(Me-β-D-ManpH ₂)]BPh ₄ · 2 H ₂ O (11).....	92
5.5.7	Arbeitsvorschrift zur Reaktion der Methylpyranoside mit [(<i>mer</i> -dien)(<i>trans</i> -Cl ₂)(NO)Ru]PF ₆ (5b).....	93
5.5.8	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [(tacn)(NO)Ru(Me-β-D-XylpH ₂)]BPh ₄ · ½ MeOH · H ₂ O (12) und [(tacn)(NO)Ru(Me-β-D-Xylp ₂ ,3H ₂)]BPh ₄ · 2 MeOH (13).....	94
5.5.9	Arbeitsvorschrift zur Reaktion der Methylpyranoside mit [(tacn)(<i>cis</i> -Cl ₂)(NO)Ru]I · H ₂ O (7).....	94
5.5.10	Arbeitsvorschrift zur Reaktion von Cytidin, Guanosin und Uridin mit [(<i>mer</i> -dien)(NO)RuCl ₂]PF ₆ (5b).....	94
5.5.11	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Na[Ru(N)(EthdH ₂) ₂] (17).....	95
5.5.12	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von a) Na[Os(N)(EthdH ₂) ₂] (18) und b) AsPh ₄ [Os(N)(EthdH ₂) ₂] (19).....	95
5.5.13	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von PPN ₂ [Ru(N)(AnErytH ₂) ₂]Cl (20).....	96
5.5.14	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von a) AsPh ₄ [Os(N)(AnErytH ₂) ₂] (21) und b) N(n-Bu) ₄ [Os(N)(AnErytH ₂) ₂] (22).....	97
5.5.15	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von AsPh ₄ [Os(N){(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-ChxdH ₂ } ₂] (23).....	97
5.5.16	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von AsPh ₄ [Os(N){ <i>cis</i> -(1,2)-CptdH ₂ } ₂] (24).....	98
5.5.17	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von AsPh ₄ [Os(N)(Cl) ₂ { <i>cis</i> -(1,2)-CptdH ₂ }] (25).....	99
5.5.18	Arbeitsvorschrift zur Darstellung von AsPh ₄ [Os(N)(Cyd2',3'H ₂)] · ½ NaNO ₃ · 5 H ₂ O (26).....	99
5.5.19	Reaktion von Adenosin und Uridin mit AsPh ₄ [Os(N)Cl ₄] (15).....	100
5.5.20	Reaktion von Methyl-β-D-ribofuranosid mit AsPh ₄ [Os(N)Cl ₄] (15).....	100
5.6	Aufnahme der NMR-Spektren.....	101
5.7	Kristallstrukturbestimmung.....	101
6	Anhang.....	103
6.1	Angaben zu den Strukturbestimmungen.....	103

6.2	Abbildungen der Kristallstrukturen.....	113
7	Literaturverzeichnis.....	132

Verzeichnis der Abbildungen

Abbildung 1.1:	Ausschnitt aus dem MO-Schema des [Ru(N)Cl ₄]-Monoanions.	4
Abbildung 2.1:	Reaktion von RuCl ₃ NO·H ₂ O und dien in siedendem Wasser bei pH 5.5.	6
Abbildung 2.2:	¹³ C-NMR Spektrum eines Gemisches von 5a und 6 in DMSO.	7
Abbildung 2.3:	¹³ C-NMR Spektrum von 5b in H ₂ O.	8
Abbildung 2.4:	ORTEP-Darstellung des Kations [(<i>fac</i> -dien)(<i>cis</i> -Cl ₂)(NO)Ru] ⁺ (6).	9
Abbildung 2.5:	ORTEP-Darstellung des Kations [(<i>tacn</i>)(<i>cis</i> -Cl ₂)(NO)Ru] ⁺ (7).	9
Abbildung 2.6:	¹³ C-NMR-Spektrum im Bereich von Anhydroerythritol nach der Reaktion mit 7 .	11
Abbildung 2.7:	ORTEP-Darstellung des Kations [(<i>tacn</i>)(NO)Ru(AnErytH ₋₂)] ⁺ (8).	12
Abbildung 2.8:	¹³ C-NMR-Spektrum im Signalbereich des <i>tacn</i> -Liganden einer wässrig basischen Lösung (pH 13) von 7 mit <i>trans</i> -(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-Cyclohexandiol nach zwei Stunden bei 80°C.	13
Abbildung 2.9:	ORTEP-Darstellung des Kations [(<i>tacn</i>)(NO)Ru{(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-ChxdH ₋₂ }] ⁺ (9).	14
Abbildung 2.10:	¹³ C-NMR-Spektrum von <i>cis</i> -(1,2)-Cyclohexandiol mit 7 (10:1) nach 5 h bei 80°C in einer wässrig basischen Lösung (pH 13.5).	15
Abbildung 2.11:	ORTEP-Darstellung des Kations [(<i>tacn</i>)(NO)Ru{ <i>cis</i> -(1,2)-ChxdH ₋₂ }] ⁺ (10).	16
Abbildung 2.12:	Zwei Isomere, die sich bei der Reaktion von 5b mit Me-β-D-ribofuranosid bilden.	
Abbildung 2.13:	Vier denkbare Isomere (I–IV) bei der Reaktion von 5b mit Methyl-Pyranosiden (hier exemplarisch Methyl-α-D-glucopyranosid).	
Abbildung 2.14:	Untersuchte Methylpyranoside.	20
Abbildung 2.15:	¹³ C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung von 5b mit Methyl-β-D-glucopyranosid in wässrig basischen Milieu.	21
Abbildung 2.16:	¹³ C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung von 5b mit Methyl-α-D-mannopyranosid in wässrig basischen Milieu.	22
Abbildung 2.17:	ORTEP-Darstellung des Kations [(<i>mer</i> -dien)(NO)Ru(Me-β-D-ManpH ₋₂)] ⁺ in Kristallen von 11 .	23
Abbildung 2.18:	¹³ C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung von 5b mit Methyl-α-D-ribofuranosid in wässrig-basischen Milieu.	24
Abbildung 2.19:	Vier denkbare Isomere (I–IV) bei der Reaktion von 7 mit Methylpyranosiden (hier exemplarisch Methyl-β-D-xylopyranosid)	26
Abbildung 2.20:	¹³ C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung von 7 mit Methyl-β-D-xylopyranosid in wässrig-basischen Milieu.	26
Abbildung 2.21:	ORTEP-Darstellung des Kations [(<i>tacn</i>)(NO)Ru(Me-β-Xylp _{2,3} H ₋₂)] ⁺ (12a).	27
Abbildung 2.22:	ORTEP-Darstellung des Kations [(<i>tacn</i>)(NO)Ru(Me-β-Xylp _{3,4} H ₋₂)] ⁺ (12b).	28
Abbildung 2.23:	ORTEP-Darstellung des Kations [(<i>tacn</i>)(NO)Ru(Me-β-Xylp _{2,3} H ₋₂)] ⁺ (13).	28
Abbildung 2.24:	¹³ C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung von 7 mit Methyl-β-D-ribofuranosid in wässrig-basischen Milieu.	29
Abbildung 2.25:	Die RNA-Bausteine Uridin und Guanosin.	30
Abbildung 2.26:	¹³ C-NMR-Spektrum der Lösung von 5b mit Uridin.	31

Abbildung 2.27:	^{13}C -NMR-Spektrum der Lösung von 5b mit Cytidin bei Raumtemperatur.	32
Abbildung 2.28:	^{13}C -NMR-Spektrum der Lösung von 5b mit D-Mannose bei 4°C.	34
Abbildung 2.29:	ORTEP-Darstellung des Anions $[\text{Ru}(\text{N})\text{Cl}_4]^-$ (14).	35
Abbildung 2.30:	Reaktion von $[\text{M}(\text{N})\text{Cl}_4]^-$ mit aromatischen Diolen in Gegenwart von Base.	36
Abbildung 2.31:	Allgemeine Reaktion von $[\text{M}(\text{N})\text{Cl}_4]^-$ mit Diolen in basischem Milieu.	37
Abbildung 2.32:	ORTEP-Darstellung des Anions $[\text{Ru}(\text{N})(\text{EthdH}_{-2})_2]^-$ (17).	38
Abbildung 2.33:	DIAMOND-Darstellung der Natrium-Ionen-Koordination von 17 .	39
Abbildung 2.34:	ORTEP-Darstellung des Anions $[\text{Os}(\text{N})(\text{EthdH}_{-2})_2]^-$ (18).	40
Abbildung 2.35:	ORTEP-Darstellung des Anions $[\text{Os}(\text{N})(\text{EthdH}_{-2})_2]^-$ (19).	41
Abbildung 2.36:	Die drei möglichen Isomere bei der Koordination von zwei Molekülen Anhydroerythrit an das $[\text{M}(\text{N})]^{3+}$ -Fragment (M = Ru, Os).	42
Abbildung 2.37:	^{13}C -NMR-Spektrum der methanolischen Reaktionslösung von PPN $[\text{Ru}(\text{N})\text{Cl}_4]$ mit Anhydroerythritol im Bereich der CIS-verschobenen Signale für C2 und C3.	42
Abbildung 2.38:	ORTEP-Darstellung des Anions $[\text{Ru}(\text{N})(\text{AnErytH}_{-2})_2]^-$ (20).	44
Abbildung 2.39:	ORTEP-Darstellung des Anions $[\text{Os}(\text{N})(\text{AnErytH}_{-2})_2]^-$ (21).	45
Abbildung 2.40:	ORTEP-Darstellung des Anions $[\text{Os}(\text{N})(\text{AnErytH}_{-2})_2]^-$ (22).	46
Abbildung 2.41:	^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von $(\text{AsPh}_4)[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]$ mit <i>cis</i> -(1,2)-Cyclopentandiol.	47
Abbildung 2.42:	SCHAKAL-Darstellung des Anions $[\text{Os}(\text{N})\{\textit{cis}$ -(1,2)-CptdH $_{-2}$ $\}_2]^-$ (23).	49
Abbildung 2.43:	ORTEP-Darstellung des Anions $[\text{Os}(\text{N})\{(1R,2R)\text{-ChxdH}_{-2}\}_2]^-$ (24).	50
Abbildung 2.44:	^{13}C -NMR-Spektrum einer methanolischen Reaktionslösung von $[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]^-$, <i>cis</i> -(1,2)-Cyclopentandiol und Base im Verhältnis 1:2:2.	52
Abbildung 2.45:	^{13}C -NMR-Spektrum einer methanolischen Reaktionslösung von $[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]^-$, <i>cis</i> -(1,2)-Cyclopentandiol und Base im Verhältnis 1:0.8:4.	53
Abbildung 2.46:	Zeigt zwei mögliche Isomere bei der Reaktion von $[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]^-$, <i>cis</i> -(1,2)-Cyclopentandiol und NaOMe im Verhältnis 1:0.8:4.	53
Abbildung 2.47:	SCHAKAL-Darstellung des Anions $[\text{Os}(\text{N})(\text{Cl})_2\{\textit{cis}$ -(1,2)-CptdH $_{-2}$ $\}_2]^-$ (25).	54
Abbildung 2.48:	Darstellungsversuche gemischtsubstituierter Komplexe am Os-N-Zentrum.	55
Abbildung 2.49:	In methanolischen Lösungen mit $[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]^-$, Glykol, <i>trans</i> -(1R,2R)-Cyclohexandiol und Base im Verhältnis 1:1:1:4 sieht man im ^{13}C -NMR-Spektrum alle drei hier im Gleichgewicht abgebildeten Isomere.	56
Abbildung 2.50:	ORTEP-Darstellung des Anions $[\text{Os}(\text{N})(\text{Cyd}2',3'\text{H}_{-2})_2]^-$ (26).	61
Abbildung 2.51:	^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{Os}(\text{N})(\text{tpb})\text{Cl}_2]$, Anhydroerythritol und Base im Verhältnis 1:2:4 in Dichlormethan.	64
Abbildung 6.1:	Die Kristallstruktur von 6 mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$.	113
Abbildung 6.2:	Die Kristallstruktur von 7 mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$.	114
Abbildung 6.3:	Die Kristallstruktur von 8 mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$.	115
Abbildung 6.4:	Die Kristallstruktur von 9 mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$.	116
Abbildung 6.5:	Die Kristallstruktur von 10 mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$.	117
Abbildung 6.6:	Die Kristallstruktur von 11 mit Blickrichtung entlang $[0\bar{1}0]$.	118
Abbildung 6.7:	Die Kristallstruktur von 12 mit Blickrichtung entlang $[\bar{1}00]$.	119

Abbildung 6.8:	Die Kristallstruktur von 13 mit Blickrichtung entlang $[\bar{1} 0 0]$.	120
Abbildung 6.9:	Die Kristallstruktur von 14 mit Blickrichtung entlang $[0 0 \bar{1}]$.	121
Abbildung 6.10:	Die Kristallstruktur von 17 mit Blickrichtung entlang $[\bar{1} 0 0]$.	122
Abbildung 6.11:	Die Kristallstruktur von 18 mit Blickrichtung entlang $[\bar{1} 0 0]$.	123
Abbildung 6.12:	Die Kristallstruktur von 19 mit Blickrichtung entlang $[\bar{1} 0 0]$.	124
Abbildung 6.13:	Die Kristallstruktur von 20 mit Blickrichtung entlang $[0 \bar{1} 0]$.	125
Abbildung 6.14:	Die Kristallstruktur von 21 mit Blickrichtung entlang $[\bar{1} 0 0]$.	126
Abbildung 6.15:	Die Kristallstruktur von 22 mit Blickrichtung entlang $[\bar{1} 0 0]$.	127
Abbildung 6.16:	Die Kristallstruktur von 23 mit Blickrichtung entlang $[\bar{1} 0 0]$.	128
Abbildung 6.17:	Die Kristallstruktur von 24 mit Blickrichtung entlang $[0 \bar{1} 0]$.	129
Abbildung 6.18:	Die Kristallstruktur von 25 mit Blickrichtung entlang $[\bar{1} 0 0]$.	130
Abbildung 6.19:	Die Kristallstruktur von 26 mit Blickrichtung entlang $[\bar{1} 0 0]$.	131

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ/ppm) von Anhydroerythritol in einer wässrig-basischen NaOH-Lösung von 7 bei pH 13.	11
Tabelle 2.2:	Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ/ppm) von <i>trans</i> -(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-Cyclohexandiol in einer wässrig-basischen NaOH-Lösung von 7 bei pH 12.5.	14
Tabelle 2.3:	Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ/ppm) von <i>cis</i> -(1,2)-Cyclohexandiol in einer wässrig-basischen NaOH-Lösung von 7 bei pH 13.5.	16
Tabelle 2.4:	Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ/ppm) von Ethylenglykol in einer wässrig-basischen NaOH-Lösung von 7 bei pH 13.	17
Tabelle 2.5:	Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ/ppm) von <i>cis</i> -(1,2)-Cyclopentandiol in einer wässrig-basischen NaOH-Lösung von 7 bei pH 13.	17
Tabelle 2.6:	Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ/ppm) der Reaktionslösung von 7 mit Cytidin.	33
Tabelle 2.7:	Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ/ppm) von $[\text{M}(\text{N})(\text{EtdhH}_{-2})_2]^-$ (M= Ru, Os).	37
Tabelle 2.8:	Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ/ppm) der Reaktionslösung von $\text{PPN}[\text{Ru}(\text{N})\text{Cl}_4]$ mit Anhydroerythritol.	43
Tabelle 2.9:	Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ/ppm) der Reaktionslösung von $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]$ mit Anhydroerythritol.	44
Tabelle 2.10:	Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ/ppm) der Reaktionslösung von $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]$ mit <i>cis</i> -(1,2)-Cyclopentandiol.	48
Tabelle 2.11:	Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ/ppm) der Reaktionslösung von $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]$ mit <i>trans</i> -(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-Cyclohexandiol.	50
Tabelle 2.12:	Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ/ppm) der Reaktionslösung von $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]$ mit <i>cis</i> -(1,2)-Cyclopentandiol.	52
Tabelle 2.13:	Auswertung des ^{13}C -NMR-Spektrums einer methanolischen Lösung aus $[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]^-$, Ethylenglykol, <i>trans</i> -(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-Cyclohexandiol und 4 Äqu. NaOMe.	56
Tabelle 2.14:	Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ/ppm) der drei Isomere von $[\text{Os}(\text{N})(\text{Cyd}2',3'\text{H}_{-2})_2]^-$.	58
Tabelle 2.15:	Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ/ppm) der Reaktionslösung von $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]$ mit Uridin.	59
Tabelle 2.16:	Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ/ppm) der Reaktionslösung von $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]$ mit Guanosin.	60
Tabelle 2.17:	Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ/ppm) der Reaktionslösung von $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]$ mit Methyl- β -D-ribofuranosid.	62
Tabelle 3.1:	Ru-O-Abstände/Å, Ru-O-C-Winkel/ $^\circ$ und Wellenzahlen $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ der N-O-Streckschwingung in 1-4 und 12 .	71
Tabelle 3.2:	Schwingungswellenzahlen $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$ der N-O-Streckschwingung ausgewählter Verbindungen.	72

Tabelle 6.1:	Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[(fac\text{-dien})(cis\text{-Cl}_2)(NO)Ru]I$ (6) und $[(tacn)(cis\text{-Cl}_2)(NO)Ru]I \cdot H_2O$ (7).	103
Tabelle 6.2:	Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[(tacn)(NO)Ru(AnErytH_{-2})]BPh_4$ (8) und $[(tacn)(NO)Ru\{(1R,2R)\text{-ChxdH}_{-2}\}]BPh_4$ (9).	104
Tabelle 6.3:	Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[(tacn)(NO)Ru\{cis\text{-}(1,2)\text{-ChxdH}_{-2}\}]BPh_4$ (10) und $[(mer\text{-dien})(NO)Ru(Me\text{-}\beta\text{-D}\text{-Manp}2,3H_{-2})]BPh_4 \cdot 2 H_2O$ (11).	105
Tabelle 6.4:	Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[(tacn)(NO)Ru(Me\text{-}\beta\text{-Xylp}H_{-2})]BPh_4 \cdot \frac{1}{2}MeOH \cdot H_2O$ (12) und $[(tacn)(NO)Ru(Me\text{-}\beta\text{-Xylp}2,3H_{-2})]BPh_4 \cdot 2 MeOH$ (13).	106
Tabelle 6.5:	Angaben zu den Strukturbestimmungen von $PPN[Ru(N)Cl_4]$ (14) und $Na[Ru(N)(EthdH_{-2})_2]$ (17).	107
Tabelle 6.6:	Angaben zu den Strukturbestimmungen von $Na[Os(N)(EthdH_{-2})_2]$ (18) und $AsPh_4[Os(N)(EthdH_{-2})_2]$ (19).	108
Tabelle 6.7:	Angaben zu den Strukturbestimmungen von $PPN_2[Ru(N)(AnErytH_{-2})_2]Cl$ (20) und $AsPh_4[Os(N)(AnErytH_{-2})_2]$ (21).	109
Tabelle 6.8:	Angaben zu den Strukturbestimmungen von $N(n\text{-Bu})_4[Os(N)(AnErytH_{-2})_2]$ (22) und $AsPh_4[Os(N)\{cis\text{-}(1,2)\text{-CptdH}_{-2}\}_2]$ (23).	110
Tabelle 6.9:	Angaben zu den Strukturbestimmungen von $AsPh_4[Os(N)\{(1R,2R)\text{-ChxdH}_{-2}\}_2]$ (24) und $AsPh_4[Os(N)(Cl)_2\{cis\text{-}(1,2)\text{-CptdH}_{-2}\}]$ (25).	111
Tabelle 6.10:	Angaben zur Strukturbestimmung von $AsPh_4[Os(N)(Cyd2',3'H_{-2})_2] \cdot 0.5 NaNO_3 \cdot 5 H_2O$ (26).	112

Nummerierungskonvention der Röntgenstrukturbilder

Beinhaltet eine Elementarzelle zwei durch keine Symmetrieoperation ineinanderüberführbare chemisch gleiche Moleküle, so wird z.B. das C1-Atom der beiden Moleküle durch die nachgestellten Ziffern 1 und 2 unterschieden (C11 und C12).

Verzeichnis der Verbindungen

- 1 [(*mer*-dien)(NO)Ru(AnErytH₋₂)]BPh₄
- 2 [(*mer*-dien)(NO)Ru{(1*R*,2*R*)-ChxdH₋₂}]BPh₄
- 3 [(*mer*-dien)(NO)Ru(EthdH₋₂)]BPh₄
- 4 [(*mer*-dien)(NO)Ru(Me-β-D-Ribf_{2,3}H₋₂)]BPh₄ · 5.5H₂O
- 5a [(*mer*-dien)(*trans*-Cl₂)(NO)Ru]I
- 5b [(*mer*-dien)(*trans*-Cl₂)(NO)Ru]PF₆
- 6 [(*fac*-dien)(*cis*-Cl₂)(NO)Ru]I
- 7 [(*tacn*)(*cis*-Cl₂)(NO)Ru]I · H₂O
- 8 [(*tacn*)(NO)Ru(AnErytH₋₂)]BPh₄
- 9 [(*tacn*)(NO)Ru{(1*R*,2*R*)-ChxdH₋₂}]BPh₄
- 10 [(*tacn*)(NO)Ru{*cis*-(1,2)-ChxdH₋₂}]BPh₄
- 11 [(*mer*-dien)(NO)Ru(Me-β-D-ManpH₋₂)]BPh₄ · 2H₂O
- 12 [(*tacn*)(NO)Ru(Me-β-D-XylpH₋₂)]BPh₄ · ½MeOH · H₂O
- 12a [(*tacn*)(NO)Ru(Me-β-D-Xylp_{2,3}H₋₂)⁺
- 12b [(*tacn*)(NO)Ru(Me-β-D-Xylp_{3,4}H₋₂)⁺
- 13 [(*tacn*)(NO)Ru(Me-β-D-Xylp_{2,3}H₋₂)]BPh₄ · 2MeOH
- 14 PPN[Ru(N)Cl₄]
- 15 AsPh₄[Os(N)Cl₄]
- 16 N(n-Bu)₄[Os(N)Cl₄]
- 17 Na[Ru(N)(EthdH₋₂)₂]
- 18 Na[Os(N)(EthdH₋₂)₂]
- 19 AsPh₄[Os(N)(EthdH₋₂)₂]
- 20 (PPN)₂[Ru(N)(AnErytH₋₂)₂]Cl
- 21 AsPh₄[Os(N)(AnErytH₋₂)₂]
- 22 N(n-Bu)₄[Os(N)(AnErytH₋₂)₂]
- 23 AsPh₄[Os(N){*cis*-(1,2)-CptdH₋₂}₂]
- 24 AsPh₄[Os(N){(1*R*,2*R*)-ChxdH₋₂}₂]
- 25 AsPh₄[Os(N)Cl₂{*cis*-(1,2)-CptdH₋₂}]
- 26 AsPh₄[Os(N)(Cyd2',3'H₋₂)₂] · ½NaNO₃ · 5H₂O

Abkürzungen^[1]

AnEryt	Anhydroerythritol
Chxd	Cyclohexandiol
CIS	<i>coordination induced shift</i>
Cptd	Cyclopentandiol
Cyd	Cytidin
dien	Diethylentriamin
DMSO	Dimethylsulfoxid
EA	Elementaranalyse
edta	Ethylendiamintetraacetat
en	Ethylendiamin
Eryt	Erythritol
Ethd	Ethylenglykol
<i>fac</i>	facial
Galp	Galaktopyranose
Glyc	Glycerin
Guo	Guanosin
i. Vak.	im Vakuum
IR	Infrarot-Spektroskopie
LM	Lösungsmittel
M	molL^{-1}
Manp	Mannopyranose
Me	Methyl
<i>mer</i>	meridional
MS	Massenspektrometrie
MS1	metastabiler Zustand 1
MS2	metastabiler Zustand 2
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
(NO)Ru(dien)	Komplexe mit dem [(<i>mer</i> -dien)(NO)Ru] ³⁺ -Fragment
(NO)Ru(tacn)	Komplexe mit dem [(tacn)(NO)Ru] ³⁺ -Fragment
Pd-en	wässrige Lösung von Ethylendiamin-dihydroxo-palladium

[1] Grundlage für den Gebrauch von Abkürzungen in der Kohlenhydratchemie sind die Empfehlungen in *Eur. J. Biochem.* **1980**, *126*, 433–437.

ppm	<i>parts per million</i>
PPN	Bis(triphenylphosphorandiyl)ammonium-Kation
pyca	Pyridin-2-carboxylat
q	Quartett
<i>rac</i>	racemisch
Ribf	Ribofuranose
RNA	Ribonukleinsäure
RT	Raumtemperatur
tacn	1,4,7-Triazacyclononan
Thre	Threitol
tpb	Hydrido-tris(1-pyrazolyl)borat
Urd	Uridin
Xylp	Xylopyranose

1 Einleitung

1.1 Allgemeines

Kohlenhydrate besitzen in der Biosphäre den grössten Gewichtsanteil aller Substanzklassen^[1]. Zudem sind sie als nachwachsende Rohstoffe praktisch unbegrenzt verfügbar. Als Liganden in der Koordinationschemie wurden sie jedoch jahrzehntlang weitgehend vernachlässigt, da gerade Kohlenhydrate „überfunktionalisiert“ sind, was die Untersuchung von Metall-Polyolatokomplexen erschwert. Mehrere Donorfunktionen, die an Metalle koordinieren können, führen oft zu vielen denkbaren Koordinationsisomeren in Lösung^[2].

In der klassischen Kohlenhydratchemie müssen gewünschte Produkte oft über komplizierte Mehrstufensynthesen hergestellt werden, bei denen – auch aufgrund des Bedarfs zahlreicher Hilfsreagenzien – viele Nebenprodukte zur Entsorgung anfallen. Deshalb zählt die heutige Kohlenhydratchemie nicht gerade zu „grüner“, umweltschonender Chemie^[3]. Ein Versuch dieses Problem zu vermindern, ist die Reaktionssteuerung durch Metallkatalyse. Um Katalyse jedoch effizient zu planen, benötigt man Basisinformationen, wie z.B. das Substrat mit einem Metall einer bestimmten Oxidationsstufe reagiert und welche stabilen Zwischenstufen als Metall-Kohlenhydrat-Komplexe existieren. Gegenüber den edleren Übergangsmetallen besitzen Kohlenhydrate neben den erschwerenden Eigenschaften der vielen, ähnlichen funktionellen Gruppen und der grossen Lipophobie auch das Problem der Oxidierbarkeit. Es konnte jedoch in neueren Arbeiten gezeigt werden, dass es durchaus möglich ist mit stark oxidierenden Metallionen Zucker-Metall-Komplexe strukturell zu charakterisieren, bevor die Oxidation zu den Zuckersäuren stattfindet. So gelang es zum Beispiel *Kunte*^[4] mit dem Celluloselösungsmittel „Pd-en“^[5], einer wässrigen Lösung von $[(en)Pd(OH)_2]$ den ersten und bisher einzigen Übergangsmetall-Komplex mit D-Glucose als Ligand zu erhalten. Auch an D-Lyxose^[6], D-Arabinose, D-Ribose, *rac*-Mannose und D-Galactose^[7] konnte Pd-en gebunden werden.

Weitere Verbindungen mit Kohlenhydraten gibt es mittlerweile mit den Elementen Vanadium^[8], Chrom^[8], Mangan^[9], Eisen^[8,10], Cobalt^[11], Kupfer^[6, 12, 13], Nickel^[14], Zink^[15], Ruthenium^[16], Rhodium^[17], Rhenium^[18], Cadmium^[15], Blei^[19], Antimon^[20], Bismut^[21], Silicium^[22], Germanium^[23], Aluminium^[8], Gallium^[8] und Bor^[24].

Die höheren Homologen der 3d-Übergangsmetallreihe sind jedoch kaum untersucht worden. Gerade diese sollten aber in Hinblick auf katalytische Effekte von besonderem Interesse sein.

Deshalb war das Ziel dieser Arbeit, Ruthenium- und Osmium-Verbindungen mit Kohlenhydraten in wässriger bzw. methanolischer Lösung herzustellen.

1.2 Spezielles

Im ersten Teil der vorliegenden Arbeit wurden einfache Diole chelatartig an das $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragment (Notation nach *Enemark* und *Feltham*^[25]) komplexiert. Die einzigen bisher bekannten Diolato-Ruthenium-Komplexe wurden in einer früheren Arbeit bereits vorgestellt^[16]. Hierbei konnten $[(mer\text{-dien})(NO)Ru(\text{AnErytH}_{-2})]BPh_4 \cdot 2 H_2O$ (**1**), $[(mer\text{-dien})(NO)Ru\{(1R,2R)\text{-ChxdH}_{-2}\}]BPh_4$ (**2**), $[(mer\text{-dien})(NO)Ru(\text{EthdH}_{-2})]$ (**3**) und $[(mer\text{-dien})(NO)Ru(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribf}2,3\text{H}_{-2})]BPh_4 \cdot 5.5 H_2O$ (**4**) kristallin gewonnen und strukturell charakterisiert werden. Als Edukte wurden dabei wässrige Lösungen von *trans*-Dichloro-*mer*-diethylentriamin-nitrosyl-ruthenium(III)-Salzen^[26] verwendet, die einen linear an das Ruthenium-Zentrum gebundenen Nitrosyl-Liganden enthalten, und so das bekannte trikationische $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragment^[25] bilden. Das dabei als Ligand enthaltene Stickstoffmonoxid spielt in vielen bioregulatorischen Systemen, wie zum Beispiel der Immunstimulation, als Neurotransmitter und bei der Relaxation der glatten Muskulatur^[27], eine zentrale Rolle. Das Interesse an Komplexen des $\{\text{RuNO}\}^6$ -Typs ist daher kürzlich gestiegen^[28].

Von den Verbindungen $[(tacn)(NO)Ru(\text{AnErytH}_{-2})]BPh_4$ (**8**), $[(tacn)(NO)Ru\{(1R,2R)\text{-ChxdH}_{-2}\}]BPh_4$ (**9**), $[(tacn)(NO)Ru\{cis\text{-}(1,2)\text{-ChxdH}_{-2}\}]BPh_4$ (**10**), $[(mer\text{-dien})(NO)Ru(\text{Me-}\beta\text{-D-ManpH}_{-2})]BPh_4 \cdot 2 H_2O$ (**11**), $[(tacn)(NO)Ru(\text{Me-}\beta\text{-D-XylpH}_{-2})]BPh_4 \cdot \frac{1}{2}MeOH \cdot H_2O$ (**12**) und $[(tacn)(NO)Ru(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp}2,3\text{H}_{-2})]BPh_4 \cdot 2 MeOH$ (**13**) konnten ausgehend von $[(tacn)(cis\text{-Cl}_2)(NO)Ru]I \cdot H_2O$ (**7**) in dieser Arbeit Kristallstrukturen erhalten werden. In den Komplexen **8**, **9**, **10**, **12** und **13** befindet sich durch die nur mögliche faciale Anordnung des tacn-Liganden immer ein sekundäres Stickstoff-Atome in *trans*-Stellung zum Nitrosyl-Liganden. In den Komplexen **1-4** befindet sich *trans* zum NO-Liganden immer ein Sauerstoff-Donor-Ligand des komplexierten Diols, da der dien-Ligand in diesen Komplexen immer meridional komplexiert. Dies scheint gegenüber der facialen Koordination von dien bevorzugt zu sein.

Verbindungen, die die Fähigkeit besitzen NO weder zu schnell, noch zu langsam freizusetzen, was für ein Medikament einer mittleren Halbwertszeit wünschenswert ist, sollten NO-Schwingungswellenzahlen im mittleren Bereich^[29] zwischen 1840 und 1870 cm^{-1} haben.

Obwohl davon ausgegangen wurde, dass die (NO)Ru(tacn)-Komplexe mit einem nicht π -donierenden Stickstoffatom höhere NO-Wellenzahlen im IR-Spektrum als die (NO)Ru(dien)-Verbindungen mit Diol-Sauerstoff *trans* zum Nitrosyl-Liganden zeigen, konnte diese Annahme nicht bestätigt werden. Alle Komplexe **1–4** und **8–13** weisen unabhängig von der Art des Atoms in *trans*-Stellung kleine Wellenzahlen für die NO-Streckschwingung im Bereich von 1805 bis 1830 cm^{-1} auf. Der oben genannte medizinisch interessante Bereich konnte somit durch die Substitution von *mer*-dien mit *fac*-tacn und der damit einhergehenden Änderung des Donoratoms *trans* zu NO nicht erreicht werden.

Alle diese Komplexe sind diamagnetisch, da der lineare kationische Nitrosyl-Ligand nur formal neutral ist und Ruthenium somit real in der Oxidationsstufe +II vorliegt. NO^+ ist isoelektronisch zu CO und als Kation ein noch stärkerer π -Akzeptor. Im Gegensatz zum paramagnetischen Ru^{III} ermöglicht das diamagnetische Ru^{II} NMR-spektroskopische Untersuchungen. Dabei belegen charakteristische Tieffeldverschiebungen (CIS) in ^{13}C -NMR-Spektren eine Koordination der Dirole. Dieser Effekt wurde bereits bei anderen Metallen^[6,7,17,18] beschrieben. Neben den kristallin erhaltenen Verbindungen **8–13** konnte auch die Anlagerung anderer einfacher Dirole, Methylpyranoside, Cytidin und einiger reduzierender Zucker an **5** und **7** ^{13}C -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden.

Neben der potentiellen medizinischen Anwendung von Komplexen mit dem $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragment haben diese auch wegen einer weiteren Eigenschaft in den letzten Jahren starkes Interesse geweckt. So weiß man von dem als Natrium-nitroprussid bekannten $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5(\text{NO})]$, dass es bei tiefen Temperaturen in zwei metastabile Zustände angeregt werden kann^[30]. Es handelt sich dabei um eine Änderung des Bindungszustandes von NO. Neben dem Grundzustand, in dem NO linear über den Stickstoff an das Metall gebunden ist, existieren hier bei tiefen Temperaturen zwei verschiedene langlebige Zustände (MS1 und MS2), bei denen zum einen NO linear über den Sauerstoff als Isonitrosyl-Ligand ans Metall gebunden ist (MS1), zum anderen seitlich in Form einer η^2 -Bindung ans Metall bindet (MS2). Die Anregung erfolgt über kurzwelliges Licht im sichtbaren Bereich. Die mögliche Anwendung liegt hier im Gebiet optischer Datenspeicher. Auch Verbindungen mit dem $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragment – beispielsweise $\text{Cl}_3[\text{Ru}(\text{NH}_3)_5\text{NO}]\text{H}_2\text{O}$ ^[31], einige andere^[32] und auch die Verbindungen **6** und **9**^[33] – wurden bereits auf diese Eigenschaft erfolgreich untersucht.

Der zweite Teil der Arbeit beschäftigt sich mit den Komplexzentren Ru und Os in der Oxidationsstufe +VI. Im Gegensatz zur Kationenchemie der niedrigen Oxidationsstufen werden die höheren Oxidationsstufen dieser Metalle in wässriger Lösung eher in Metallaten gefunden.

Ruthenium und Osmium in der Oxidationsstufe +VI besitzen die Elektronenkonfiguration d^2 . In homoleptischen oktaedrischen Komplexen wären diese somit paramagnetisch und durch NMR-Spektroskopie schwer charakterisierbar. In der vorliegenden Arbeit wurden jedoch fünffach koordinierte Bis-diolato-nitrido-Metallate hergestellt, welche aufgrund der Eigenschaften des Nitrido-Liganden ein gepaartes Elektronenpaar besitzen und somit diamagnetisch sind. Dies wird durch das MO-Schema des $[\text{Ru}(\text{N})\text{Cl}_4]$ -Monoanions in Abbildung 1.1 veranschaulicht. Im Vergleich zum Oktaederfeld kommt es hier durch die stärkere elektronische Abstossung des Nitrido-Liganden zur Anhebung der Orbitale mit z-Charakter; wohingegen die anderen vier Liganden bei der Fünffach-Koordination etwas aus der xy-Ebene hinaustreten und somit eine Absenkung des $d_{x^2-y^2}$ -Orbitals erfolgt. Das HOMO liegt nur geringfügig über dem d_{xy} -Orbital und ist Ru-nichtbindend. Der Energieunterschied zwischen dem HOMO und den beiden entarteten d_{xz} - und d_{yz} -Orbitalen (LUMO) ist grösser als die Spinpaarungsenergie und beide Elektronen befinden sich gepaart im HOMO.

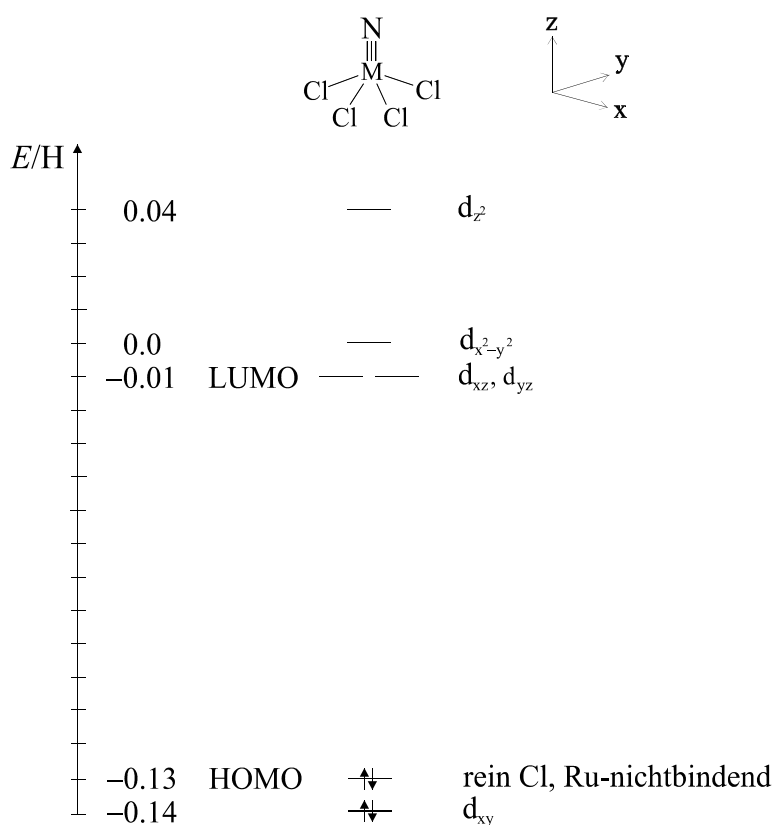


Abbildung 1.1: Ausschnitt aus dem MO-Schema des $[\text{Ru}(\text{N})\text{Cl}_4]$ -Monoanions. Methode/Basisatz: B3LYP/LANL2DZ; Symmetrie: C_{4v} (GAUSSIAN98).

Wegen der vergleichsweise geringen Elektronegativität des Stickstoffs in der Reihe N, O, F, können die Atomorbitale gut mit denen des Metallatoms überlappen. Deshalb ist der

Nitrido-Ligand neben dem Carbin-Ligand der stärkste bekannte π -Donor. Die ausgeprägte π -Donoreigenschaft äussert sich auch in einem starken *trans*-Einfluss, der in vergleichsweise grossen Bindungslängen^[34] zu den Liganden in *trans*-Position bis hin zur Bildung fünffach-koordinierter quadratisch-pyramidaler Komplexe zum Ausdruck kommt.

Ausgehend von den Tetra-chloro-nitrido-metallaten(VI) (M = Ru, Os) lassen sich im basischen Milieu die Chloro-Liganden ohne weiteres Erhitzen der Reaktionslösungen durch Diolato-Liganden austauschen. Die kinetische Labilität ist nicht verwunderlich, da durch die assoziative Anlagerung eines potentiellen Liganden in *trans*-Stellung zum Nitrido-Liganden keine allzu grossen Veränderungen in der Aufspaltung des Ligandenfelds zu erwarten sind. Und zudem sind die Tetra-chloro-nitrido-metallate(VI) (M = Ru, Os) mit 16 Valenzelektronen Elektronenmangelsysteme, bei denen assoziativ-dissoziativ verlaufende Ligandenaustauschprozesse leicht stattfinden können^[35]. Somit ist der Chelateffekt bei Austausch von zwei Chloro-Liganden gegen einen Diolato-Liganden schon bei Raumtemperatur die entscheidende Triebkraft zur Komplexbildung.

Auf diesem Weg gelang erstmals die Darstellung des allgemeinen Komplextyps $A[M^{VI}(N)(DiolH_{-2})_2]$ (M = Ru oder Os, A = einwertiges Kation) mit aliphatischen Diolen.

Neben dem Nachweis der Komplexierung von einfachen Diolen und Nukleosiden durch ¹³C-NMR-Spektroskopie konnten die Molekülstrukturen der Anionen in den Verbindungen $Na[Ru(N)(EthdH_{-2})_2]$ (**17**), $Na[Os(N)(EthdH_{-2})_2]$ (**18**), $AsPh_4[Os(N)(EthdH_{-2})_2]$ (**19**), $(PPN)_2[Ru(N)(AnErytH_{-2})_2]Cl$ (**20**), $AsPh_4[Os(N)(AnErytH_{-2})_2]$ (**21**), $N(n-Bu)_4[Os(N)(AnErytH_{-2})_2]$ (**22**), $AsPh_4[Os(N)\{cis-(1,2)-CptdH_{-2}\}_2]$ (**23**), $AsPh_4[Os(N)\{(1R,2R)-ChxdH_{-2}\}_2]$ (**24**), $AsPh_4[Os(N)(Cl)_2\{cis-(1,2)-CptdH_{-2}\}]$ (**25**) und $AsPh_4[Os(N)(Cyd2',3'H_{-2})_2] \cdot \frac{1}{2}NaNO_3 \cdot 5H_2O$ (**26**) durch den Erhalt von Kristallstrukturen diskutiert werden.

2 Ergebnisse

2.1 Darstellung von [(*mer*-dien)(*trans*-Cl₂)(NO)Ru]PF₆ (5b),

[(*fac*-dien)(*cis*-Cl₂)(NO)Ru]I (6) und [(*tacn*)(*cis*-Cl₂)(NO)Ru]I · H₂O (7)

Zur Bildung der Kationen [(*mer*-dien)(*trans*-Cl₂)(NO)Ru]⁺ und [(*fac*-dien)(*cis*-Cl₂)(NO)Ru]⁺ lässt man Nitrosyl-ruthenium-trichlorid-Monohydrat in Wasser mit Diethylentriamin bei einem auf 5.5 eingestellten pH nach *Asanuma*^[26] et al. reagieren (Abbildung. 2.1).

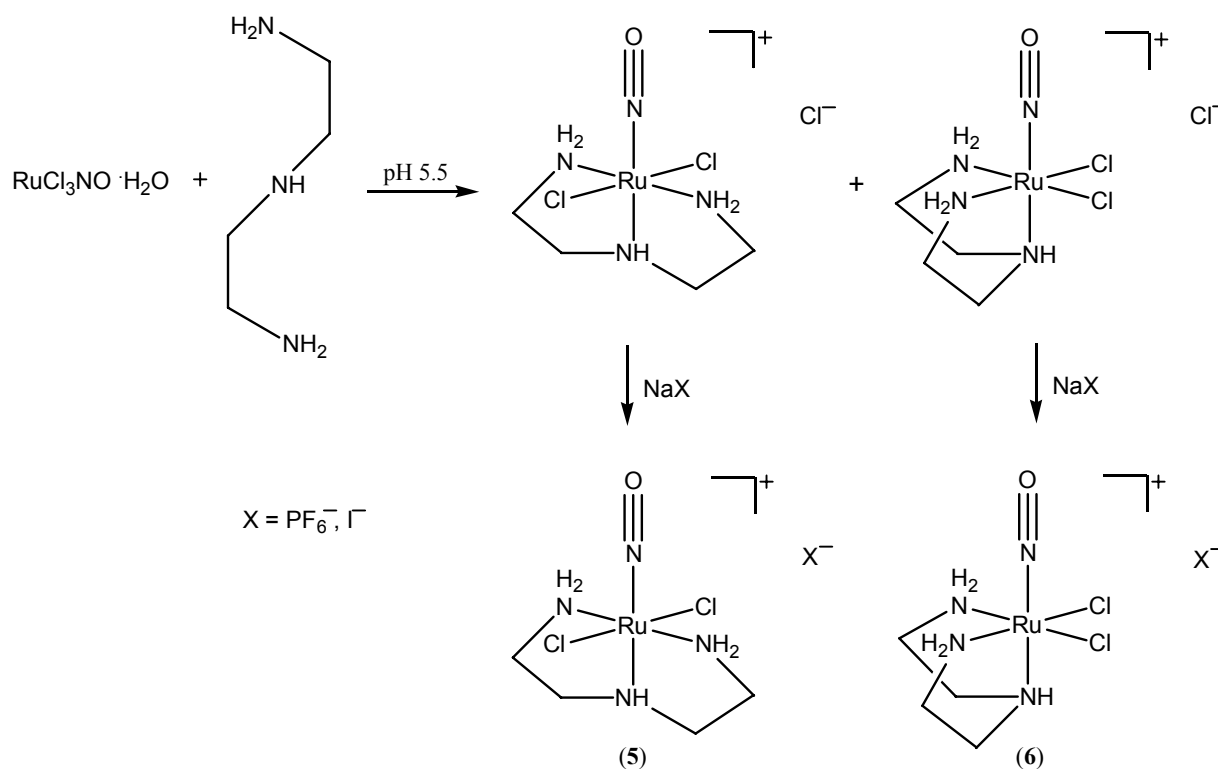


Abbildung 2.1: Reaktion von RuCl₃NO · H₂O und dien in siedendem Wasser bei pH 5.5.

Der Verlauf der Reaktion hängt empfindlich vom pH-Wert ab. Um statt des Dichlorokomplexes nicht den Dihydroxokomplex zu erhalten, sollte der pH-Wert nicht im Basischen liegen. Ausserdem fällt ab pH > 6 ein Nitrosyl-ruthenium-hydroxid oder ein Nitrosyl-ruthenium-oxid aus. Um zufriedenstellende Ausbeuten zu erhalten, darf der pH-Wert aber nicht stark sauer sein, da hier Diethylentriamin nicht ausreichend deprotoniert vorliegt. Zudem nimmt durch die Komplexbildung des basischen Amin-Liganden der pH-Wert während der Reaktion ab, so dass dieser von Beginn an möglichst hoch gewählt werden sollte. Ideal

hat sich ein Startwert von 5.5 ergeben. Während dieser Reaktion bildet sich bevorzugt die *trans*-Dichloro- neben der auch in geringem Maße vorliegenden *cis*-Dichloro-Verbindung. Bei längerem Refluxieren wird vermehrt das thermodynamisch stabilere *trans*-Dichloro-Produkt gebildet. Mit Iodid als Gegenion fällt die *trans*-Dichloro-Verbindung **5a** als amorphes rosafarbenes Pulver, während das *cis*-Dichloro-Produkt **6** als rosafarbene Prismen auskristallisiert. Das Kation der Röntgenstruktur von **6** ist in Kapitel 2.1.1 abgebildet. Abbildung 2.2 zeigt ein ^{13}C -NMR-Spektrum des schwer trennbaren Gemisches in DMSO. Da sowohl der *cis*-Dichloro- als auch der *trans*-Dichloro-Komplex bezüglich des dien-Liganden C_s -symmetrisch ist, erhält man hier für jede Verbindung zwei Resonanzen.

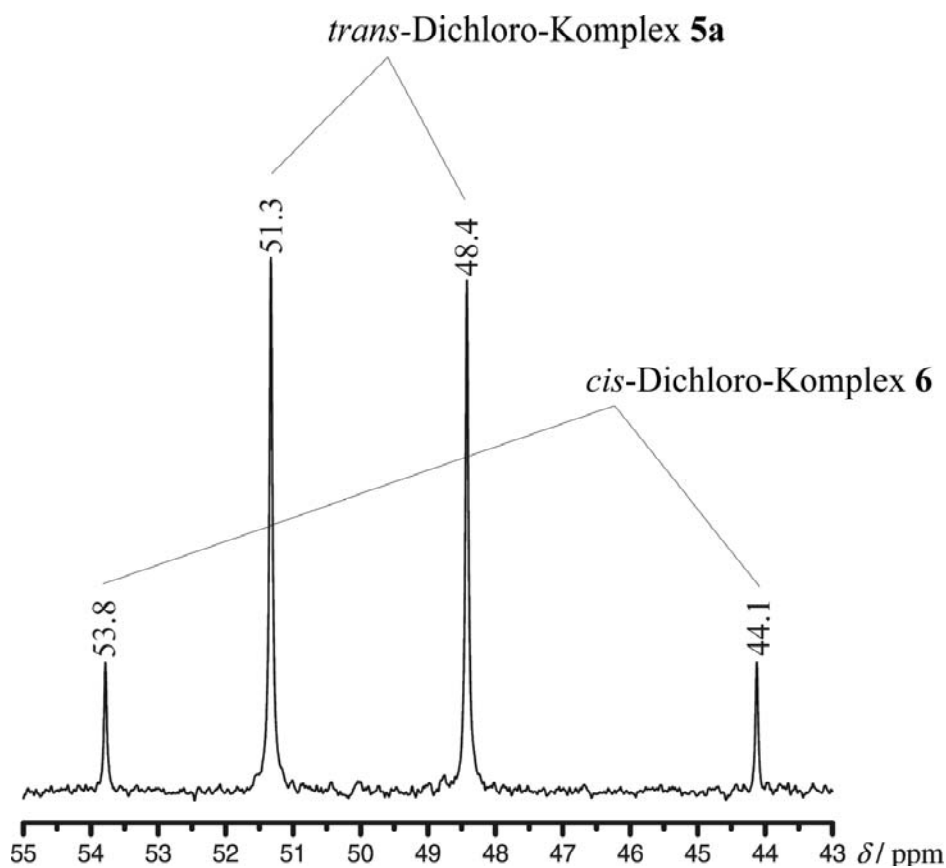


Abbildung 2.2: ^{13}C -NMR-Spektrum eines Gemisches von **5a** und **6** in DMSO.

Mit Hexafluorophosphat als Gegenion kann jedoch der reine *trans*-Dichloro-Komplex **5b** (s.h. ^{13}C -NMR-Spektrum in Abbildung 2.3) als weinroter Niederschlag ausgefällt werden.

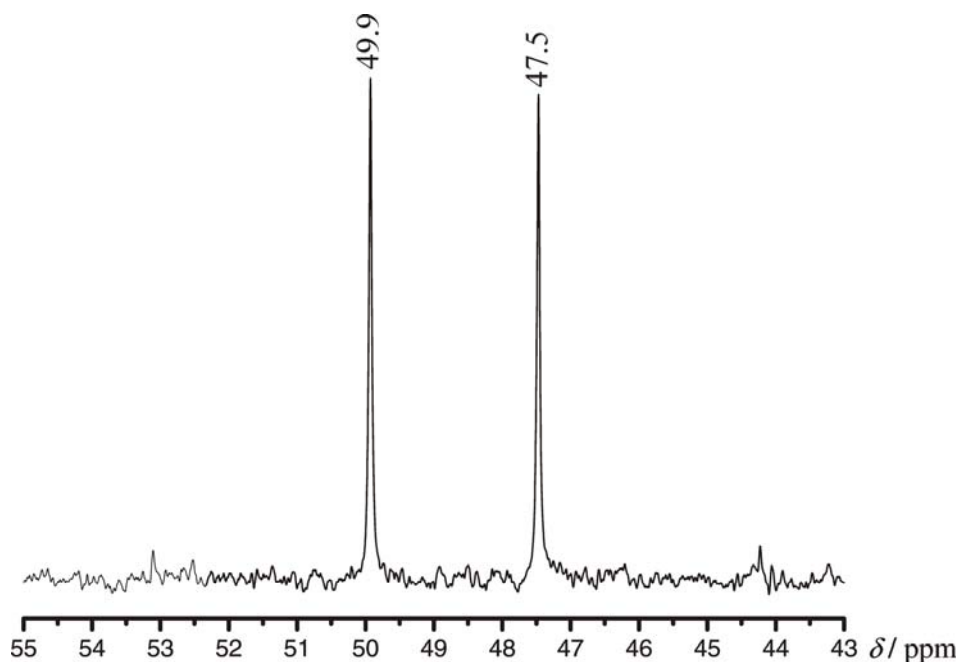


Abbildung 2.3: ^{13}C -NMR Spektrum von **5b** in H_2O .

Die Darstellung von $[(\text{tacn})(\text{cis-Cl}_2)(\text{NO})\text{Ru}]\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**7**) erfolgt analog der oben genannten Synthese nach *Asanuma et al.*^[26]. Das Produkt ist bisher noch nicht in der Literatur aufgeführt und kann mit Iodid als Gegenion ausgefällt und in Ausbeuten bis zu 72 % in Form dunkelroter Kristalle erhalten werden. Die relativ hohe Ausbeute im Vergleich zur entsprechenden dien-Verbindung ist auf das Wegfallen der verschiedenen Isomere durch die einzig mögliche faciale Koordination des tacn-Liganden zu verstehen. Die Elementar- und Röntgenstrukturanalyse bestätigen die Reinheit und Struktur der erhaltenen dunkelroten Prismen.

2.1.1 Röntgenstrukturanalyse von $[(\text{fac-dien})(\text{cis-Cl}_2)(\text{NO})\text{Ru}]\text{I}$ (**6**)

6 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$. Die Verbindung kristallisiert ohne Kristallwassermoleküle und enthält vier Formeleinheiten pro Elementarzelle.

Der Winkel N2-Ru-N4 mit fast 95° und die Winkel N2-Ru-N3 und N3-Ru-N4 mit 80 bzw 81° zeigen, dass der Komplex von der idealen Oktaederstruktur abweicht. Dies ist durch den für Ru zu kleinen „Biss“ der Ethylendiamin-Einheiten im dien-Liganden zu verstehen (Abbildung 2.4).

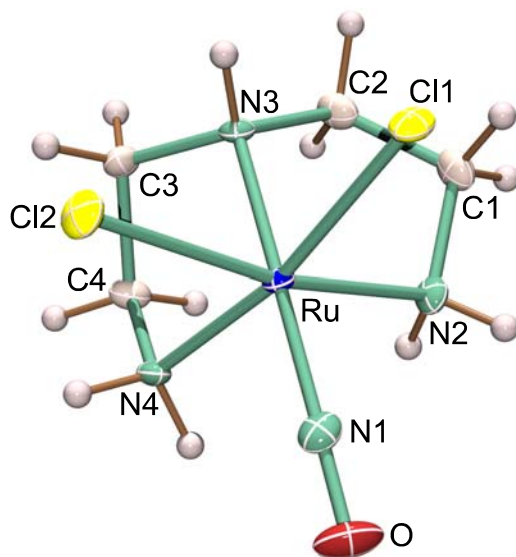


Abbildung 2.4: ORTEP-Darstellung des Kations $[(fac\text{-}dien)(cis\text{-}Cl_2)(NO)Ru]^+$ in Kristallen von **6**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände/Å: Ru-N1 1.753(4), Ru-N4 2.094(3), Ru-N2 2.097(4), Ru-N3 2.100(3), Ru-Cl2 2.3572(11), Ru-Cl1 2.3761(10), N1-O 1.131(5); Winkel/°: N1-Ru-N4 92.78(15), N1-Ru-N2 94.35(16), N4-Ru-N2 94.64(14), N1-Ru-N3 171.23(14), N4-Ru-N3 81.15(13), N2-Ru-N3 79.94(14), Cl2-Ru-Cl1 87.49(4).

2.1.2 Röntgenstrukturanalyse von $[(tacn)(cis\text{-}Cl_2)(NO)Ru]I \cdot H_2O$ (**7**)

7 kann durch Umkristallisieren des Rohproduktes aus einer bei Raumtemperatur gesättigten wässrigen Lösung durch Abkühlen auf 4 °C innerhalb von 15 Stunden in Ausbeuten bis zu 72 % kristallin erhalten werden.

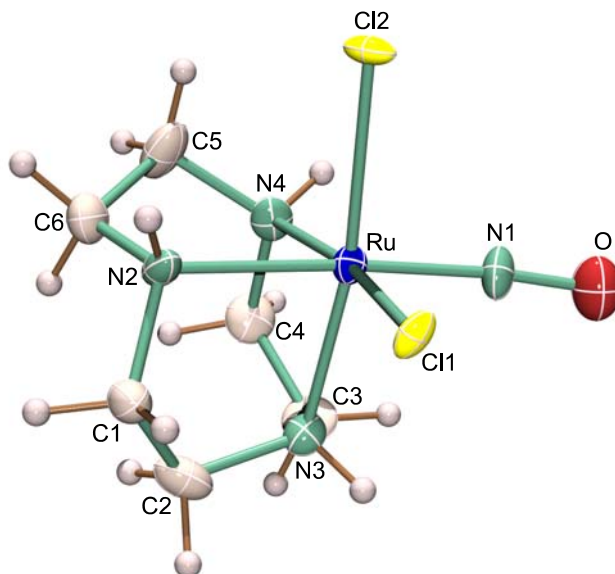


Abbildung 2.5: ORTEP-Darstellung des Kations $[(tacn)(cis\text{-}Cl_2)(NO)Ru]^+$ in Kristallen von **7**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände/Å: Ru-N1 1.734(7), Ru-N2 2.099(7), Ru-N3 2.099(8), Ru-N4 2.088(7), N1-O 1.167(11); Winkel/°: N1-Ru-N2 175.7(4), N1-Ru-N3 94.7(4), N1-Ru-N4 99.4(4), N2-Ru-N3 81.0(3), N4-Ru-N2 80.0(3), N4-Ru-N3 81.4(3), Cl2-Ru-Cl1 87.55(8).

Die Röntgenstrukturanalyse von **7** ergibt die monokline Raumgruppe $P 2_1$. Es befinden sich zwei Formeleinheiten in der Elementarzelle. Das Kristallwassermolekül fungiert als Wasserstoffakzeptor zu einem Proton des N4, doniert selbst aber nicht.

Wie man in Abbildung 2.5 deutlich sieht, verursacht der unflexible dreizählige Stickstoffligand durch seinen für Ruthenium zu kleinen „Biss“ Abweichungen von den idealen Oktaederbindungswinkeln. So weichen die drei Winkel N-Ru-N mit 80.0° , 81.0° und 81.4° um ca. 10° vom idealen Oktaederwinkel ab.

2.2 Umsetzungen von $[(\text{tacn})(\text{cis-Cl}_2)(\text{NO})\text{Ru}]\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**7**) mit einfachen Diolen

Bei den folgenden Umsetzungen der einfachen Diole Anhydroerythritol, *trans*-(1*R*,2*R*)-Cyclohexandiol, *cis*-(1,2)-Cyclohexandiol, Ethylenglykol und *cis*-(1,2)-Cyclopentandiol mit **7** wurde zunächst zur Abschätzung und zum Vergleich der Reaktivität immer ein Diol/Metallkomplex-Verhältnis von 2:1 eingesetzt und bei einem pH-Wert von 13 (NaOH in H₂O) auf 80 °C erhitzt. Alle 30 Minuten wurde ein ¹³C-NMR-Spektrum aufgenommen, um zu überprüfen, wann keine weitere Steigerung zugunsten des Produktes mehr möglich ist. Je nach Diol musste zwischen einer und fünf Stunden erhitzt werden. Um Reinsubstanzen zu erhalten, wurde das Diol/Metallkomplex-Verhältnis auf bis zu 10:1 erhöht. Dann wurden die Kationen als Tetraphenylborat ausgefällt, mit viel H₂O von den Edukten freigewaschen und elementaranalytisch untersucht. Auf diese Weise ist es möglich, Reinsubstanzen des Verbindungstyps $[(\text{tacn})(\text{NO})\text{Ru}(\text{DiolH}_2)]\text{BPh}_4$ in Ausbeuten zwischen 28 und 70 % (je nach Diol) zu erhalten.

2.2.1 Umsetzung von $[(\text{tacn})(\text{cis-Cl}_2)(\text{NO})\text{Ru}]\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**7**) mit Anhydroerythritol und die Röntgenstrukturanalyse von $[(\text{tacn})(\text{NO})\text{Ru}(\text{AnErytH}_2)]\text{BPh}_4$ (**8**)

Bei der Umsetzung von Anhydroerythritol mit **7** im Verhältnis 2:1 bei pH 13 kann nach 1 h Erhitzen auf 80 °C keine weitere Steigerung des Umsatzes mehr erzielt werden, d.h. die Produktsignale im ¹³C-NMR-Spektrum zeigen keine weitere Intensitätssteigerung auf Kosten der Signale des freien Anhydroerythritol. Setzt man das Diol jedoch in zehnfachem Überschuss zu **7** ein und erhöht den pH-Wert auf 13.5, so ist die Umsetzung schon nach 1 h

bei 80 °C quantitativ. Wie das NMR-Spektrum in Abbildung 2.6 zeigt, entstehen bei dieser Reaktion zwei Isomere im Verhältnis von ca. 3:1.

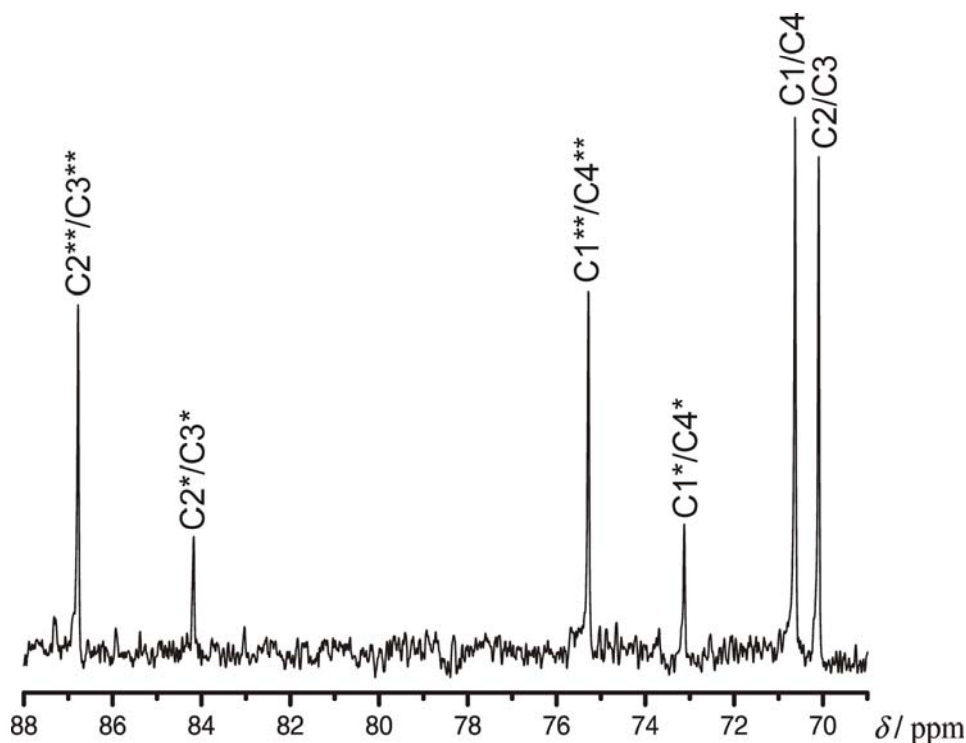


Abbildung 2.6: ¹³C-NMR-Spektrum im Bereich von Anhydroerythritol nach der Reaktion mit **7** (2:1) nach 3 h bei 80 °C in einer wässrig-basischen Lösung (pH 13). Tieffeldverschobene Kohlenstoffatome sind mit Stern gekennzeichnet. Die gleiche Anzahl der Sterne gibt an, welche Kohlenstoffatome zu einem Molekül gehören.

Im einen Isomer kann der Oxolanring *syn*, im anderen *anti* zum Nitrosyl-Liganden stehen. Tabelle 2.1 zeigt die Verschiebungen im ¹³C-NMR-Spektrum.

Tabelle 2.1: Verschiebungen der Signale im ¹³C-NMR-Spektrum (δ /ppm) von Anhydroerythritol in einer wässrig-basischen NaOH-Lösung von **7** bei pH 13. Dazu sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta$ /ppm) im Vergleich zu unkomplexiertem Anhydroerythritol angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von C-Atomen, die an koordinierende O-Atome binden und somit einen CIS anzeigen, sind **halbfett** dargestellt.

		C2/C3	C1/C4	je 3x 2 Kohlenstoffatome des tacn
Hauptisomer	δ /ppm	87.0	75.5	50.2/49.9/47.8
	$\Delta\delta$ /ppm	16.8	4.7	-0.9/0.2/-0.6
Nebenisomer	δ /ppm	84.3	73.3	50.3/49.9/47.8
	$\Delta\delta$ /ppm	14.1	2.5	-0.8/0.2/-0.6
7 mit freiem Anhydroerythritol	δ /ppm	70.2	70.8	51.1/49.7/48.4

Kristalle von [(tacn)(NO)Ru(AnErytH₂)]BPh₄ (**8**) bilden sich bei Raumtemperatur innerhalb einer Woche, indem das Kation als Tetraphenylborat ausgefällt und das Rohprodukt in möglichst wenig H₂O bei 50 °C gelöst wird.

8 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/n$. Es liegt das Isomer vor, in dem der Oxolanring des Diolato-Liganden *anti* zum Nitrosyl-Rest steht. Die intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen O1 und N2 begünstigt anscheinend die Bildung dieses Isomers. Es ist somit wahrscheinlich, dass die intensiveren Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum mit der höheren Tieffeldverschiebung zu diesem Isomer gehören.

Der Diolato-Ligand bindet – wie erwartet – über die deprotonierten O2- und O3-Atome chelatartig an das Ru^{II} -Zentralatom. Da der Komplex eine nichtkristallographische C_s -Symmetrieachse aufweist, ist es verwunderlich, dass sich die Ru–O2- und Ru–O3-Abstände mit 1.955 und 2.004 Å um 4.9 pm unterscheiden. Es lagern jeweils zwei Kationen durch zwei intramolekulare Wasserstoffbrückenbindungen über N1–H··O3 zu einem Dimer zusammen. O2 hingegen fungiert nicht als Wasserstoffakzeptor. Durch die Koordination an das Metall entsteht am Diolat ein Torsionswinkel O2–C2–C3–O3 von $7.1(7)^\circ$. Nach der Konformationsanalyse nach *Cremer* und *Pople*^[36] entsteht beim Oxolan-Ring durch die Anlagerung an Ruthenium der E_{O1} -Zustand mit O1 als nach unten weggeklappter Ecke, bedingt durch die intramolekulare Wasserstoffbrücke zwischen O1 und N2 ($\varphi = 186.8(8)^\circ$ und $Q = 0.431(6) \text{ \AA}$).

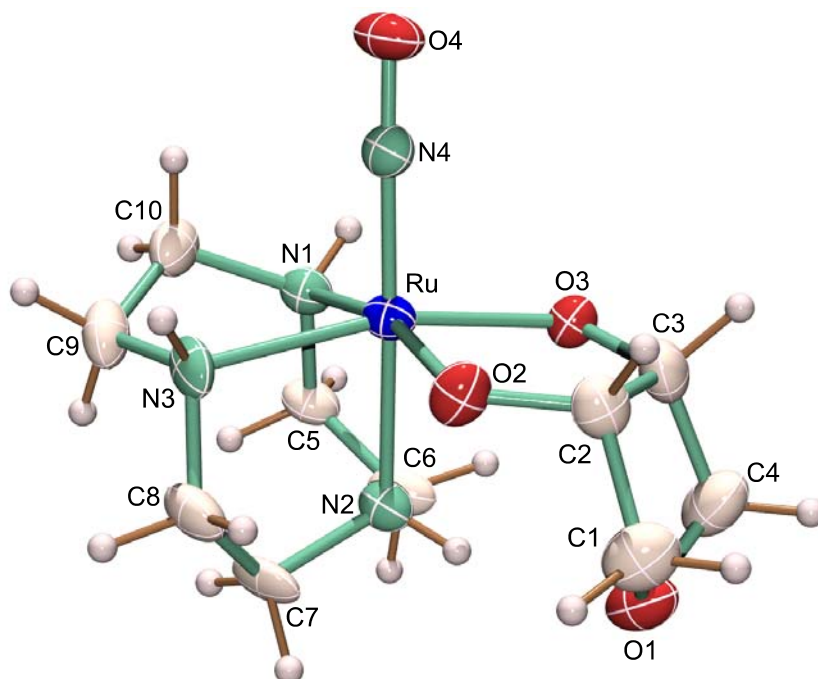


Abbildung 2.7: ORTEP-Darstellung des Kations $[(\text{tacn})(\text{NO})\text{Ru}(\text{AnErytH}_2)]^+$ in Kristallen von **8**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände/Å: Ru–N1 2.122(4), Ru–N2 2.117(4), Ru–N3 2.121(4), Ru–N4 1.735(4), Ru–O2 1.955(3), Ru–O3 2.004(3), N4–O4 1.152(5); Winkel/°: O2–Ru–O3 85.32(14), O2–Ru–N1 164.90(15), O2–Ru–N2 86.28(16), O2–Ru–N3 91.95(16), O3–Ru–N1 97.67(14), O3–Ru–N2 83.88(14), O3–Ru–N3 164.53(14), N4–Ru–O2 100.84(18), N4–Ru–O3 95.59(16), N2–Ru–N1 79.36(16), N3–Ru–N1 81.21(16), N2–Ru–N3 80.74(15).

2.2.2 Umsetzung von $[(\text{tacn})(\text{cis-Cl}_2)(\text{NO})\text{Ru}]\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**7**) mit *trans*-(1*R*,2*R*)-Cyclohexandiol und Röntgenstrukturanalyse von $[(\text{tacn})(\text{NO})\text{Ru}\{(1*R*,2*R*)\text{-ChxdH-}_2\}]\text{BPh}_4$ (**9**)

Als Modellverbindung für die Pyranoseform von Zuckern wird in diesem Kapitel die Umsetzung von **7** mit *trans*-(1*R*,2*R*)-Cyclohexandiol und im Folgenden mit *cis*-(1,2)-Cyclohexandiol untersucht. Dazu wird auch hier eine wässrig-basische Lösung mit pH 13 für 2 h bei 80 °C erhitzt. Bei Einsatz der doppelten Menge des Diols ist die Umsetzung nach dieser Zeit nahezu quantitativ. Man sieht im ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nur noch geringe Intensitäten für die C-Atome des tacn-Liganden des Edukts. Aufgrund der C_3 -Symmetrie des Edukts **7** weist das Spektrum für den tacn-Liganden nur drei Signale auf. Da *trans*-(1*R*,2*R*)-Cyclohexandiol selbst nicht C_3 -symmetrisch ist, verschwinden diese drei Eduktsignale zugunsten von sechs neuen Signalen für tacn in $[(\text{tacn})(\text{NO})\text{Ru}\{(1*R*,2*R*)\text{-ChxdH-}_2\}]\text{BPh}_4$ (**9**) (Abbildung 2.8).

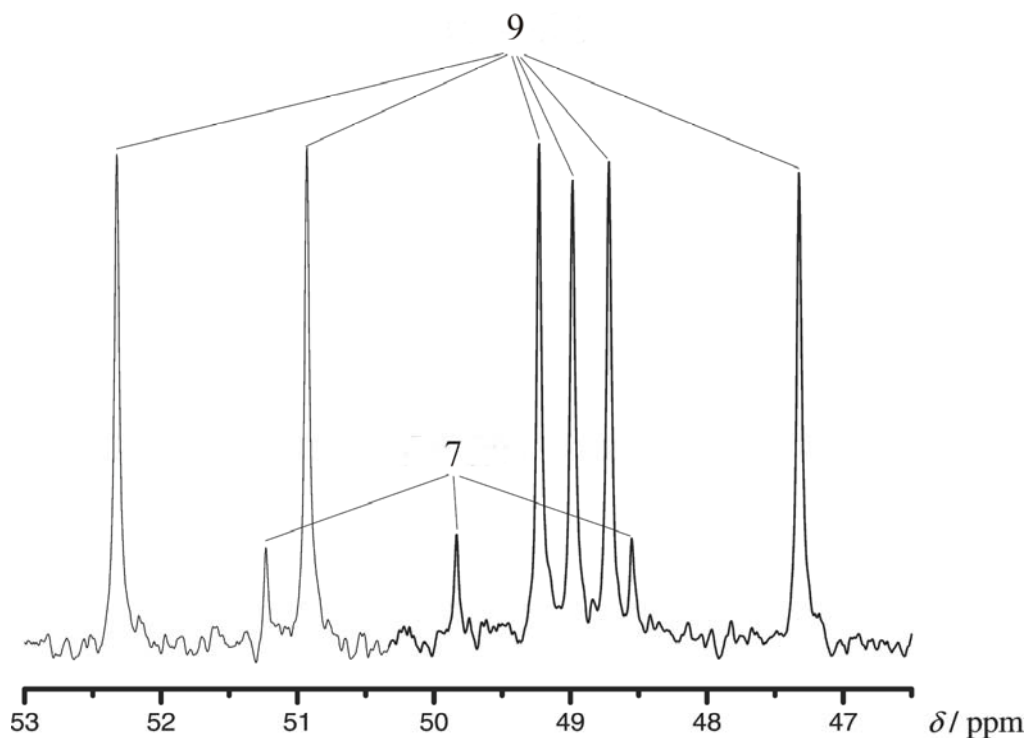


Abbildung 2.8: ^{13}C -NMR-Spektrum im Signalbereich des tacn-Liganden einer wässrig-basischen Lösung (pH 13) von **7** mit *trans*-(1*R*,2*R*)-Cyclohexandiol nach zwei Stunden bei 80 °C.

Durch die C_2 -Symmetrieachse des freien Diols können durch Komplexbildung keine Diastereomere entstehen. Jedoch spalten die im freien Diol ansonsten paarweise äquivalenten C-Atome durch die im Komplex fehlende C_2 -Drehachse in einzelne Signale auf. Die Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum von **9** sind in Tabelle 2.2 aufgelistet.

Tabelle 2.2: Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ/ppm) von *trans*-(1*R*,2*R*)-Cyclohexandiol in einer wässrig-basischen NaOH-Lösung von **7** bei pH 12.5. Dazu sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta/\text{ppm}$) im Vergleich zu unkomplexiertem *trans*-(1*R*,2*R*)-Cyclohexandiol angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von C-Atomen, die an koordinierende O-Atome binden und somit einen CIS anzeigen, sind **halbfett** dargestellt.

		C1/C2	C6/C3	C5/C4	6 C's des tacn
9	δ/ppm	88.4/83.9	33.2/32.7	23.7/23.4	52.3/50.9/49.2/48.9/48.8/47.3
	$\Delta\delta/\text{ppm}$	14.1/9.6	1.2/0.6	0.5/0.1	
7 mit freiem Cyclohexandiol	δ/ppm	74.3	32.0	23.2	51.2/49.8/48.5

Rote Prismen entstehen durch die gleiche Methode wie bei **8**. **9** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P 1$. In der Elementarzelle befinden sich zwei Formeleinheiten. Abstände und Bindungswinkel weichen nicht stark von denen in **8** ab. Die zwei symmetrisch unabhängigen Kationen der asymmetrischen Einheit lagern über zwei Wasserstoffbrückenbindungen (N31–H···O22 und N12–H···O11) zu einem Dimer zusammen. Das heisst auch hier fungiert nur jeweils ein Sauerstoff des Diols als Wasserstoffakzeptor. Die Bindungen Ru1–O11 und Ru2–O22 sind um 2.2 bzw. 6.9 Å länger als bei Ru1–O12 und Ru2–O21.

Der Sechsring des Kohlenhydrats hat nach *Cremer* und *Pople*^[36] mit $\theta = 174$ (1)° Sesselkonfiguration.

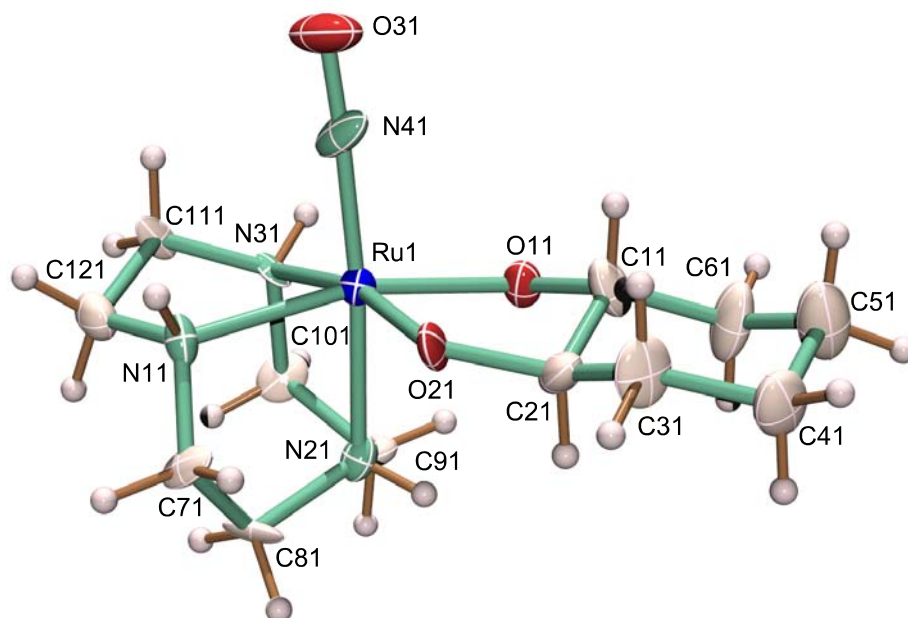


Abbildung 2.9: ORTEP-Darstellung des Kations $[(\text{tacn})(\text{NO})\text{Ru}\{(1R,2R)\text{-ChxdH}_2\}]^+$ in Kristallen von **9**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände/Å: (Kation 1): Ru1–N11 2.117(8), Ru1–N21 2.094(7), Ru1–N31 2.171(7), Ru1–N41 1.722(7), Ru1–O11 1.998(7), Ru1–O21 1.976(6), N41–O31 1.152(8); (Kation 2): Ru2–N12 2.108(8), Ru2–N22 2.120(7), Ru2–N32 2.112(8), Ru2–N42 1.739(7), Ru2–O12 1.985(6), Ru2–O22 2.054(7), N42–O32 1.183(9); Winkel/°: (Kation 1): O21–Ru1–O11 84.4(3), (Kation 2): O22–Ru2–O12 83.8(3).

2.2.3 Umsetzung von $[(\text{tacn})(\text{cis-Cl}_2)(\text{NO})\text{Ru}]\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**7**) mit *cis*-(1,2)-Cyclohexandiol und Röntgenstrukturanalyse von $[(\text{tacn})(\text{NO})\text{Ru}\{\text{cis-}(1,2)\text{-ChxdH-}_2\}]\text{BPh}_4$ (**10**)

Bei gleichen Reaktionsbedingungen wie mit *trans*-(1*R*,2*R*)-Cyclohexandiol reagiert *cis*-(1,2)-Cyclohexandiol nur in sehr geringem Umfang mit **7**. Die Signalintensitäten der koordinationsbedingt tieffeldverschobenen Produktsignale bei einem ^{13}C -NMR-Spektrum aus der Reaktionslösung sind sehr gering. Auch eine Steigerung der Reaktionszeit und der Temperatur auf 100 °C erhöhen den Umsatz nicht. Jedoch kann bei Erhöhung des Diol:7-Verhältnisses auf 10:1 und 5 h Erhitzen auf 80 °C ein aussagekräftiges ^{13}C -NMR-Spektrum erhalten werden (Abbildung 2.10).

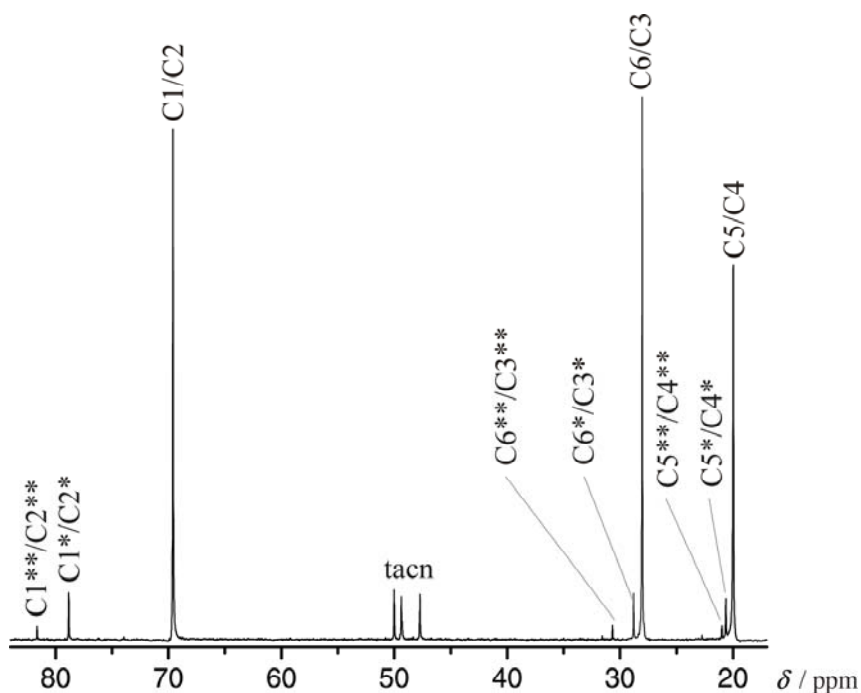


Abbildung 2.10: ^{13}C -NMR-Spektrum von *cis*-(1,2)-Cyclohexandiol mit **7** (10:1) nach 5 h bei 80 °C in einer wässrig-basischen Lösung (pH 13.5). Tieffeldverschobene Kohlenstoffatome sind mit Stern gekennzeichnet. Die gleiche Anzahl der Sterne gibt an, welche Kohlenstoffatome zu einem Molekül gehören.

Man erhält zwei Isomere im Verhältnis 4:1, die im zeitlichen Mittel beide C_s -symmetrisch sind und deshalb nur jeweils drei Signale für die Kohlenstoff-Atome des Sechsrings ergeben. Einmal steht der Sechsring *syn*, einmal *anti* zum Nitrosyl-Liganden. Der CIS des tacn kann in Tabelle 2.3 nicht angegeben werden, da die Signale des Edukts **7** völlig zugunsten der sich bildenden Produkte verschwinden. Somit ist auch diese Reaktion unter den genannten Bedingungen bezüglich des Edukts **7** fast quantitativ.

Tabelle 2.3: Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ/ppm) von *cis*-(1,2)-Cyclohexandiol in einer wässrig-basischen NaOH-Lösung von **7** bei pH 13.5. Dazu sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta/\text{ppm}$) im Vergleich zu unkomplexiertem *cis*-(1,2)-Cyclohexandiol angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von C-Atomen, die an koordinierende O-Atome binden und somit einen CIS anzeigen, sind **halbfett** dargestellt.

		C1/C2	C6/C3	C5/C4	je 3x 2C's für tacn
Hauptisomer	δ/ppm	78.9	29.0	20.8	50.2/49.6/47.9
	$\Delta\delta/\text{ppm}$	9.1	0.8	0.7	
Nebenisomer	δ/ppm	81.8	30.8	21.1	50.2/49.5/47.9
	$\Delta\delta/\text{ppm}$	12.0	2.6	1.0	
freies <i>cis</i> -Cyclohexandiol	δ/ppm	69.8	28.2	20.1	

Mit der für **8** und **9** genannten Methode erhält man innerhalb von zwei Wochen braune Kristalle, die die Zusammensetzung $[(\text{NO})\text{Ru}(\text{tacn})\{\textit{cis}\text{-}(1,2)\text{-ChxdH}_2\}]\text{BPh}_4$ (**10**) (Abbildung 2.11) besitzen.

10 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Auch diese Verbindung enthält keine Kristallwassermoleküle. Jedoch existiert auch hier eine intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen zwei symmetrieeerzeugten Kationen über jeweils $\text{N3}\cdots\text{H}\cdots\text{O2}$. Der Abstand von Ruthenium zum am Sechsring axial stehenden Sauerstoff (O1) ist um 4.3 pm kürzer als der zu O2. Der Torsionswinkel O1-C1-C2-O2 beträgt $-46.3(5)^\circ$.

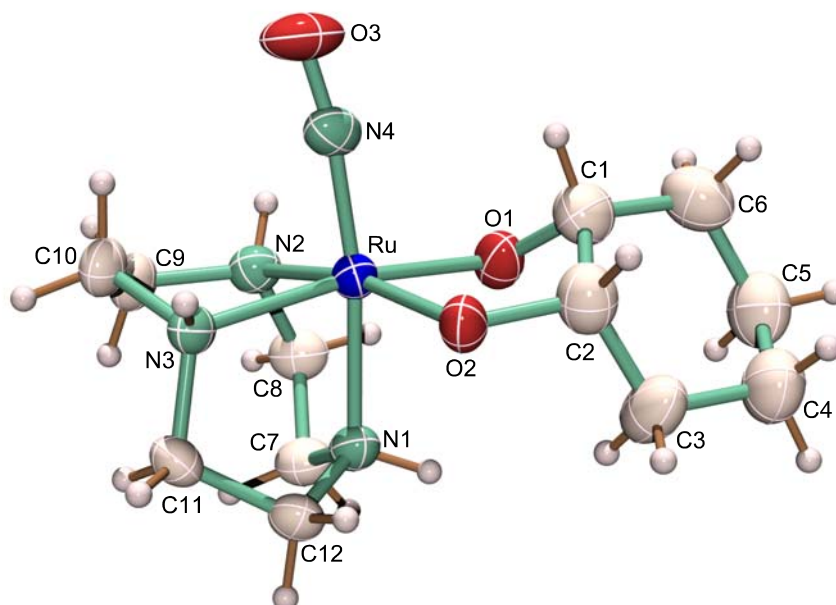


Abbildung 2.11: ORTEP-Darstellung des Kations $[(\text{tacn})(\text{NO})\text{Ru}\{\textit{cis}\text{-}(1,2)\text{-ChxdH}_2\}]^+$ in Kristallen von **10**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände/Å: Ru-N1 2.102(3), Ru-N2 2.114(4), Ru-N3 2.125(3), Ru-N4 1.744(4), Ru-O1 1.978(3), Ru-O2 2.021(3), O3-N4 1.166(5); Winkel/°: O1-Ru-O2 82.68(12), O1-Ru-N1 88.72(14), O1-Ru-N2 96.19(14), O1-Ru-N3 168.82(13), O2-Ru-N1 86.44(13), O2-Ru-N2 166.97(13), O2-Ru-N3 97.18(12), N4-Ru-O1 99.38(16), N4-Ru-O2 97.20(14).

2.2.4 Umsetzung von $[(\text{tacn})(\text{cis-Cl}_2)(\text{NO})\text{Ru}]\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**7**) mit Ethylenglykol und *cis*-(1,2)-Cyclopentandiol

Bei der Reaktion von **7** mit Ethylenglykol im Verhältnis 1:2 wird in wässrig-basischer NaOH-Lösung bei pH 13 nach 4 h bei 80 °C ein guter Umsatz erzielt. Das CIS-verschobene Produkt-Signal im ^{13}C -NMR-Spektrum besitzt etwa 3/4 der Intensität des Signals des freien Diols. Bei einem zehnfachen Überschuss und leichter pH-Wert-Erhöhung auf 13.5 kann die Reaktion jedoch durch 6 h Refluxieren nahezu vervollständigt werden.

Das Entstehen von genau *einem* CIS-verschobenem Signal spricht für eine chelatisierende Koordination des Diols unter Substitution der Chloro-Liganden am Metall.

Tabelle 2.4 zeigt den koordinationsbedingten Tieffeldshift im ^{13}C -NMR-Spektrum der entstandenen Verbindung im Vergleich zum freien Diol.

Tabelle 2.4: Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ/ppm) von Ethylenglykol in einer wässrig-basischen NaOH-Lösung von **7** bei pH 13. Dazu sind die jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta/\text{ppm}$) im Vergleich zu unkomplexiertem Ethylenglykol angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von C-Atomen, die an koordinierende O-Atome binden und somit einen CIS anzeigen, sind **halbfett** dargestellt.

		C1/C2	3x 2 C's (tacn)
7 + Ethylenglykol	δ/ppm	72.2	50.5/49.8/48.1
	$\Delta\delta/\text{ppm}$	10.2	-0.6/0.1/-0.3
freies Ethylenglykol	δ/ppm	62.0	51.1/49.7/48.4

Bei äquivalenten Bedingungen entstehen bei der Umsetzung von *cis*-(1,2)-Cyclopentandiol – wie bei Anhydroerythritol – ein *syn*- und ein *anti*-Isomer bezüglich des Nitrosyl-Liganden. Die Umsatzrate ist jedoch nur etwa halb so groß. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt für diese beiden Isomere zwei Signalsätze im Intensitätsverhältnis 2:1. Die weiter tieffeldverschobenen Signale sind wie bei Anhydroerythrit (vgl. Abbildung 2.6) die Signale mit der stärkeren Intensität.

Tabelle 2.5: Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ/ppm) von *cis*-(1,2)-Cyclopentandiol in einer wässrig-basischen NaOH-Lösung von **7** bei pH 13. Dazu sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta/\text{ppm}$) im Vergleich zu unkomplexiertem *cis*-(1,2)-Cyclopentandiol angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von C-Atomen, die an koordinierende O-Atome binden und somit einen CIS anzeigen, sind **halbfett** dargestellt.

		C1/C2	C3/C5	C4
Hauptisomer	δ/ppm	88.9	33.1	22.1
	$\Delta\delta/\text{ppm}$	15.7	4.4	4.2
Nebenisomer	δ/ppm	85.9	31.0	20.2
	$\Delta\delta/\text{ppm}$	12.7	2.3	2.3
freies <i>cis</i> -(1,2)-Cyclopentandiol	δ/ppm	73.2	28.7	17.9

Mit einer intramolekularen Wasserstoffbrücke kann dieses Erscheinungsbild nicht erklärt werden, da durch den fehlenden Oxolan-Sauerstoff im *cis*-(1,2)-Cyclopentandiol kein Akzeptor zur Verfügung steht. Tabelle 2.5 zeigt die Signalsätze für die beiden Diastereomere. Mit BPh_4^- als Gegenion können rote Prismen kristallisiert werden, die jedoch wegen zu großer Fehlordnung des Cyclopentan-Fünfringes keine zufriedenstellende Röntgenstrukturanalyse zuließen.

2.3 Umsetzungen von $[(mer\text{-dien})(trans\text{-Cl}_2)(NO)Ru]PF_6$ (**5b**) mit Methylpyranosiden

In einer früheren Arbeit^[16] wird bereits die Synthese der Verbindungen $[(mer\text{-dien})(NO)Ru(\text{AnErytH}_2)]\text{BPh}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**1**), $[(mer\text{-dien})(NO)Ru\{(1R,2R)\text{-ChxdH}_2\}]\text{BPh}_4$ (**2**), $[(mer\text{-dien})(NO)Ru(\text{EthdH}_2)]\text{BPh}_4$ (**3**) und $[(mer\text{-dien})(NO)Ru(\text{Me-}\beta\text{-D-Ribf2,3H}_2)]\text{BPh}_4 \cdot 5.5 \text{H}_2\text{O}$ (**4**) ausgehend von $[(mer\text{-dien})(trans\text{-Cl}_2)(NO)Ru]PF_6$ (**5b**) beschrieben. Bei der Reaktion von **5b** mit Me- β -D-ribofuranosid entstehen hier zwei Isomere (Abbildung 2.12). Einmal ist O2 der *trans*-Sauerstoff zu NO, das andere Mal befindet sich O3 in dieser Position.

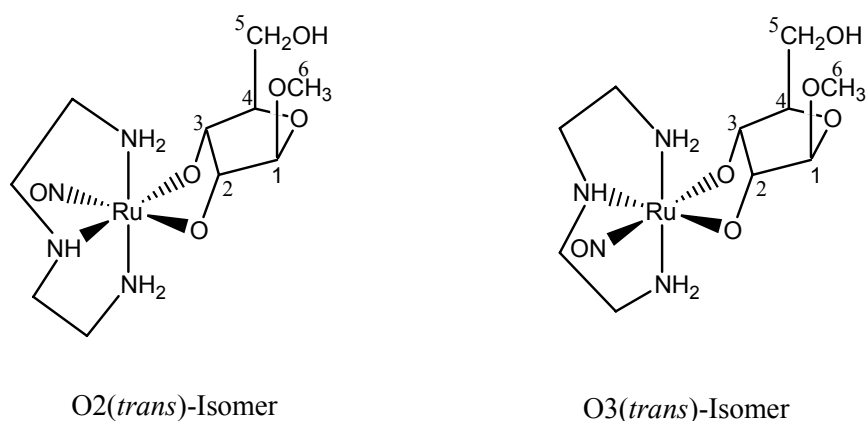


Abbildung 2.12: Zwei Isomere, die sich bei der Reaktion von **5b** mit Me- β -D-ribofuranosid bilden. Einmal steht der Nitrosyl-Ligand *trans* zu dem Sauerstoff an C2, das andere Mal *trans* zu dem Sauerstoff an C3.

Da hier nicht ausschliesslich eines der beiden Isomere entsteht, ist auch bei der Reaktion von **5b** mit Methylpyranosiden zu erwarten, dass sich alle möglichen Isomere ausbilden. Abbildung 2.13 zeigt beispielhaft für Methylpyranoside die möglichen Koordinationen von Methyl- α -D-glucopyranosid an **5b**. Da Methylpyranoside an O1 keine OH-Funktion besitzen, kann Koordination am Metall unter Bildung eines Chelat-Fünfring-Komplex nur über O2/O3

oder O3/O4 stattfinden. Hier kann sowohl O2 (**I**) oder O3 (**II**) als auch O3 (**III**) oder O4 (**IV**) *trans* zum Nitrosyl-Liganden stehen, so dass die Bildung von insgesamt vier Isomeren **I–IV** möglich ist (s.h. Abbildung 2.13).

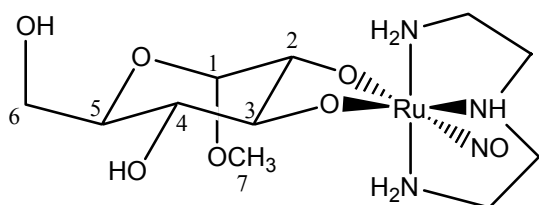
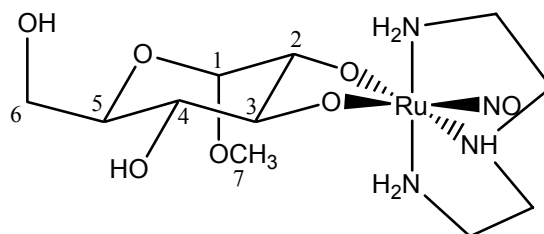
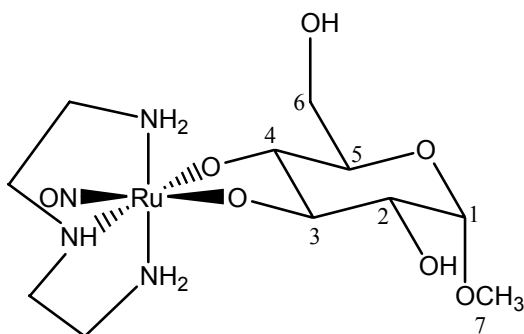
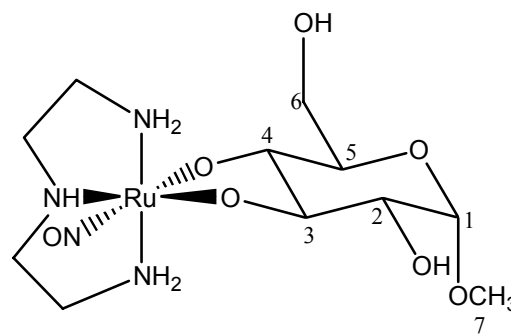
O2(*trans*)/O3(*cis*)-Isomer (**I**)O2(*cis*)/O3(*trans*)-Isomer (**II**)O3(*trans*)/O4(*cis*)-Isomer (**III**)O3(*cis*)/O4(*trans*)-Isomer (**IV**)

Abbildung 2.13: Vier denkbare Isomere (**I–IV**) bei der Reaktion von **5b** mit Methylpyranosiden (hier exemplarisch Methyl- α -D-glucopyranosid).

Wie in den folgenden Kapiteln gezeigt wird, kann die Umsetzung von **5b** mit Methylpyranosiden innerhalb von zwei Stunden schon bei Raumtemperatur erfolgen, sofern die Basenkonzentration (NaOH) mindestens 0.5 molar ist. Die Methylpyranoside und **5b** werden im Verhältnis 1:1 eingesetzt. Die Reaktionslösungen werden ^{13}C -NMR-spektroskopisch auf die Anzahl der gebildeten Isomere geprüft. Als Feststoff kann man durch Zugabe von Natriumtetraphenylborat rosafarbene Pulver erhalten, die massenspektrometrisch als die gewünschten Verbindungen identifiziert werden können.

Da angenommen wird, dass die Komplexierung über die Positionen 2,3 oder 3,4 der Hydroxygruppen stattfindet, teilt man die Zuckerderivate in Gruppen bezüglich der Konformation der OH-Gruppen ein. Abbildung 2.14 zeigt die eingesetzten Pyranoside.

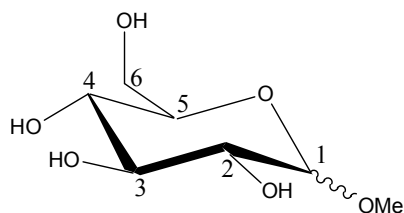
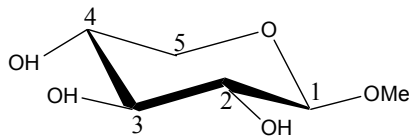
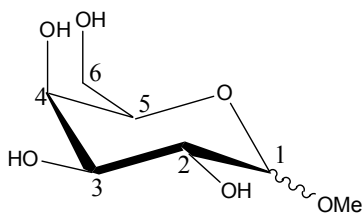
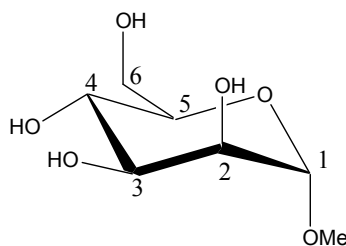
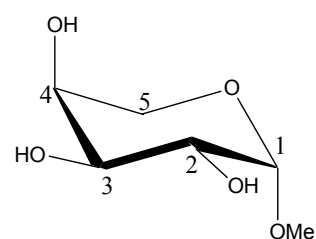
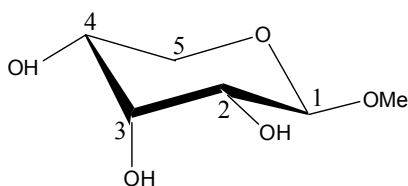
Methyl- α/β -D-glucopyranosidMethyl- β -D-xylopyranosidMethyl- α/β -D-galactopyranosidMethyl- α -D-mannopyranosidMethyl- β -L-arabinopyranosidMethyl- β -D-ribofuranosid

Abbildung 2.14: Untersuchte Methylpyranoside. In der ersten Reihe stehen die Zucker mit *trans/trans*-ständigen, in der zweiten Reihe die mit *trans/cis*- und *cis/trans*-ständigen und in der dritten Reihe die mit *cis/cis*-ständigen Hydroxygruppen in 2,3- und 3,4-Position.

2.3.1 Reaktion von [(*mer*-dien)(*trans*-Cl₂)(NO)Ru]PF₆ (5b) mit Methylpyranosiden mit *trans/trans*-ständigen Hydroxygruppen in 2,3- und 3,4-Position

Bei der Untersuchung des Komplexierungsverhaltens von Methyl- α/β -D-glucopyranosid und Methyl- β -D-xylopyranosid stellt man fest, dass sich je vier Isomere bilden. So wird eine Bindung über die 2,3- und über die 3,4-Position vermutet, wie in Abbildung 2.13 gezeigt ist. In diesen Verbindungen stehen die OH-Gruppen im Zucker jeweils *trans* zueinander. Im ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung kann ein typischer CIS der Kohlenstoff-Atome beobachtet werden. Die Signale der vier Isomere können nicht vollständig zugeordnet werden, da die chemischen Verschiebungen teilweise unter 1 ppm liegen und die Isomere zu gleichen Anteilen gebildet werden. So sieht man im ¹³C-NMR-Spektrum mit Methyl- β -D-

glucopyranosid im Bereich von C2–C5 20 Signale, die sich aus vier Edukt-Signalen mit (70.5 (C4), 73.7 (C2), 76.5 (C3) und 77.0 (C5)) und aus je vier Sätzen (für die vier Isomere) á vier Produkt-Signalen zusammensetzen. In Abbildung 2.15 mit Stern gekennzeichnete Kohlenstoffatome gehören zu den komplexgebundenen Pyranosiden. Für alle vier Kohlenstoffatome (C2 bis C5) existieren jeweils vier Kohlenstoff-Signale, die durch den CIS entstehen. In allen vier denkbaren Isomeren ist die Hydroxygruppe an C3 an der Koordination beteiligt. Dies ergibt für C3 vier CIS-bedingte Signale, die ca. zwischen acht und 12 ppm verschoben sind. Die Hydroxygruppen an C2 und C4 sind jedoch nur bei zwei Isomeren an der Koordination beteiligt. Dies führt zu je zwei tieffeldverschobenen Signalen um ca. 10 ppm. In den anderen beiden Isomeren sind C2 und C4 in β -Stellung zum koordinierenden Sauerstoff, was zu einer geringeren Tieffeldverschiebung von 1.5 ppm führt und jeweils zwei Signale erzeugt. Für C5, das bei je zwei Isomeren in β - und in γ -Stellung zum nächsten koordinierenden Sauerstoff steht, sind vier nur gering verschobene Signale zu erwarten. All dies zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum in Abbildung 2.15. Die geringen Intensitäten des freien Pyranosids zeigen einen guten Umsatz für Zucker in Pyranoseform mit zueinander *trans*-ständigen Diolfunktionen.

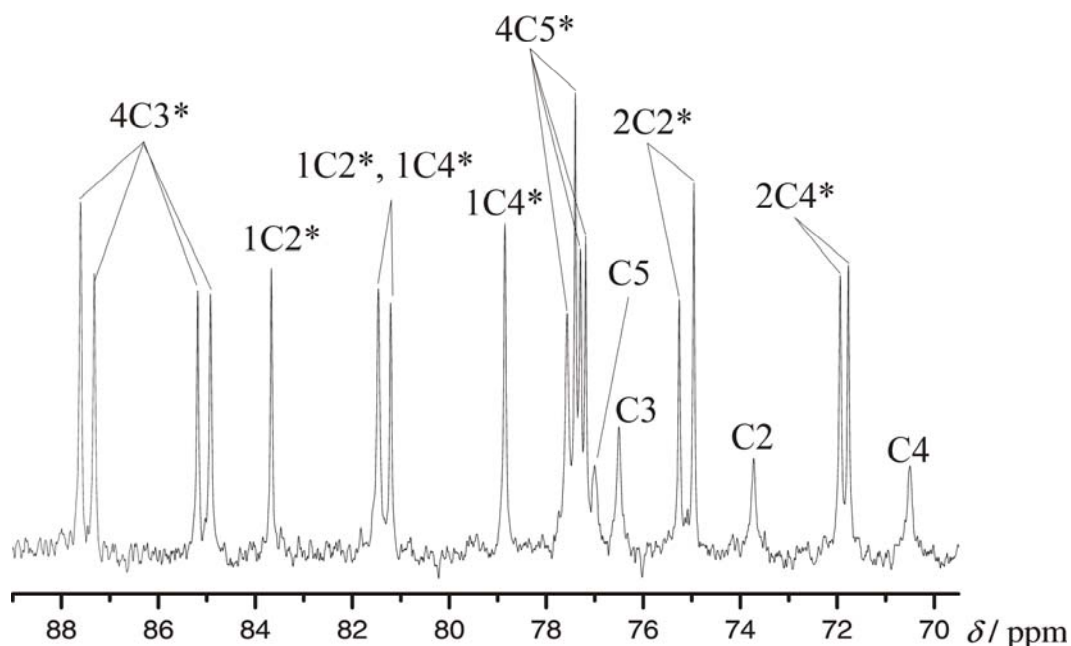


Abbildung 2.15: ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **5b** mit Methyl- β -D-glucopyranosid (1:1) in wässrig-basischem Milieu. Tieffeldverschobene Kohlenstoffatome sind mit Stern gekennzeichnet.

Mit Methyl- α -D-glycopyranosid und Methyl- β -D-xylopyranosid, das sich von Methyl- β -D-glycopyranosid nur durch das Fehlen der CH_2OH -Gruppe an C5 unterscheidet, entstehen unter gleichen Bedingungen im ^{13}C -NMR-Spektrum ebenso 16 neue Signale für C2–C5. Auch hier bilden sich alle vier möglichen Isomere **I–IV** zu gleichen Teilen.

2.3.2 Reaktion von [(*mer*-dien)(*trans*-Cl₂)(NO)Ru]PF₆ (**5b**) mit Methylpyranosiden mit *trans/cis*- und *cis/trans*-ständigen Hydroxygruppen in 2,3- und 3,4-Position

Bei der Reaktion von **5b** mit den Kohlenhydraten Methyl- α -D-mannopyranosid, Methyl- α/β -D-galaktopyranosid und Methyl- β -L-arabinopyranosid sind im ¹³C-NMR-Spektrum das Auftreten von 12 neuen Signalen im Bereich von C2–C5 zu beobachten. Es bilden sich hier also nur drei der vier möglichen Isomere I–IV. Somit kann die OH-Gruppe an C2 oder C4 nur bei *einem* Isomer koordinativ beteiligt sein. Alle vier Kohlenhydrate haben eine axiale OH-Stellung an C2 oder C4. Aus den ¹³C-NMR-Spektren mit den vier Kohlenhydraten geht hervor, dass jeweils die axiale OH-Gruppe an der Bildung nur *eines* Isomeres beteiligt ist, denn für das jeweilige Kohlenstoff-Atom erscheint nur eine Resonanz, die im Bereich des CIS für α -ständige Kohlenstoff-Atome liegen. Exemplarisch ist ein Spektrum mit Methyl- α -D-mannopyranosid zu sehen (Abbildung 2.16): Insgesamt 16 Signale, die sich in vier Edukt-Signale (65.9, 69.0, 69.6, 70.9 ppm) und 12 Produkt-Signale aufteilen. Geht man davon aus, dass sich zwei Isomere über die zueinander *trans*-ständigen Hydroxygruppen an C3 und C4 bilden können, so ergibt sich daraus nur *ein* Isomer für die zueinander *cis*-ständigen Hydroxygruppen an C2 und C3. Mit dieser Annahme wäre C4 bei zwei Isomeren α -ständig zum koordinierenden Sauerstoff (CIS im Bereich von 10 ppm), und bei einem Isomer β -ständig (Verschiebung ca. 2 ppm). Im Spektrum ist auch nur genau ein Signal zwischen C2 und C4 vorhanden, das für ein C4* in Frage kommt. Das ¹³C-NMR-Spektrum in Abbildung 2.15 jedoch mit nur *trans*-ständigen Diolfunktionen besitzt hier zwei Signale.

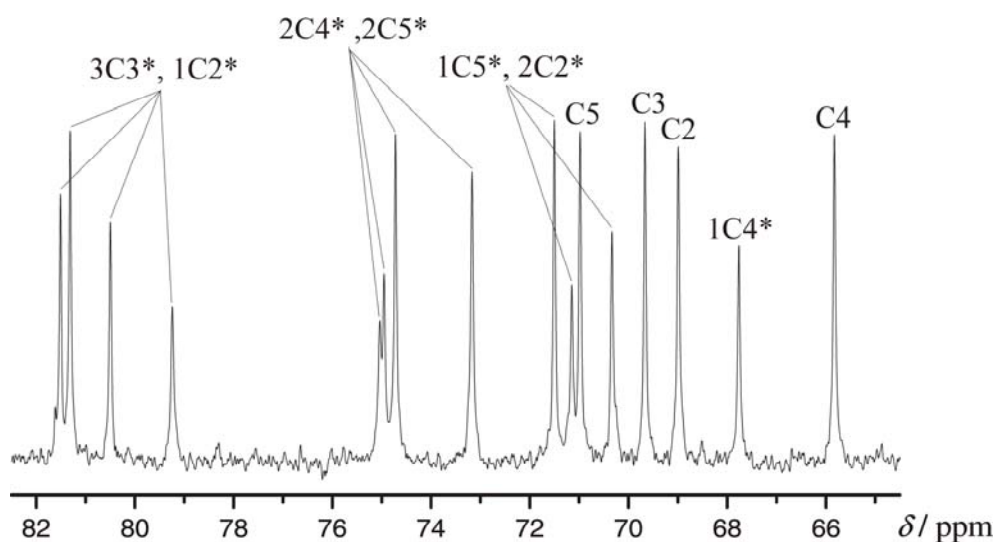


Abbildung 2.16: ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **5b** mit Methyl- α -D-mannopyranosid (1:1) in wässrig-basischem Milieu. Tieffeldverschobene Kohlenstoffatome sind mit Stern gekennzeichnet.

Werden die Spektren der Reaktion von **5b** mit Methyl- α/β -D-galaktopyranosid und Methyl- β -L-arabinopyranosid – mit der axialen OH-Gruppe an C2 – unter gleichen Gesichtspunkten ausgewertet, sieht man, dass hier O2 nur bei einem Isomer beteiligt ist.

2.3.3 Röntgenstrukturanalyse von $[(mer\text{-dien})(NO)Ru(Me\text{-}\beta\text{-D-ManpH}_2)]BPh_4 \cdot 2 H_2O$ (**11**)

Die Kristallstruktur von $[(mer\text{-dien})(NO)Ru(Me\text{-}\alpha\text{-D-Manp3,4H}_2)]BPh_4 \cdot 2 H_2O$ (**11**) (Abbildung 2.17) zeigt die bevorzugte Komplexbindung über die *trans*-ständigen Alkoxygruppen in 3,4-Position. Die Kristalle bilden sich, indem mit $NaBPh_4$ ein rosafarbenes Pulver ausgefällt und der Komplex in MeOH bei Raumtemperatur umkristallisiert wird.

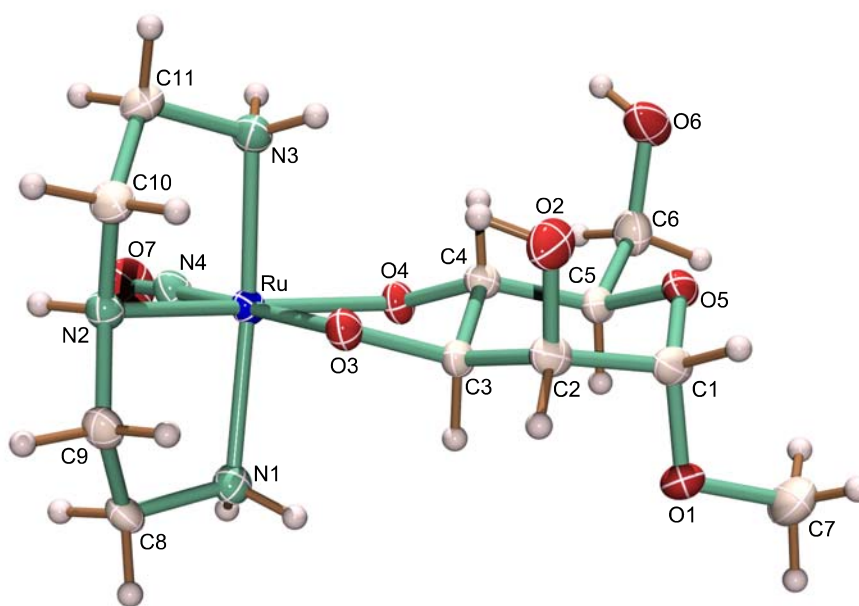


Abbildung 2.17: ORTEP-Darstellung des Kations $[(mer\text{-dien})(NO)Ru(Me\text{-}\beta\text{-D-ManpH}_2)]^+$ in Kristallen von **11**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände/Å: Ru-N1 2.130(2), Ru-N2 2.088(2), Ru-N3 2.104(2), Ru-N4 1.750(3), Ru-O3 1.971(2), Ru-O4 2.064(2), N4-O7 1.157(3); Winkel/°: O3-Ru-O4 83.09(7), O3-Ru-N1 82.88(9), O4-Ru-N1 97.37(8), O3-Ru-N2 85.57(11), O3-Ru-N3 85.24(11), O4-Ru-N2 168.51(10), O4-Ru-N3 93.68(8), N4-Ru-O3 178.23(14), N4-Ru-O4 95.48(10).

11 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1$. Zwei Formeleinheiten befinden sich in einer Elementarzelle. Die Wasserstoffatome an den Kristallwassermolekülen konnten nicht frei verfeinert werden, weshalb das Wasserstoffbrückenbindungssystem nicht bestimmt werden kann. Interessant ist, dass hier der Sauerstoff des Polyols, der *trans*-ständig zum Nitrosyl-Liganden ist, mit 1.97 Å um fast 9 pm kürzer ist als beim *cis*-ständigen. Diese

verkürzte Bindung zeigen auch die Verbindungen **1–4** für den Ru–O(*trans*)-Abstand. Der Torsionswinkel O3–C3–C4–O4 mit $-59.3(3)^\circ$ steht nahe dem Diederwinkel.

2.3.4 Reaktion von [(*mer*-dien)(*trans*-Cl₂)(NO)Ru]PF₆ (**5b**) mit Methylpyranosiden mit *cis/cis*-ständigen Hydroxygruppen in 2,3- und 3,4-Position

Bei der Reaktion von **5b** mit Methyl- β -D-ribopyranosid entstehen zwei der vier denkbaren Isomere bevorzugt. Dies veranschaulicht das ¹³C-NMR-Spektrum in Abbildung 2.18.

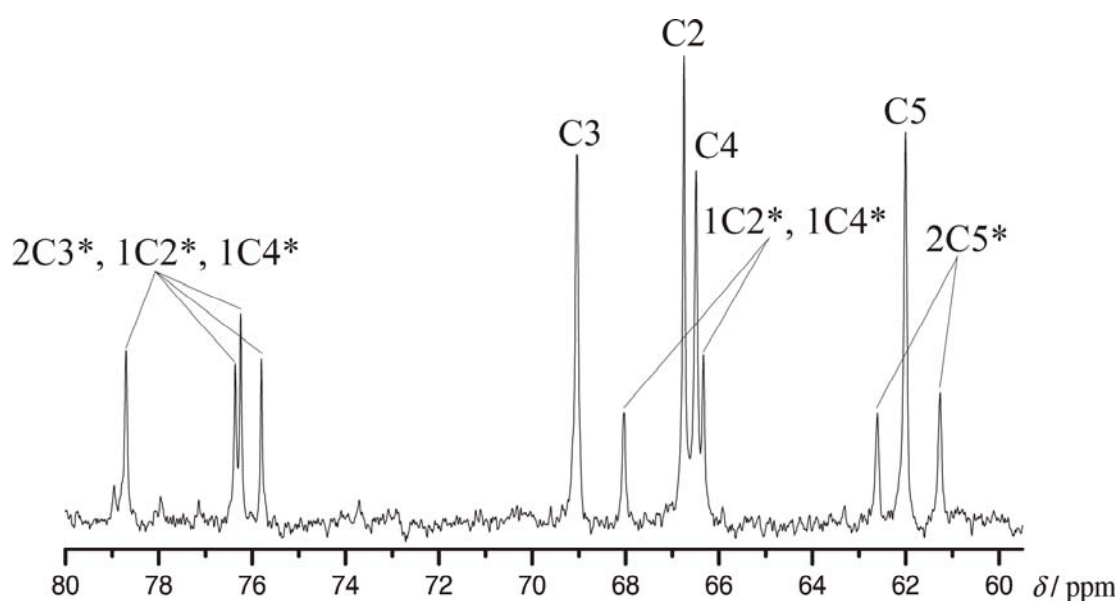


Abbildung 2.18: ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **5b** mit Methyl- α -D-ribopyranosid (1:1) in wässrig-basischem Milieu. Tieffeldverschobene Kohlenstoffatome sind mit Stern gekennzeichnet.

Es sind 12 Signale im Bereich von C2–C5 zu erkennen. Vier der Resonanzen stammen von freiem Methyl- β -D-ribopyranosid. Die im Verlauf der Reaktion entstehenden acht neuen Signale zeigen die Bildung von zwei verschiedenen Komplexisomeren an. Die Koordination von **5b** an Methyl- β -D-ribopyranosid, das nur zueinander *cis*-ständige Hydroxygruppen hat, erfolgt nur unter Bildung eines Isomeres über die 2,3-Hydroxy- und eines Isomeres über die 3,4-Hydroxy-Funktionen.

2.4 Umsetzungen von $[(\text{tacn})(\text{cis-Cl}_2)(\text{NO})\text{Ru}]\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**7**) mit Methylpyranosiden

Im Gegensatz zu **5b** besitzt **7** als dreizähligen Stickstoff-Liganden tacn statt dien. Tacn hat im Vergleich zu dien eine zusätzliche Ethylenbrücke zwischen N1 und N3, die eine meridionale Komplexierung unmöglich macht. So kann durch chelatisierende Substitution der zwei Chloratome mit einem Diol an **7** im Gegensatz zu **5b** der Nitrosyl-Ligand nur *cis* zu beiden Sauerstoffatomen stehen. Abbildung 2.19 zeigt die möglichen Isomere.

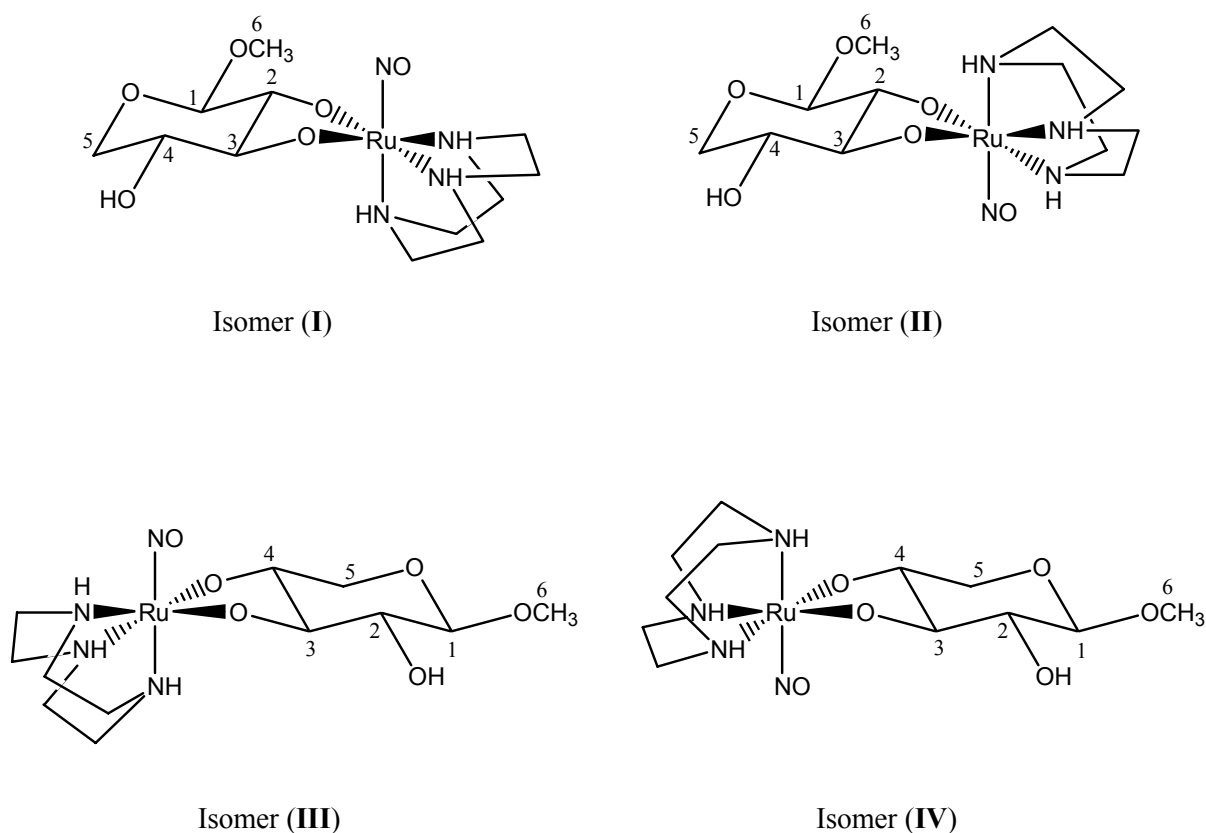


Abbildung 2.19: Vier denkbare Isomere (I–IV) bei der Reaktion von **7** mit Methylpyranosiden (hier exemplarisch Methyl- β -D-xylopyranosid).

Hier sollte verglichen werden, ob der *trans*-Einfluss des NO einen Einfluss auf die Bildung verschiedener Isomere mit Methylpyranosiden hat, da es seltsam erscheint, dass **5b** mit zueinander *cis*-ständigen 1,2-Diolfunktionen in Methylpyranosiden nur zu *einem* Isomer reagiert.

Hierzu wird **7** unter gleichen Bedingungen wie **5b** mit einigen der in Abbildung 2.14 gezeigten Methylpyranosiden umgesetzt. Man stellt jedoch fest, dass es hier nötig ist, das Kohlenhydrat in zweifachem Überschuss einzusetzen, da **7** weniger reaktiv ist als **5b**.

2.4.1 Reaktion von [(tacn)(cis-Cl₂)(NO)Ru]I · H₂O (**7**) mit Methylpyranosiden mit *trans/trans*-ständigen Hydroxygruppen in 2,3- und 3,4-Position

Wird Methyl- α/β -D-glucopyranosid und Methyl- β -D-xylopyranosid zu **7** im Verhältnis 2:1 eingesetzt, so reagiert etwa ein Drittel des Kohlenhydrats, so dass zwei Drittel des Komplexes koordiniert werden. Wie **5b** reagiert auch **7** mit diesen Zuckerderivaten zu jeweils vier Isomeren (I–IV). Zu sehen ist dies im ¹³C-NMR-Spektrum, in dem für C2, C3, C4 und C5 16 neue Signale entstehen. Die Zuordnung der Signale zueinander ist auch hier aufgrund der gleichen Signalintensitäten nicht möglich. Jedoch gelang es im Falle von Methyl- β -D-xylopyranosid nach Ausfällen der Isomere als Tetraphenylborat zwei verschiedene Kristallsorten aus einer wässrigen Methanollösung zu kristallisieren. Leider erfolgte die Kristallisation nicht fraktioniert, so dass durch Auflösen der Kristalle auch hier eine exakte Zuordnung der Signale zu den einzelnen Isomeren nicht möglich ist.

Abbildung 2.20 zeigt das ¹³C-NMR-Spektrum der Lösung von **7** mit Methyl- β -D-xylopyranosid im Bereich von C2 bis C5.

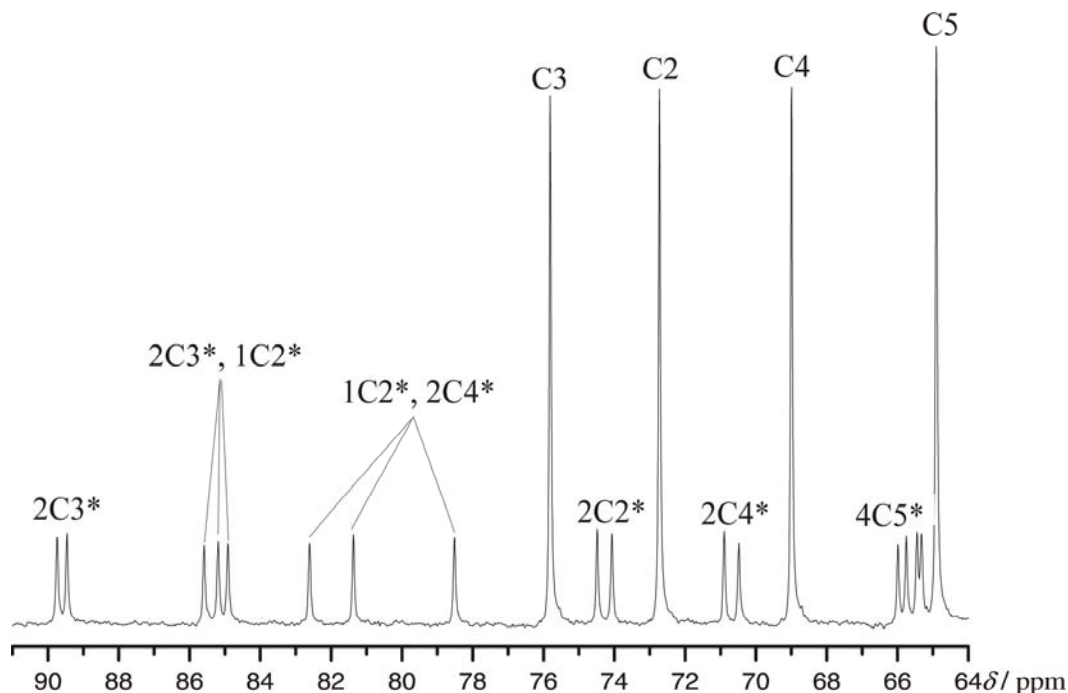


Abbildung 2.20: ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung von **7** mit Methyl- β -D-xylopyranosid (1:2) in wässrig-basischem Milieu. Tieffeldverschobene Kohlenstoffatome sind mit Stern gekennzeichnet.

Jedem Kohlenstoff sind vier tieffeldverschobene Kohlenstoff-Signale zugeordnet. Die Hydroxygruppen an C2 und C4 sind nur bei jeweils zwei Isomeren koordinativ beteiligt. Bei den beiden Isomeren mit C2 und C4 in β -Stellung zum koordinierenden O kommt es jeweils nur zu einer geringen Verschiebung, was die zwei Signale zwischen 70 und 71 ppm für C4*

und zwischen 74 und 75 ppm für C2* bestätigen. Die Verschiebung an C5 ist erwartungsgemäss gering.

Die ^{13}C -NMR-Spektren mit Methyl- α - und β -D-glucopyranosid lassen sich analog auswerten.

2.4.2 Röntgenstrukturanalysen von $[(\text{tacn})(\text{NO})\text{Ru}(\text{Me-}\beta\text{-D-XylpH}_2)]\text{BPh}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**12**) und $[(\text{tacn})(\text{NO})\text{Ru}(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp2,3H}_2)]\text{BPh}_4 \cdot 2 \text{MeOH}$ (**13**)

Die roten Kristallblöcke von $[(\text{tacn})(\text{NO})\text{Ru}(\text{Me-}\beta\text{-D-XylpH}_2)]\text{BPh}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**12**) kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1$ und beinhalten vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Es lassen sich zwei der vier bei der Synthese entstehenden Isomere ausmachen. Das Isomer **12a** (Abbildung 2.21) besitzt nach der Einteilung in Abbildung 2.19 die Form **I**. Nach *Cremer* und *Pople*^[36] ist der Xylosid-Ring mit $\theta = 7.0(10)^\circ$ recht nah an der $^4\text{C}_1$ -Sesselkonformation.

Der Torsionswinkel an der komplexierenden Dioleinheit O21-C21-C31-O31 beträgt $43.8(11)^\circ$ und weicht somit vom Diederwinkel um 16.2° ab.

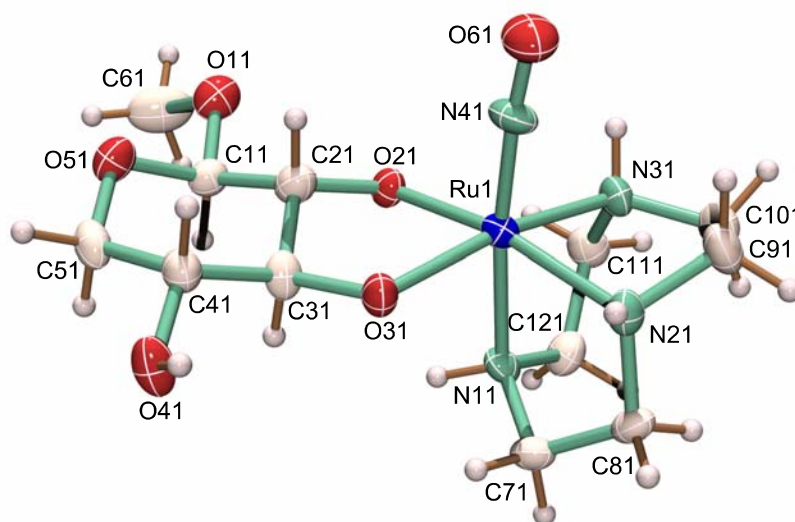


Abbildung 2.21: ORTEP-Darstellung des Kations $[(\text{tacn})(\text{NO})\text{Ru}(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp2,3H}_2)]^+$ **12a** in Kristallen von **12**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände/Å: Ru1-N11 2.114(7), Ru1-N21 2.104(8), Ru1-N31 2.081(7), Ru1-N41 1.735(9), Ru1-O21 2.013(6), Ru1-O31 2.010(6), N41-O61 1.152(10); Winkel/°: O31-Ru1-O21 83.8(2), O21-Ru1-N11 85.8(3), O21-Ru1-N21 166.0(3), O21-Ru1-N31 95.9(3), O31-Ru1-N11 88.0(3), O31-Ru1-N21 96.4(3), O31-Ru1-N31 168.7(3), N41-Ru1-O21 99.8(4), N41-Ru1-O31 95.6(3).

Beim zweiten Isomer (**12b**) (Abbildung 2.22) in dieser Struktur bindet der Xylosid-Ligand über die Sauerstoff-Atome an C32 und C42 und liegt nach obiger Definition in der Form **III** vor. Mit dem Torsionswinkel an O32-C32-C42-O42 von $-52.2(12)^\circ$ und $\theta = 8.3(13)^\circ$ liegt auch hier die Sesselkonformation $^4\text{C}_1$ vor.

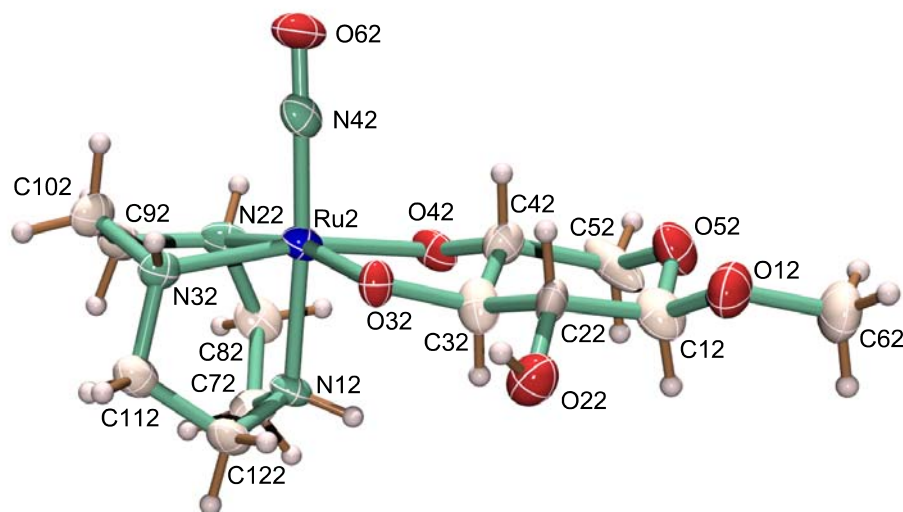


Abbildung 2.22: ORTEP-Darstellung des Kations $[(\text{tacn})(\text{NO})\text{Ru}(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp3,4H-}_2)]^+$ **12b** in Kristallen von **12**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände/Å: Ru2-N22 2.074(7), Ru2-N12 2.109(8), Ru2-N32 2.122(8), Ru2-N42 1.760(10), Ru2-O32 2.003(6), Ru2-O42 2.024(7), N42-O62 1.151(10); Winkel/°: O32-Ru2-O42 82.7(3), O32-Ru2-N22 85.5(3), O32-Ru2-N12 94.8(3), O32-Ru2-N32 166.2(3), N42-Ru2-O32 99.2(3), N42-Ru2-O42 95.9(4), O42-Ru2-N22 87.1(3), O42-Ru2-N12 167.5(3), O42-Ru2-N32 98.0(3).

Die Kristallstruktur des dritten Isomeres **13** ist in Abbildung 2.23 abgebildet. **13** kristallisiert als rote Plättchen in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1$. Hier bindet der Xylosid-Ligand ebenfalls wie bei Komplex **12a** über die Hydroxygruppen an C2 und C3, jedoch in der Form **II**.

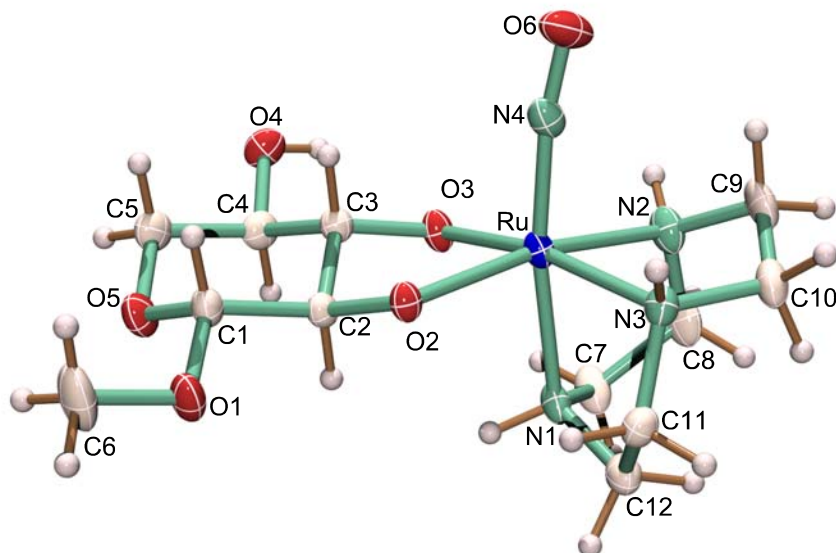


Abbildung 2.23: ORTEP-Darstellung des Kations $[(\text{tacn})(\text{NO})\text{Ru}(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp2,3H-}_2)]^+$ in Kristallen von **13**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 30% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände/Å: Ru-N1 2.112(4), Ru-N2 2.102(4), Ru-N3 2.115(4), Ru-N4 1.735(4), Ru-O2 2.039(3), Ru-O3 1.992(3), N4-O6 1.166(4); Winkel/°: O3-Ru-O2 83.68(12), O2-Ru-N1 87.62(12), O2-Ru-N2 168.09(14), O2-Ru-N3 97.62(14), N4-Ru-O2 99.55(15), O3-Ru-N1 86.63(14), O3-Ru-N2 94.57(15), O3-Ru-N3 166.59(13), N4-Ru-O3 99.71(15).

2.4.3 Reaktion von $[(\text{tacn})(\text{cis-Cl}_2)(\text{NO})\text{Ru}]\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7) mit Methylpyranosiden mit *trans/cis*- und *cis/trans*-ständigen Hydroxygruppen in 2,3- und 3,4-Position

Bei der Reaktion von 7 mit Methyl- α -D-mannopyranosid entstehen drei Isomere zu gleichen Anteilen. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt 12 zu tieferem Feld verschobene Signale für C2 bis C5 mit etwa gleicher Intensität und drei Signale mit etwa halber Intensität. Das fehlende vierte Signal des vierten Isomers ist vermutlich von einem anderen Signal überdeckt.

Die Reaktion mit Methyl- α -D-galaktopyranosid zeigt die Bildung von nur zwei bevorzugten Isomeren.

2.4.4 Reaktion von $[(\text{tacn})(\text{cis-Cl}_2)(\text{NO})\text{Ru}]\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (7) mit Methylpyranosiden mit *cis/cis*-ständigen Hydroxygruppen in 2,3- und 3,4-Position

Bei der Reaktion von 7 mit Methyl- β -D-ribopyranosid bilden sich zwei Isomere stark bevorzugt.

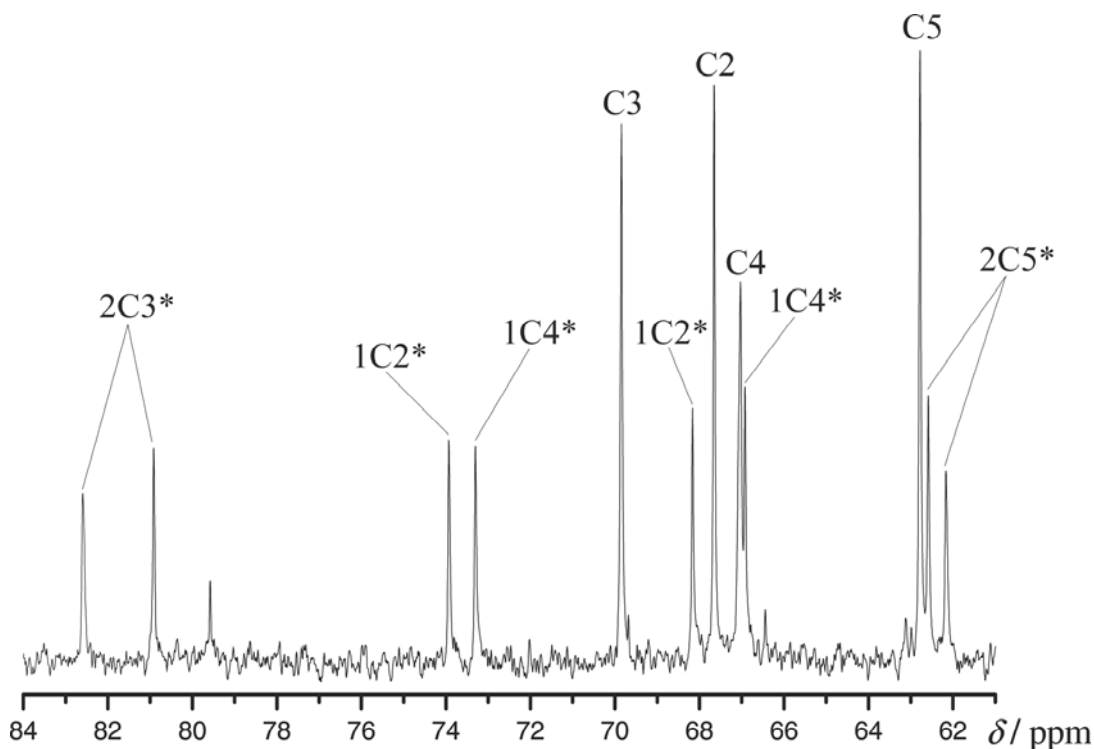


Abbildung 2.24: ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von 7 mit Methyl- β -D-ribopyranosid (1:2) in wässrig-basischem Milieu. Tieffeldverschobene Kohlenstoffatome sind mit Stern gekennzeichnet.

Die Signale des ^{13}C -NMR-Spektrums in Abbildung 2.24 lassen sich nicht eindeutig dem jeweiligen Isomer zuordnen. Interessant ist hier die Hochfeldverschiebung der Signale von

C5* und C4*, die auch schon bei der Reaktion von **5b** mit Methyl- β -D-ribosepyranosid in Abbildung 2.18 zu beobachten ist.

2.5 Reaktion von [(*mer*-dien)(*trans*-Cl₂)(NO)Ru]PF₆ (**5b**) mit Nukleosiden

Shepherd et al.^[37] beschreiben die Koordination von Uridin (Abbildung 2.25) an Ru^{II}(hedta) als η^2 -Koordination über die C5-C6 Bindung in neutraler wässriger Lösung. Ist jedoch an C5 das H durch ein Halogen substituiert, so beschreibt *Shepherd* die Koordination über N3 unter Deprotonierung des Imid-Stickstoffs als Konkurrenzreaktion.

Shepherd^[38] beschreibt auch die Reaktion von [Ru^{II}(edta)(H₂O)]²⁻ mit Guanosin-5'-monophosphat in wässriger Lösung bei leicht sauren Bedingungen. Er findet hier zwei Isomere. Die Koordination kann sowohl über das N3 als auch über das N7 des Puringerüsts (Abbildung 2.25) erfolgen.

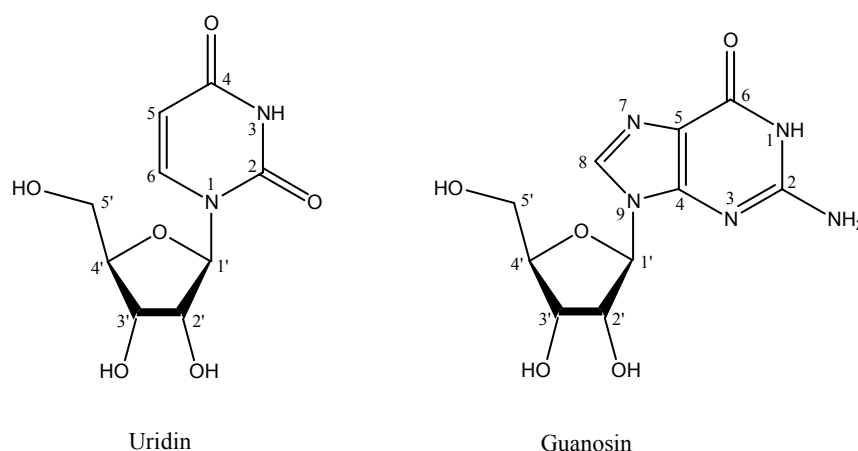


Abbildung 2.25: Die RNA-Bausteine Uridin und Guanosin

Bei dem Reaktionsversuch von **5b** mit Uridin, Guanosin und Cytidin wurde **5b** in möglichst wenig 0.1 M Natriumhydroxidlösung gelöst, mit je zwei Äquivalenten von Cytidin, Uridin und Guanosin versetzt und die Reaktion ¹³C-NMR-spektroskopisch verfolgt. Es wurden bei allen Versuchen Spektren nach bis zu 36 h bei RT, anschließend nach zehnmütigem Erhitzen in einem Mikrowellenofen bei 65 °C (200 Watt, Kühlung), dann nach weiteren zehn Minuten bei 100 °C (100 Watt, Kühlung) aufgenommen.

Bei den RNA-Bausteinen Uridin und Guanosin kommt es unter diesen Bedingungen zu keiner Koordination über die Ribose-Diol-Einheit. Selbst bei längerem Erhitzen in dem

Mikrowellenofen, aber auch bei konventionellem Refluxieren ist hier keine Änderung der Komplexierung zu sehen.

Bei der Umsetzung von **5b** mit Guanosin in wässrig alkalischer Lösung ist neben der von *Shepherd*^[38] beschriebenen Koordination über N3 und N7 in neutraler Lösung noch Koordination über das N1 denkbar, welches unter basischen Bedingungen leicht deprotoniert werden kann. Anhand des ¹³C-NMR-Spektrum kann jedoch keine Aussage darüber getroffen werden, über welche dieser drei Möglichkeiten das Metall koordiniert. Der CIS ist an C6, C8 und C5 mit ca. 1.5 ppm in Richtung tieferes Feld etwa gleich groß. Mit einem CIS von etwa 3.5 ppm ist das C2 am weitesten tieffeldverschoben. Der CIS an C4 ist vernachlässigbar gering.

Bei der Reaktion von **5b** mit Uridin sieht man im ¹³C-NMR-Spektrum in Abbildung 2.26 für das dien nur zwei Hauptsignale.

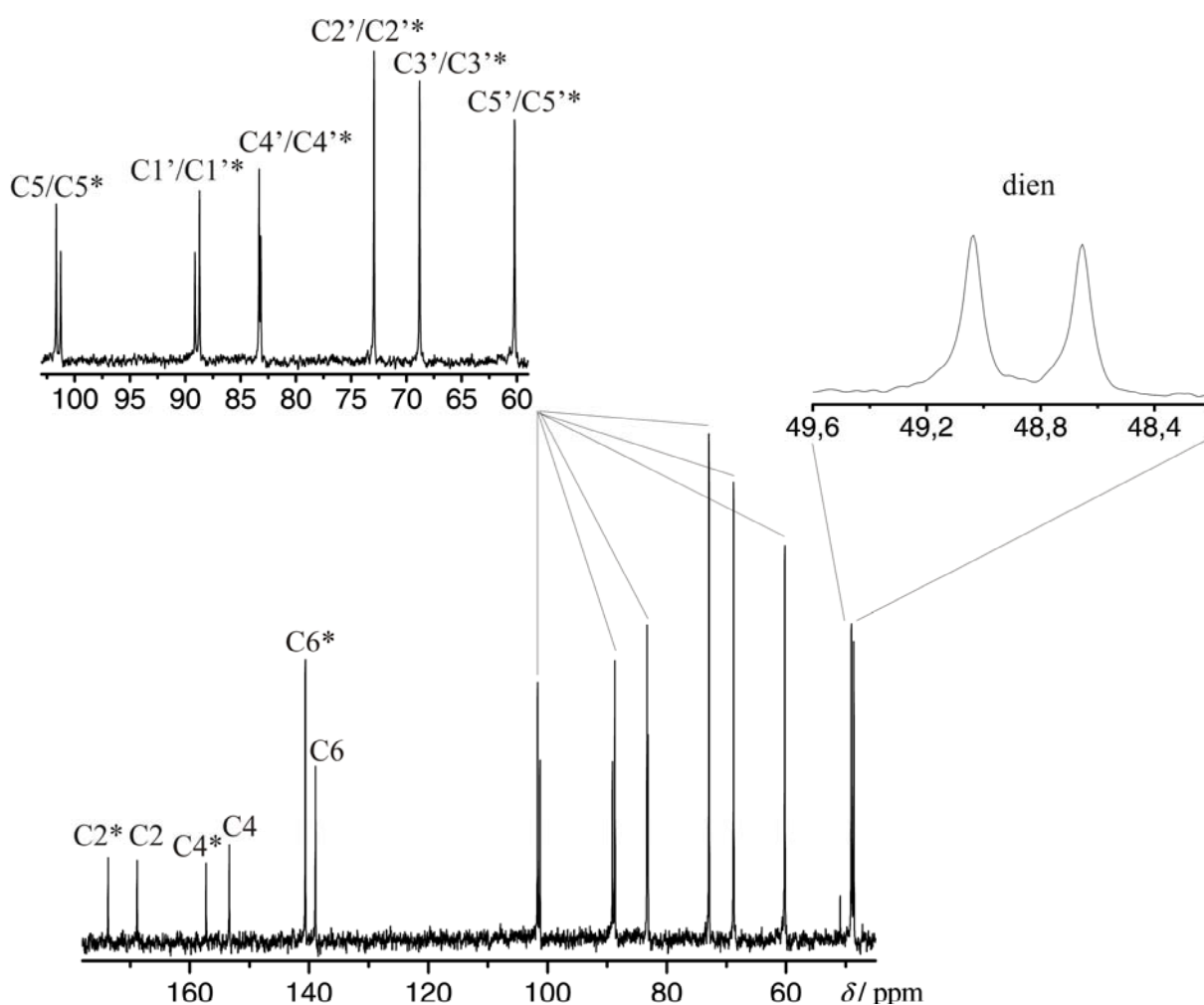


Abbildung 2.26: ¹³C-NMR-Spektrum der Lösung von **5b** mit Uridin. Die mit * gekennzeichneten Zahlen bezeichnen komplexiertes Uridin an Ruthenium.

Dies deutet auf einen symmetrischen Komplex hin, in dem jeweils zwei Kohlenstoffe des dien-Liganden chemisch äquivalent sind. Die nahezu vollständig fehlenden Signale von **5b** im Bereich des dien-Liganden, lassen eine vollständige Umsetzung vermuten. Das Verhältnis von koordiniertem zu unkoordiniertem Uridin im Spektrum bestätigen dies. Der größte CIS entsteht an C2 und C4, die sich beide neben dem Imid-Stickstoff befinden. Man kann davon ausgehen, dass die Koordination unter Substitution von nur einem Chlor und unter Deprotonierung des Imid-Wasserstoffs stattfindet. Unter basischen Bedingungen ist dieser Reaktionsverlauf zu erwarten.

Abbildung 2.27 zeigt das Spektrum von **5b** mit Cytidin bei Raumtemperatur in wässrig alkalischer Lösung.

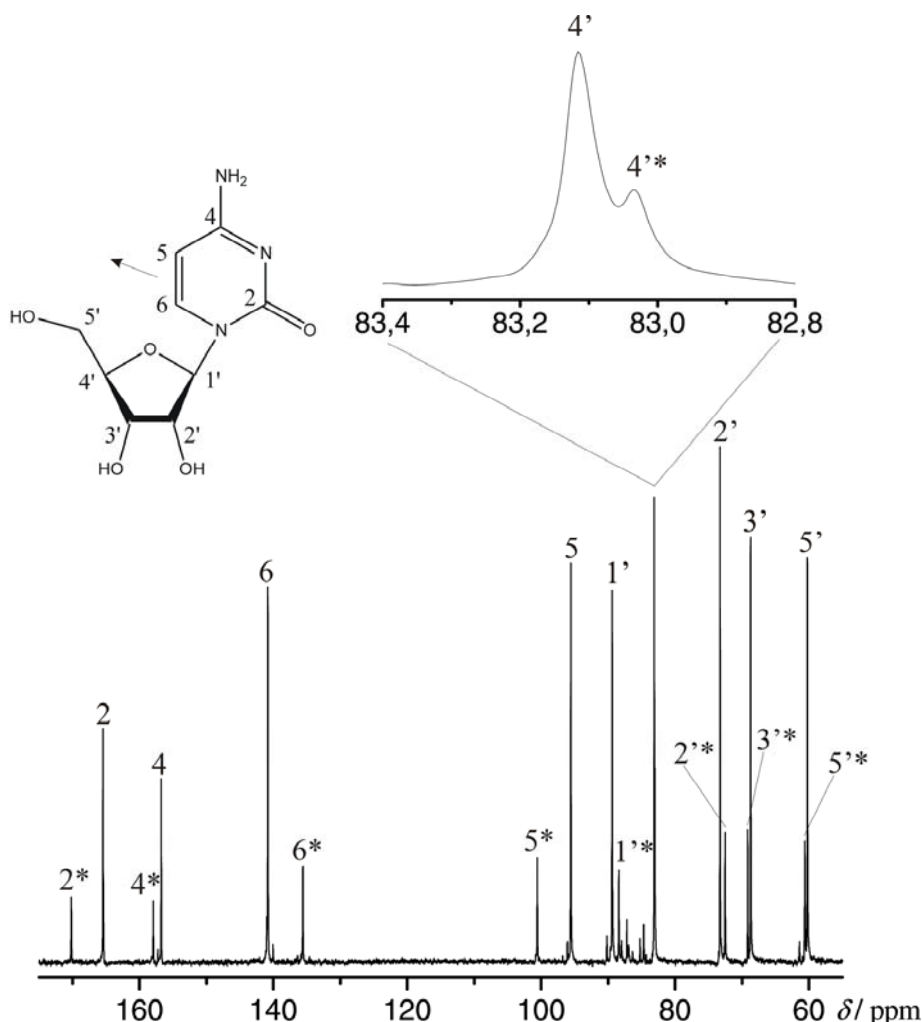


Abbildung 2.27: ^{13}C -NMR-Spektrum der Lösung von **5b** mit Cytidin (1:2) bei Raumtemperatur. Die mit * gekennzeichneten Zahlen beschreiben das komplexiertes Cytidin.

Bei den mit * gekennzeichneten Signalen handelt es sich um komplexiertes Cytidin. Wahrscheinlich handelt es sich hier um eine η^2 -Koordination über die Doppelbindung zwischen C5 und C6, die *Shepherd*^[37] auch bei der Koordination von Uridin an $\text{Ru}^{\text{II}}(\text{hedta})$ in

wässrig-neutraler Lösung findet, da an diesen Atomen die Verschiebungen am grössten sind. Bei dem Reaktionsversuch von **5b** mit Cytidin in wässrig-neutraler Lösung kann selbst nach längerem Refluxieren keine der diskutierten Koordinationen gefunden werden.

Die intensitätsschwachen Signale in Abbildung 2.27, die sich im Bereich von 84–90 ppm andeuten, zeigen jedoch unter diesen Bedingungen auch eine geringe Komplexierung über die Diolfunktion an C2' und C3'. Nach zehn Minuten bei 65 °C in dem Mikrowellenofen nehmen diese Signale auf Kosten der über die Cytosinbase gebundenen Signale zu. Nach weiteren zehn Minuten bei 100 °C in dem Mikrowellenofen erhält man ein ¹³C-NMR-Spektrum bei dem nur noch der gewünschte Komplex mit chelatisierender Komplexierung über die Diolfunktion des Ribosegerüsts zu sehen ist. Das gleiche Ergebnis erhält man auch, wenn man unter denselben Bedingungen 2 h refluxiert. In Tabelle 2.6 sind die Signale dieses Spektrums zwei verschiedenen Isomeren zugeordnet, die sich ca. im Verhältnis 2:1 (Isomer1:Isomer2) bilden. Insgesamt hat sich etwa die Hälfte an Cytidin umgesetzt.

Tabelle 2.6: Verschiebungen der Signale im ¹³C-NMR-Spektrum (δ /ppm) der Reaktionslösung von **7** mit Cytidin. Dazu sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta$ /ppm) im Vergleich zu freiem Cytidin in Lösung angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von C-Atomen, die an koordinierende O-Atome binden und somit einen CIS anzeigen, sind **halbfett** dargestellt.

		C1'	C2'	C3'	C4'	C5'	C2	C4	C5	C6
Isomer 1	δ /ppm	92.2	87.9	85.3	86.7	61.4	165.4	157.4	95.6	140.0
	$\Delta\delta$ /ppm	6.6	14.5	16.5	3.5	1.1	-0.2	0.5	0.0	-1.0
Isomer 2	δ /ppm	95.7	90.1	84.8	86.9	60.7	165.4	157.4	95.6	140.0
	$\Delta\delta$ /ppm	6.1	16.7	16.0	3.7	0.4	-0.2	0.5	0.0	-1.0
Cytidin	δ /ppm	89.6	73.4	68.8	83.2	60.3	165.6	156.9	95.6	141.0

2.6 Umsetzungen von [(*mer*-dien)(*trans*-Cl₂)(NO)Ru]PF₆ (**5b**) mit reduzierenden Zuckern

Dieses Kapitel soll einen kurzen Ausblick über das Reaktionsverhalten von **5b** mit reduzierenden Zuckern sein. Wie schon die vorangegangenen Kapitel mit den Methylyranosiden zeigen, gibt es für (NO)Ru(dien) keine bevorzugte Koordination. Das liegt wohl auch daran, dass diese Komplexkation sterisch an keiner Seite besonders anspruchsvoll ist. Auch furanoide Bausteine wie Anhydroerythritol zeigen eine Komplexierungstendenz,

deren Reaktivität dem des pyranosiden Grundgerüsts in der Reaktivität nicht nachsteht. Dies belegt die Bildung von **1** und **2** in einer früheren Arbeit.^[16]

Die Bildung von Komplexen wie $[(mer\text{-dien})(NO)Ru(Me\text{-}\beta\text{-D-ManpH}_{-2})]BPh_4 \cdot 2 H_2O$ (**11**) zeigt, dass bei hoher Basenkonzentration die chelatisierende Komplexierung schon bei Raumtemperatur eintreten kann. Jedoch ist zu bedenken, dass bei Zuckern, die an O1 nicht methyliert sind, die Bildung zusätzlicher Isomere über O1 und O2 in Lösung möglich ist.

Umsetzungen von **5b** mit zwei Äquivalenten D-Lyxose, D-Mannose oder D-Glucose bei 4 °C in Wasser und einer Natriumhydroxidkonzentration von 0.375 M zeigen Komplexierung an. Ein Hinweis darauf sind CIS-verschobene Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum. Diese ^{13}C -NMR-Spektren zeigen zahlreiche Signale an, die die Bildung vieler Isomere erkennen lassen. Im Falle der D-Mannose zeigt die Abbildung 2.28 ein ^{13}C -NMR Spektrum, das teilweise interpretiert werden kann.

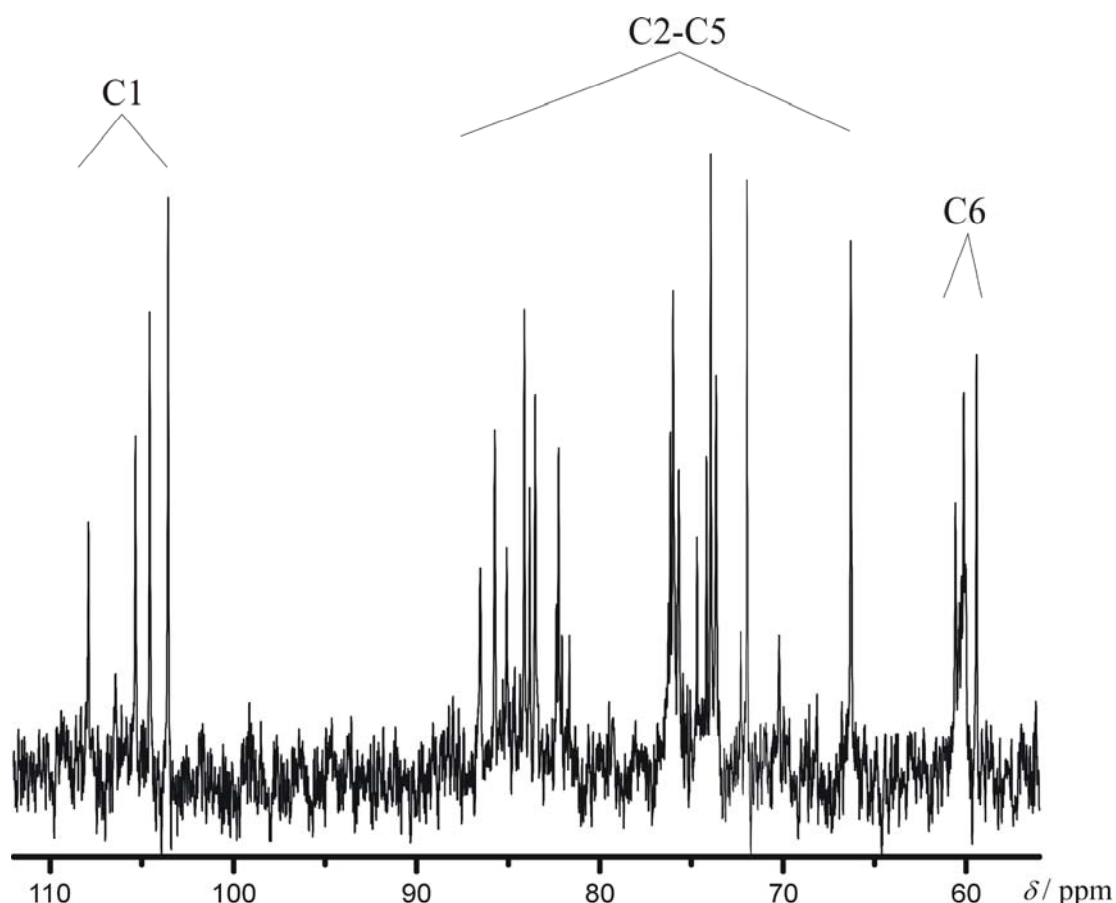


Abbildung 2.28: ^{13}C -NMR-Spektrum der Lösung von **5** mit D-Mannose bei 4 °C, eingesetzt im Verhältnis 1:1.

Die im freien Zustand in wässriger Lösung vorherrschende Pyranosidform scheint auch hier in verschiedenen Isomeren im Komplex vorzuliegen. Der Bereich für C1 – der gut abgegrenzte Resonanzen aufweist – zeigt die Bildung von mindestens vier Isomeren an. Freie

Mannose ist in der Lösung nicht mehr enthalten, da im Bereich von C1 (ca. 100 ppm) der freien Mannose kein Signal auftritt.

Die dunkelroten Lösungen verfärben sich bei Raumtemperatur alle innerhalb weniger Stunden dunkelbraun. Bei 4 °C sind sie jedoch mehrere Tage haltbar. Nach spätestens einer Woche erhält man ebenso dunkelbraune Suspensionen. Die Verbindungen konnten nicht kristallin erhalten werden.

2.7 Darstellung von $[M(N)Cl_4]^-$ (M = Ru, Os) mit verschiedenen Gegenionen und bekannte Reaktionen mit Sauerstoffliganden

Die Anionen $[M(N)Cl_4]^-$ (M = Ru, Os) können in leicht abgewandelten Synthesen von *Griffith* und *Pawson*^[39] mit den Gegenionen $AsPh_4^+$, $N(n-Bu_4)^+$ und Cs^+ als Salze erhalten werden. *Phillips* und *Skapski*^[40] gelang die Kristallisation als $AsPh_4[Ru(N)Cl_4]$ aus Acetonitril. Wie die vorliegende Arbeit zeigt, können die Anionen auch mit dem Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-Kation ausgefällt und anschließend aus einer Methanol/Aceton-Mischung (1:1) umkristallisiert werden. Abbildung 2.29 zeigt die hierbei erhaltene Struktur von $[Ru(N)Cl_4]^-$ im PPN-Salz (**14**).

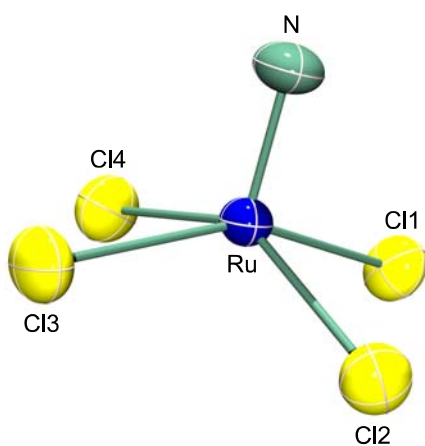


Abbildung 2.29: ORTEP-Darstellung des Anions $[Ru(N)Cl_4]^-$ in Kristallen von **14**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände/Å von Ru zu: Cl1 2.321(9), Cl2 2.306(12), Cl3 2.32(10), Cl4 2.301(10), N 1.582(3); Winkel/°: Cl2-Ru-Cl1 86.5(4), Cl2-Ru-Cl3 86.47(4), Cl3-Ru-Cl4 86.62(4), Cl4-Ru-Cl1 86.42(4), Cl2-Ru-Cl4 145.41(4), Cl1-Ru-N1 101.4(12), Cl2-Ru-N1 107.3(14), Cl3-Ru-N1 102.26(12), Cl4-Ru-N1 107.3(14).

14 kristallisiert in der orthorombischen Raumgruppe $P2_1cn$ im Gegensatz zu der von *Phillips* und *Skapski*^[40] gefundenen tetragonalen Struktur $P4/n$ von $AsPh_4[Ru(N)Cl_4]$.

Bindungslängen und -winkel weichen nicht signifikant von den entsprechenden Werten in der tetragonalen Struktur des $\text{AsPh}_4[\text{Ru}(\text{N})\text{Cl}_4]^{[40]}$ ab.

Chi-Ming Che et al.^[41] gelang als ersten die Reaktion dieser Anionen mit Catechol und einigen Derivaten. Hierzu wurden zwei Äquivalente des Catechols in Gegenwart einer nicht angegebenen Menge der nichtnukleophilen Base 2,6-Dimethylpyridin in Methanol mit $\text{N}(\text{n-Bu})_4[\text{M}(\text{N})\text{Cl}_4]$ zur Reaktion gebracht. Zwei Catechol-Moleküle substituieren hier jeweils chelatisierend alle vier Chloro-Liganden am Metall (Abbildung 2.30).

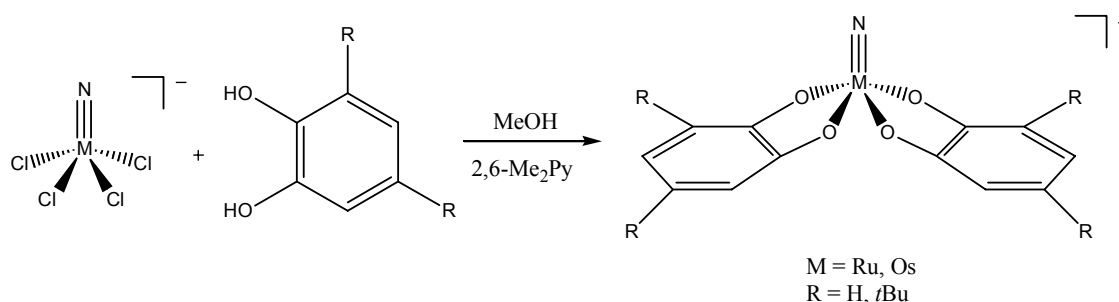


Abbildung 2.30: Reaktion von $[\text{M}(\text{N})\text{Cl}_4]^-$ mit aromatischen Diolen in Gegenwart von Base.

Diese Verbindungen konnten in der Arbeit von *Chi-Ming Che*^[41] mit $\text{N}(\text{n-Bu})_4^+$ zur Kristallisation gebracht und röntgenstrukturanalytisch charakterisiert werden.

Im Rahmen der hier vorliegenden Arbeit wird nun untersucht, wie aliphatische Diole und Polyole an diese Metallzentren koordinieren.

2.8 Reaktion der Anionen $[\text{M}(\text{N})\text{Cl}_4]^-$ (M = Ru, Os) mit einfachen Diolen

Die Löslichkeit von $\text{AsPh}_4[\text{M}(\text{N})\text{Cl}_4]$ (M = Ru, Os) in Methanol und Wasser ist sehr gering, kann jedoch durch die Zugabe von vier bis sechs Äquivalenten Base stark gesteigert werden. Es ist möglich unter diesen Bedingungen in Methanol bis zu 0.5 molare Lösungen, in Wasser jedoch nur bis zu 0.2 molare Lösungen herzustellen. Bei der Zugabe von NaOMe als Base zu den dunkelroten bis violetten methanolischen Suspensionen geht die Verbindung ohne merkliche Farbänderung in Lösung. Gibt man jedoch nun ein in Methanol gut lösliches Diol (z.B. Ethylenglykol oder Anhydroerythritol) hinzu, so hellt sich die Lösung spontan innerhalb weniger Minuten über rot und orange bis hin zu leuchtend hellem Gelb auf. Wichtig ist jedoch, das Diol in doppelter Menge zur Metallverbindung einzusetzen, da bei äquimolarem Einsatz die Lösung intensiv orange bleibt.

Im Falle der wässrigen Umsetzungen verhält sich dies anders. Bei Zugabe von NaOH zu einer dunkelroten Suspension aus Metallverbindung und Wasser bildet sich sofort eine gelbe Lösung. Bei Zufügen eines Diols ändert sich die Farbe nicht mehr merklich.

In Analogie zu der von *Chi-Ming Che* et al.^[41] gefundenen Reaktion mit aromatischen Diolen findet bei aliphatischen Diolen und Polyolen eine Reaktion nach dem allgemeinen Muster in Abbildung 2.31 statt:

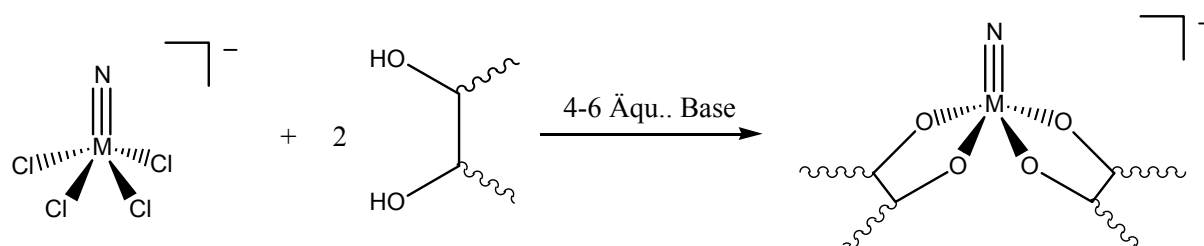


Abbildung 2.31: Allgemeine Reaktion von $[M(N)Cl_4]^-$ mit Diolen in basischem Milieu.

2.8.1 Reaktion von Ethylenglykol mit den Anionen $[M(N)Cl_4]^-$ (M = Ru, Os)

Bei zweifacher Koordination von Ethylenglykol an das M-N-Zentrum (M = Ru, Os) sind im ^{13}C -NMR-Spektrum alle C-Atome des Diols aufgrund zweier Spiegelebenen chemisch äquivalent. Somit kommt es im ^{13}C -NMR-Spektrum für das Produkt zu genau einem tieffeldverschobenen Signal. Tabelle 2.7 zeigt die Verschiebungen für die Anionen $[M(N)(EtdhH_2)_2]^-$ (M = Ru, Os).

Tabelle 2.7: Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ /ppm) von $[M(N)(EtdhH_2)_2]^-$ (M = Ru, Os). Dazu sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta$ /ppm) im Vergleich zu freiem Ethylenglykol in Lösung angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von C-Atomen, die an koordinierende O-Atome binden und somit einen CIS anzeigen, sind **halbfett** dargestellt.

$[Ru(N)(EtdhH_2)_2]^-$	δ /ppm	76.0
	$\Delta\delta$ /ppm	13.0
$[Os(N)(EtdhH_2)_2]^-$	δ /ppm	79.2
	$\Delta\delta$ /ppm	16.2
freies Glykol	δ /ppm	63.0

2.8.1.1 Röntgenstrukturanalyse von Na[Ru(N)(EthdH₂)₂] (17)

Na[Ru(N)(EthdH₂)₂] (17) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Wie man in Abbildung 2.32 sieht, haben alle Ru-O-Abstände ca. 1.95 Å und alle Winkel O-Ru-O ungefähr 84°. Auch die Winkel N-Ru-O mit 107.96° bis 109.90° weichen nicht auffallend voneinander ab. Das Anion in 17 hat die Form einer tetragonalen Pyramide, die beinahe eine perfekt quadratische Grundfläche mit den Ecken O11 O21 O31 O41 aufweist. Die Torsionswinkel O11-C11-C21-O21 und O31-C31-C41-O41 weichen mit 36.2(4)° und -38.9(4)° betragsmäßig nicht weit voneinander ab. Nach Cremer und Pople^[36] besitzen die Chelatfünfringe Ru1-O11-C11-C21-O21 und Ru1-O31-C31-C41-O41 mit den Phasenwinkeln $\varphi = 232.1(5)^\circ$ und $\varphi = 57.2(4)^\circ$ die Twistformen ${}^{011}T_{C11}$ und ${}^{C31}T_{O31}$. ($Q = 0.378(4)$ Å, $Q = 0.370(3)$ Å).

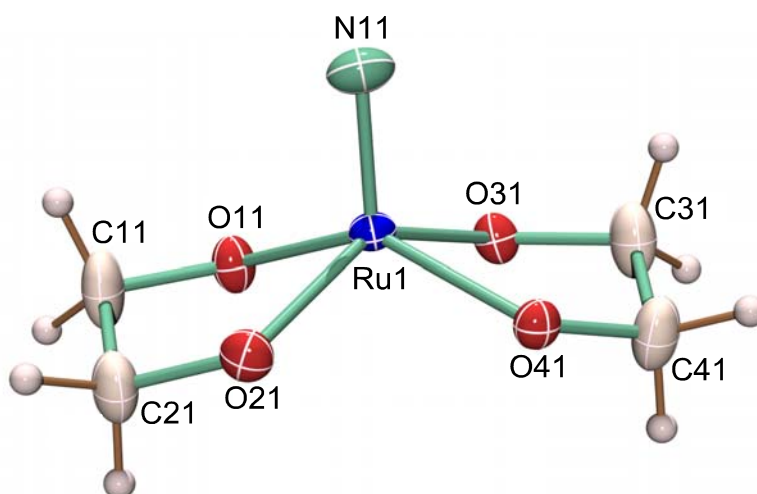


Abbildung 2.32: ORTEP-Darstellung des Anions [Ru(N)(EthdH₂)₂]⁻ in Kristallen von 17. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände/Å von Ru1 zu: N11 1.599(3), O11 1.939(2), O21 1.962(2), O31 1.955(2), O41 1.978(2); Winkel/°: N11-Ru1-O11 108.71(13), N11-Ru1-O21 109.90(13), N11-Ru1-O31 107.96(13), N11-Ru1-O41 108.18(12), O11-Ru1-O21 83.14(9), O11-Ru1-O31 85.76(9), O11-Ru1-O41 143.11(9), O31-Ru1-O21 142.13(9), O21-Ru1-O41 84.25(9), O31-Ru1-O41 83.28(9); Abstände/Å von Ru2 zu: N12 1.598(3), O12 1.946(2), O22 1.959(2), O32 1.954(2), O42 1.967(2); Winkel/°: N12-Ru2-O12 109.13(12), N12-Ru2-O22 109.26(13), N12-Ru2-O32 107.89(13), N12-Ru2-O42 108.58(12), O12-Ru2-O22 83.37(9), O12-Ru2-O32 85.48(9), O12-Ru2-O42 142.30(9), O32-Ru2-O22 142.84(9), O22-Ru2-O42 84.23(9), O32-Ru2-O42 83.29(9).

Abbildung 2.33 zeigt die Umgebung der Natrium-Ionen in 17. Jedes Na-Atom ist von fünf Sauerstoff-Donoren und einem Stickstoff-Donor umgeben und bildet das Zentrum eines verzerrten Oktaeders. Da jedes Komplexanion nur fünf Donoratome (vier Sauerstoffatome und ein Stickstoffatom) besitzt, das Natrium jedoch von sechs Donoren umgeben ist, muss ein

Donor doppelt fungieren. Diese Rolle wird jeweils nur von einem Sauerstoffatom der Komplexanionen – nämlich einmal von O42 an Na1 und einmal von O41 an Na2 – übernommen, die jeweils verbrückend zwischen zwei inversionssymmetrisch erzeugten Natrium-Zentren stehen. In Abbildung 2.33 sind O-Atome, von denen keine gestrichelten Bindungen abgehen, jeweils Donoren zu nur einem Natriumatom. Bei O-Atomen, die als doppelter Donor fungieren, sind die Wechselwirkungen gestrichelt eingezeichnet. Der Na-N-Abstand ist mit 2.693 Å etwa um 30 pm länger als der längste Na-O-Abstand, der am jeweils verbrückenden O41 und O42 zu finden ist.

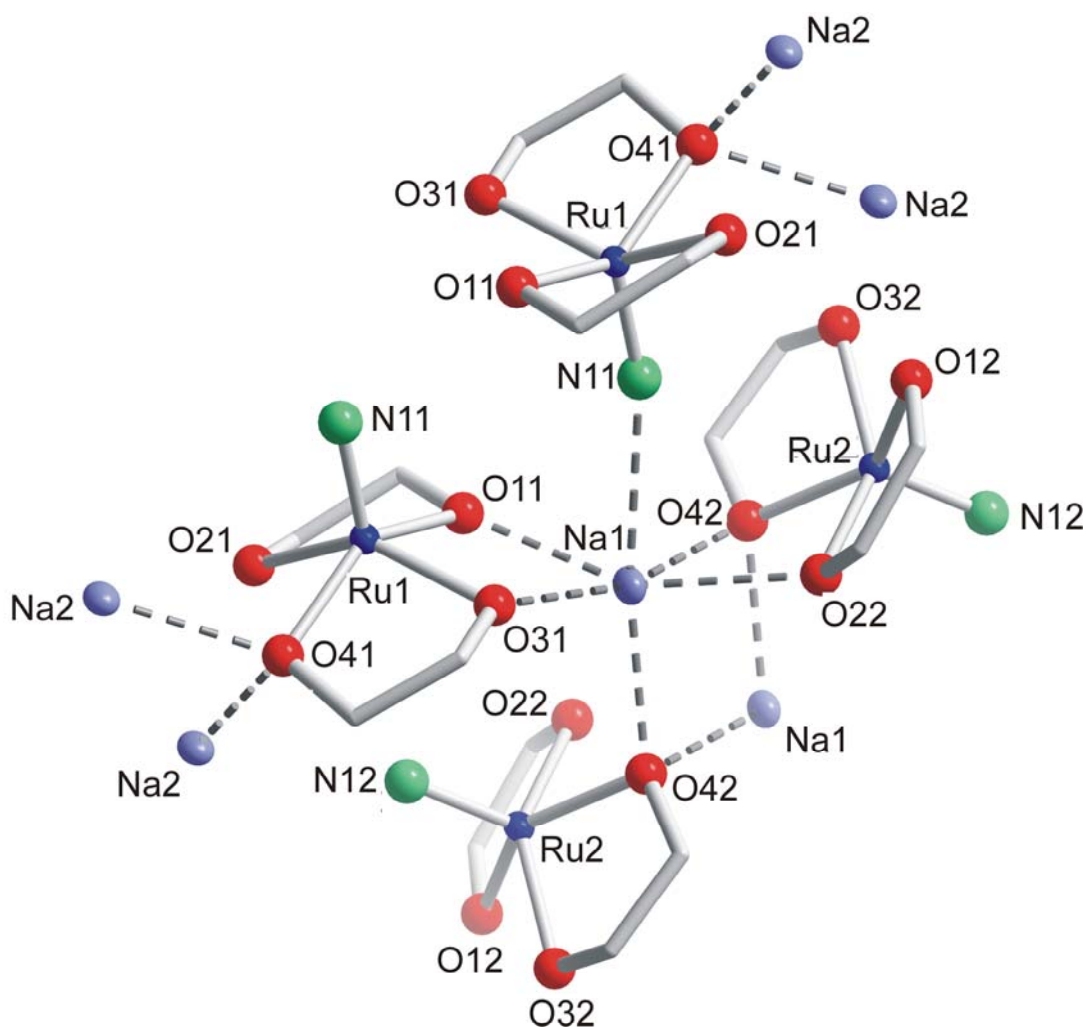


Abbildung 2.33: DIAMOND-Darstellung der Natrium-Ionen-Koordination in Kristallen von **17**. Abstände/Å: Na1-O11 2.310(3), Na1-N11 2.693(3), Na1-O31 2.302(2), Na1-O22 2.386(3), Na1-O42(*trans* zu O31) 2.393(3), Na1-O42(*trans* zu N11) 2.352(2); Winkel/°: Ru1-N11-Na1 165.63(16), N11-Na1-O11 78.67(9), N11-Na1-O31 82.80(9), N11-Na1-O42 (*trans* zu O31) 86.29(9), N11-Na1-O22 79.20(9), O11-Na1-O31 70.12(8), O42(*trans* zu O31)-Na1-O22 66.87(8), O11-Na1-O42(*trans* zu O31) 110.4(3), O31-Na1-O42(*trans* zu O31), O31-Na1-O22 119.95(9), N11-Na1-O42(*trans* zu N11) 170.00 (10).

2.8.1.2 Röntgenstrukturanalyse von $\text{Na}[\text{Os}(\text{N})(\text{EthdH}_{-2})_2]$ (**18**) und $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})(\text{EthdH}_{-2})_2]$ (**19**)

Das Osmium-Analogon zu **17** kann mit zwei verschiedenen Gegenionen zur Kristallisation gebracht werden, obwohl beide Male von $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]$ ausgegangen wird. In die methanolische Lösung, in der sich das Produkt in Gegenwart von 6 Äqu. NaOMe und 2 Äqu. Diol bildet, wird direkt nach Filtration Diethylether eindiffundiert. Man erhält auf diese Weise gelbe Kristalle, die isotyp mit **17** kristallisieren und die Zusammensetzung $\text{Na}[\text{Os}(\text{N})(\text{EthdH}_{-2})_2]$ (**18**) besitzen. Abbildung 2.34 zeigt eines der zwei Anionen in **18**.

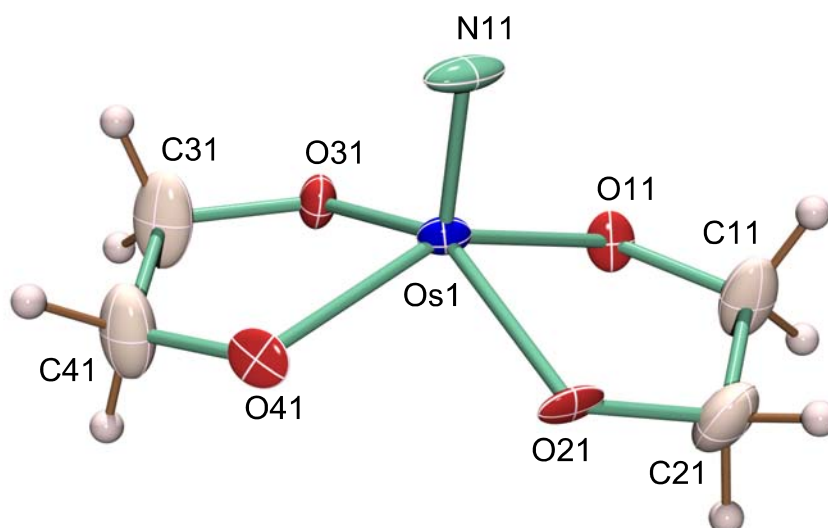


Abbildung 2.34: ORTEP-Darstellung des Anions $[\text{Os}(\text{N})(\text{EthdH}_{-2})_2]^-$ in Kristallen von **18**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände/Å von Os1 zu: N11 1.602(16), O11 1.938(15), O21 1.956(12), O31 1.947(16), O41 1.927(15); Winkel/°: N11-Os1-O11 107.4(10), N11-Os1-O21 106.1(8), N11-Os1-O31 111.4(8), N11-Os1-O41 110.9(10), O11-Os1-O21 83.1(6), O11-Os1-O31 86.7(6), O41-Os1-O11 141.7(6), O41-Os1-O21 84.6(7), O31-Os1-O21 142.5(6), O41-Os1-O31 81.4(6); Abstände/Å von Os2 zu: N12 1.61(2), O12 1.966(13), O22 1.947(16), O32 1.946(13), O42 1.959(14); Winkel/°: N12-Os2-O12 109.5(8), N12-Os2-O22 112.4(10), N12-Os2-O32 108.0(10), N12-Os2-O42 107.6(8), O12-Os2-O22 83.0(6), O12-Os2-O32 84.2(6), O42-Os2-O12 142.8(7), O42-Os2-O22 84.9(7), O32-Os2-O22 139.6(7), O42-Os2-O32 82.6(6).

Die Bindungslängen und -winkel der an Osmium koordinierenden Atome sind denen in **17** sehr ähnlich. Die Torsionswinkel O11-C11-C21-O21 und O31-C31-C41-O41 betragen $-26(4)^\circ$ und $24(5)^\circ$. Mit den Phasenwinkeln $\varphi = 220(6)^\circ$ und $\varphi = 45(5)^\circ$ besitzen die Chelatfünfringe Os1-O11-C11-C21-O21 und Os1-O31-C31-C41-O41 die Twistformen ${}^{C11}T_{O11}$ und ${}^{O31}T_{C31}$. ($Q = 0.29(3) \text{ \AA}$, $Q = 0.29(3) \text{ \AA}$).

Auch die Natrium-Ionen-Koordination ist äquivalent mit der in Abbildung 2.33. Bindungswinkel und -längen weichen auch hier nicht stark voneinander ab.

In einem analogen Reaktionsansatz wird nach der Reaktion das Lösungsmittel Methanol im Vakuum entfernt und der gelbe Feststoff in möglichst wenig Dichlormethan gelöst. Die schlecht löslichen farblosen Natriumsalze NaCl und NaOMe werden abfiltriert. Durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in die Dichlormethan-Lösung erhält man $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})(\text{EthdH}_2)_2]$ (**19**). Diese Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe Pc . Die Kristallstruktur von **19** ist in Abbildung 2.35 dargestellt. Mit $-23.8(11)^\circ$ und $40.6(5)^\circ$ der Torsionswinkel an O1-C1-C2-O2 und O3-C3-C4-O4 besitzt das Anion in dieser Struktur – verglichen mit **17** und **18** – den kleinsten und größten Torsionswinkel der drei Molekülstrukturen in **17**, **18** und **19**. Die Chelatfünfringe Os-O1-C1-C2-O2 und Os-O3-C3-C4-O4 besitzen die Twistformen ${}^{\text{O}2}T_{\text{C}2}$ und ${}^{\text{O}3}T_{\text{C}3}$.

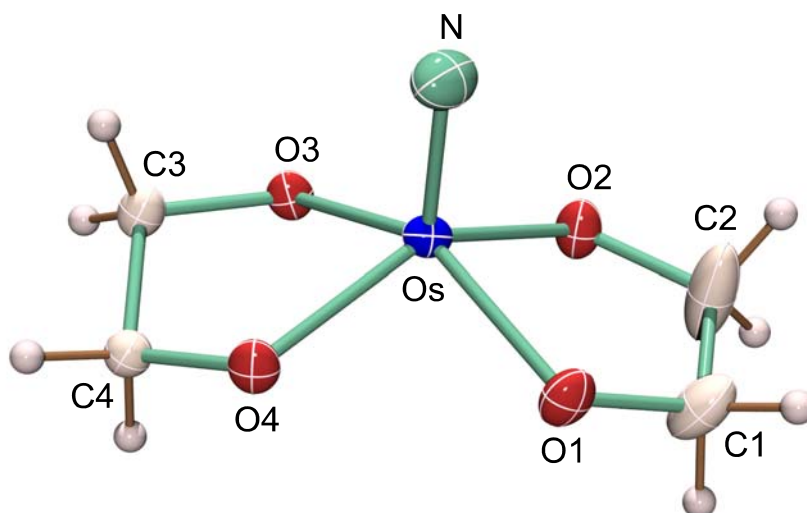


Abbildung 2.35: ORTEP-Darstellung des Anions $[\text{Os}(\text{N})(\text{EthdH}_2)_2]^-$ in Kristallen von **19**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände/Å von Os zu: N 1.605(5), O1 1.976(4), O2 1.959(4), O3 1.955(3), O4 1.961(3); Winkel/°: N-Os-O1 108.2(2), N-Os-O2 107.0(2), N-Os-O3 107.2(2), N-Os-O4 111.2(2), O2-Os-O1 82.52(16), O3-Os-O1 144.61(16), O4-Os-O1 85.63(16), O3-Os-O2 87.10(15), O2-Os-O4 141.83(16), O3-Os-O4 81.93(14).

2.8.2 Reaktion von Anhydroerythritol mit den Anionen $[\text{M}(\text{N})\text{Cl}_4]^-$ (M = Ru, Os) (**14**, **15** und **16**)

Bei der Reaktion mit Anhydroerythritol können theoretisch drei verschiedene Isomere entstehen. Abbildung 2.36 zeigt die Koordinationsmöglichkeiten. Die Koordination des Diols in der Oxolan-Ring zum Nitrido-Stickstoff-Atom hin zeigt, wird als *syn* (s) bezeichnet, steht der Oxolan-Ring jedoch entgegengesetzt, spricht man von *anti* (a).

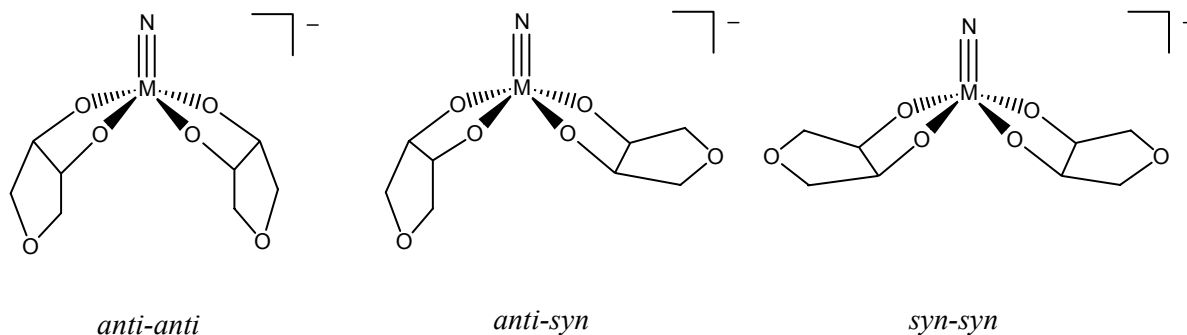


Abbildung 2.36: Die drei möglichen Isomere bei der Koordination von zwei Molekülen Anhydroerythritol an das $[M(N)]^{3+}$ -Fragment ($M = Ru, Os$).

Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind für das *anti-anti*- (*a/a*) und das *syn-syn*-Isomer (*s/s*) aufgrund der C_2 -Symmetrieachse beide Diolate chemisch äquivalent. Es sind im Spektrum also nur jeweils zwei CIS-verschobene Signale zu erwarten. Beim *anti-syn*-Isomer hingegen kann man durch keine Symmetrieoperation die beiden Diole ineinander überführen. Jedoch sind jeweils C1 und C2 sowie C3 und C4 paarweise äquivalent. Das ^{13}C -NMR-Spektrum sollte für dieses Isomer vier Signale aufweisen.

Abbildung 2.37 zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum einer methanolischen Reaktionslösung von $PPN[Ru(N)Cl_4]$ (**14**) mit zwei Äquivalenten Anhydroerythritol und vier Äquivalenten Natriummethanolat.

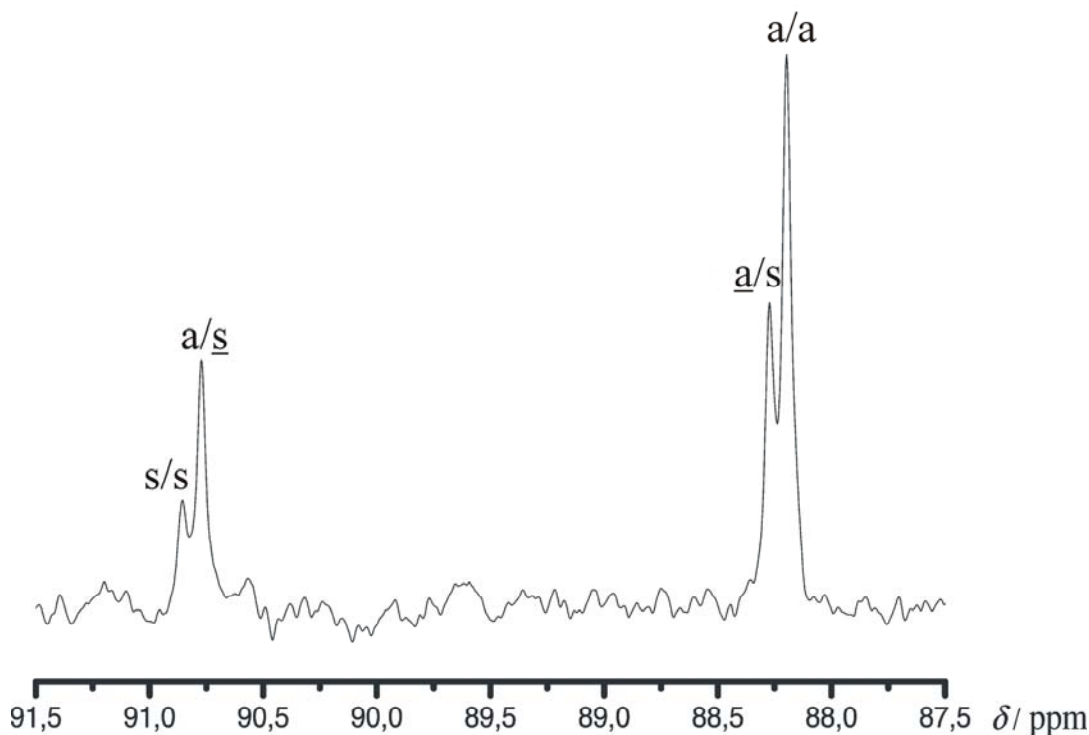


Abbildung 2.37: ^{13}C -NMR-Spektrum der methanolischen Reaktionslösung von $PPN[Ru(N)Cl_4]$ mit Anhydroerythritol im Bereich der CIS-verschobenen Signale für C2 und C3.

Man sieht nach 20 min Rühren bei Raumtemperatur eine deutliche Umsetzung. Es entstehen insgesamt acht neue Signale: Je zwei für a/a und s/s, jedoch vier –wie zu erwarten – für a/s. Abbildung 2.37 zeigt ein ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung im Bereich der koordinationsbedingt tieffeldverschobenen Signale. Es ist nur der Bereich für C2 und C3 dargestellt. Es wird davon ausgegangen, dass aus sterischen Gründen das *anti-anti*-Isomer bevorzugt entsteht und das *syn-syn*-Isomer mit dem geringsten Anteil. Das Signal des *anti*-Oxolans im *anti-syn*-Isomer wird nahe dem Signal des *anti-anti*-Isomers zugeordnet. Die entsprechende Zuordnung für die Signale des *syn*-Oxolans erfolgt in der Nähe der Signale des *syn-syn*-Isomers. Da aufgrund fehlender C_2 -Symmetrieachse beim *anti-syn*-Isomer die Signale in zwei Signale mit der halben Intensität des a/a-Signals aufspalten, entstehen das a/a- und a/s-Isomer zu fast gleichen Anteilen.

Wie man Tabelle 2.8 entnehmen kann, kommt es zu einem erheblichen CIS bei allen drei Isomeren, wobei die Signale der C-Atome der *syn*-ständigen Oxolane jeweils um ca. 1–1.5 ppm weiter verschoben werden als die entsprechenden Signale der *anti*-ständigen Oxolane.

Tabelle 2.8: Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ/ppm) der Reaktionslösung von $\text{PPN}[\text{Ru}(\text{N})\text{Cl}_4]$ mit Anhydroerythritol. Dazu sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta/\text{ppm}$) im Vergleich zu freiem Anhydroerythritol in Lösung angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von C-Atomen, die an koordinierende O-Atome binden und somit einen CIS anzeigen, sind **halbfett** dargestellt.

		C2/C3 (<i>anti</i>)	C2'/C3' (<i>syn</i>)	C1/C4 (<i>anti</i>)	C1'/C4' (<i>syn</i>)
a/s	δ/ppm	88.3	90.8	74.2	75.2
	$\Delta\delta/\text{ppm}$	17.2	19.7	2.1	3.1
a/a	δ/ppm	88.2		74.2	
	$\Delta\delta/\text{ppm}$	17.1		2.1	
s/s	δ/ppm		90.9		75.0
	$\Delta\delta/\text{ppm}$		19.8		2.9
Anhydroerythritol	δ/ppm		71.1		72.1

Bei einem entsprechenden Ansatz mit $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]$ in Methanol – diesmal mit sechs Äquivalenten NaOMe – und 2.5 Äquivalenten Anhydroerythritol ergibt das ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nach 20 min Rühren bei Raumtemperatur ein fast identisches Spektrum. Die Umsatzrate ist unter Verwendung von sechs Äquivalenten Base identisch, die Isomerenverteilung verhält sich analog. Man sieht in Tabelle 2.9, dass der CIS bei allen α -C-Atomen (zum chelatisierenden O hin betrachtet) um 1.4 ppm größer ist als bei der Ruthenium-Verbindung. Die Verschiebung zu tieferem Feld der β -C-Atome ist bei beiden Verbindungen

jedoch fast gleich. Das Mengenverhältnis a/s:a/a:s/s beträgt bei beiden Verbindungen etwa 5:5:1, unabhängig von der Konzentration des Anhydroerythritol.

Tabelle 2.9: Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ/ppm) der Reaktionslösung von $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]$ mit Anhydroerythritol. Dazu sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta/\text{ppm}$) im Vergleich zu freiem Anhydroerythritol in Lösung angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von C-Atomen, die an koordinierende O-Atome binden und somit einen CIS anzeigen, sind **halbfett** dargestellt.

		C2/C3 (<i>anti</i>)	C2'/C3' (<i>syn</i>)	C1/C4 (<i>anti</i>)	C1'/C4' (<i>syn</i>)
a/s	δ/ppm	89.8	92.1	73.9	75.0
	$\Delta\delta/\text{ppm}$	18.9	21.2	1.9	3.0
a/a	δ/ppm	89.8		73.9	
	$\Delta\delta/\text{ppm}$	18.9		1.9	
s/s	δ/ppm		92.2		74.8
	$\Delta\delta/\text{ppm}$		21.3		2.8
Anhydroerythritol	δ/ppm		70.9		72.0

2.8.2.1 Röntgenstrukturanalyse von $(\text{PPN})_2[\text{Ru}(\text{N})(\text{AnErytH}_2)_2]\text{Cl}$ (**20**)

Kristalle von $(\text{PPN})_2[\text{Ru}(\text{N})(\text{AnErytH}_2)_2]\text{Cl}$ (**20**) erhält man, indem man $\text{PPN}[\text{Ru}(\text{N})\text{Cl}_4]$ nach der Gleichung in Abbildung 2.31 umsetzt, anschließend das Methanol im Vakuum entfernt, das Produkt in Chloroform löst, filtriert und langsam Diethylether eindiffundieren lässt.

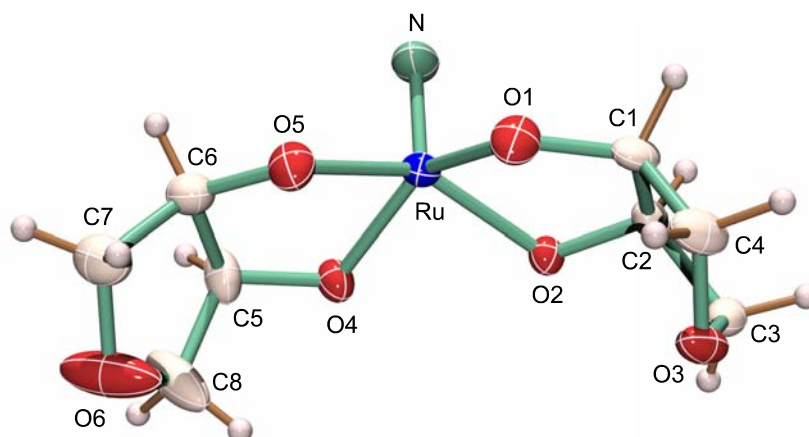


Abbildung 2.38: ORTEP-Darstellung des Anions $[\text{Ru}(\text{N})(\text{AnErytH}_2)_2]^-$ in Kristallen von **20**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände/Å von Os zu: N 1.602(4), O1 1.921(3), O2 1.942(3), O4 1.950(3), O5 1.944(3); Winkel/°: N-Ru-O1 108.9(2), N-Ru-O2 109.49(19), N-Ru-O4 108.08(19), N-Ru-O5 107.6(2), O1-Ru-O2 82.27(12), O1-Ru-O4 142.99(14), O1-Ru-O5 85.62(14), O2-Ru-O4 85.78(11), O2-Ru-O5 142.95(13), O5-Ru-O4 83.17(12).

Es kristallisieren nach zwei bis drei Tagen intensiv gelbe Kristallnadeln und -prismen. Beide Kristallsorten wurden röntgenographisch untersucht. Die gelben Nadeln mit der Raumgruppe $C 2/c$ enthalten die *anti-anti*-Form (Abbildung 2.38) des $[\text{Ru}(\text{N})(\text{AnErytH}_{-2})_2]$ -Monoanions. Eine Elementarzelle enthält acht Formeleinheiten. Das im Verhältnis zu den Anionen große PPN-Kation gibt dem Chlorid-Ion Raum zur Fehlordnung. Es konnte über fünf räumlich nahe Positionen zugeordnet werden.

Die gelben Kristallprismen, die ebenso bei diesem Versuch entstehen, lassen bei der Lösung der Röntgenstruktur auf das *syn-anti*-Isomer schließen. Jedoch ist die Fehlordnung des gesamten Anions so gross, dass die Struktur nicht verfeinert werden kann.

2.8.2.2 Röntgenstrukturanalyse von $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})(\text{AnErytH}_{-2})_2]$ (**21**) und $\text{N}(\text{n-Bu}_4)[\text{Os}(\text{N})(\text{AnErytH}_{-2})_2]$ (**22**)

Mit dem AsPh_4^- und dem $\text{N}(\text{n-Bu}_4)^+$ -Kation als Gegenion kristallisiert die *syn-anti*-Form. $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})(\text{AnErytH}_{-2})_2]$ (**21**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/n$. $\text{N}(\text{n-Bu}_4)[\text{Os}(\text{N})(\text{AnErytH}_{-2})_2]$ (**22**) hingegen kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P 1$. Beim Anion **21** (Abbildung 2.39) entsteht durch die Koordination an das Metall am *syn*-Diolat ein Torsionswinkel O1-C1-C2-O2 von 18.6° .

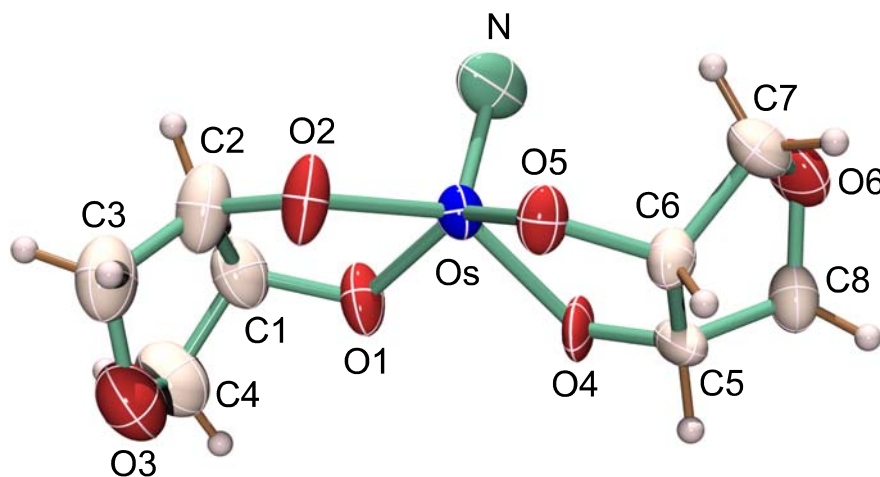


Abbildung 2.39: ORTEP-Darstellung des Anions $[\text{Os}(\text{N})(\text{AnErytH}_{-2})_2]^-$ in Kristallen von **21**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände/Å von Os zu: N 1.633(9), O1 1.963(6), O2 1.938(6), O4 1.933(6), O5 1.948(6); Winkel/°: N-Os-O1 108.8(4), N-Os-O2 109.8(5), N-Os-O4 110.7(5), N-Os-O5 107.7(4), O2-Os-O1 82.4(3), O4-Os-O1 84.3(3), O5-Os-O1 143.5(3), O4-Os-O2 139.4(3), O2-Os-O5 86.1(3), O4-Os-O5 82.3(3).

Der entsprechende Torsionswinkel am *anti*-Diolat beträgt hingegen nur 5.2° . Nach der Konformationsanalyse von *Cremer* und *Pople*^[36] steht das *syn*-Oxolan mit einer

Faltungsamplitude von $Q = 0.35(1) \text{ \AA}$ und einem Phasenwinkel von $\varphi = 330(2)^\circ$ nahe der Briefumschlagsform E_{O5} . Das *anti*-Oxolan befindet sich mit ${}^{\text{Os}}E$ ($Q = 0.36(1) \text{ \AA}$, $\varphi = 6(2)^\circ$) nahe der auch sonst im freien Zustand vorherrschenden Briefumschlagsform von Oxolan-Fünfringen mit dem Ring-O als weggeklappter Ecke.

Beim Anion in **22** (Abbildung 2.40) hingegen verhält es sich genau anders herum. Hier ist das *syn*-Oxolan mit einem Torsionswinkel O4-C5-C6-O5 von 6.1° und einem Phasenwinkel von $192(2)^\circ$ näher dem E_{Os} -Zustand ($Q = 0.36(1) \text{ \AA}$) als das *anti*-Oxolan. Dieses besitzt den Torsionswinkel 24.9° und befindet sich mit $\varphi = 226(2)^\circ$ zwischen ${}^{\text{O1}}T_{\text{C1}}$ und ${}^{\text{O1}}E$ ($Q = 0.34(1) \text{ \AA}$).

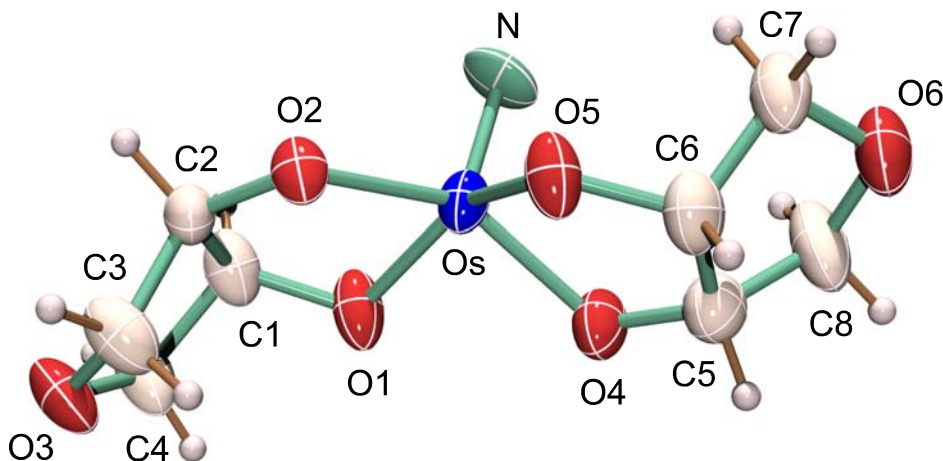


Abbildung 2.40: ORTEP-Darstellung des Anions $[\text{Os}(\text{N})(\text{AnErytH}_{-2})_2]^-$ in Kristallen von **22**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände/ \AA von Os zu: N 1.671(7), O1 1.928(6), O2 1.954(5), O4 1.940(6), O5 1.942(6); Winkel/ $^\circ$: N-Os-O1 108.3(4), N-Os-O2 111.1(3), N-Os-O4 106.1(4), N-Os-O5 106.5(3), O1-Os-O2 82.7(2), O1-Os-O4 88.1(3), O1-Os-O5 145.2(3), O4-Os-O2 142.6(3), O5-Os-O2 84.8(2), O4-Os-O5 82.4(3).

2.8.3 Reaktion von *cis*-(1,2)-Cyclopentandiol mit $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]$ (**15**) und Röntgenstrukturanalyse von $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})\{\textit{cis}-(1,2)-CptdH $_{-2}$ }\mathbf{2}]$ (**23**)

Darstellung und Kristallisation wurden äquivalent zu der Umsetzung mit Anhydroerythritol durchgeführt. Der vollständige Farbumschlag nach hellgelb ist hier jedoch nach erst 1h erfolgt, was auf eine geringere Reaktivität schließen lässt.

Bei der doppelten Koordination von *cis*-(1,2)-Cyclopentandiol an das Os(N)-Zentrum entstehen die gleichen Regioisomere wie bei der Reaktion mit Anhydroerythritol. Das ^{13}C -NMR-Spektrum in Abbildung 2.41 zeigt ein ähnliches Muster wie bei den Umsetzungen mit

Anhydroerythritol. Man sieht für die im freien und gebundenen Diol chemisch äquivalenten C1/C2- und C3/C5-Atome und auch für C4 ein ähnliches Signalmuster.

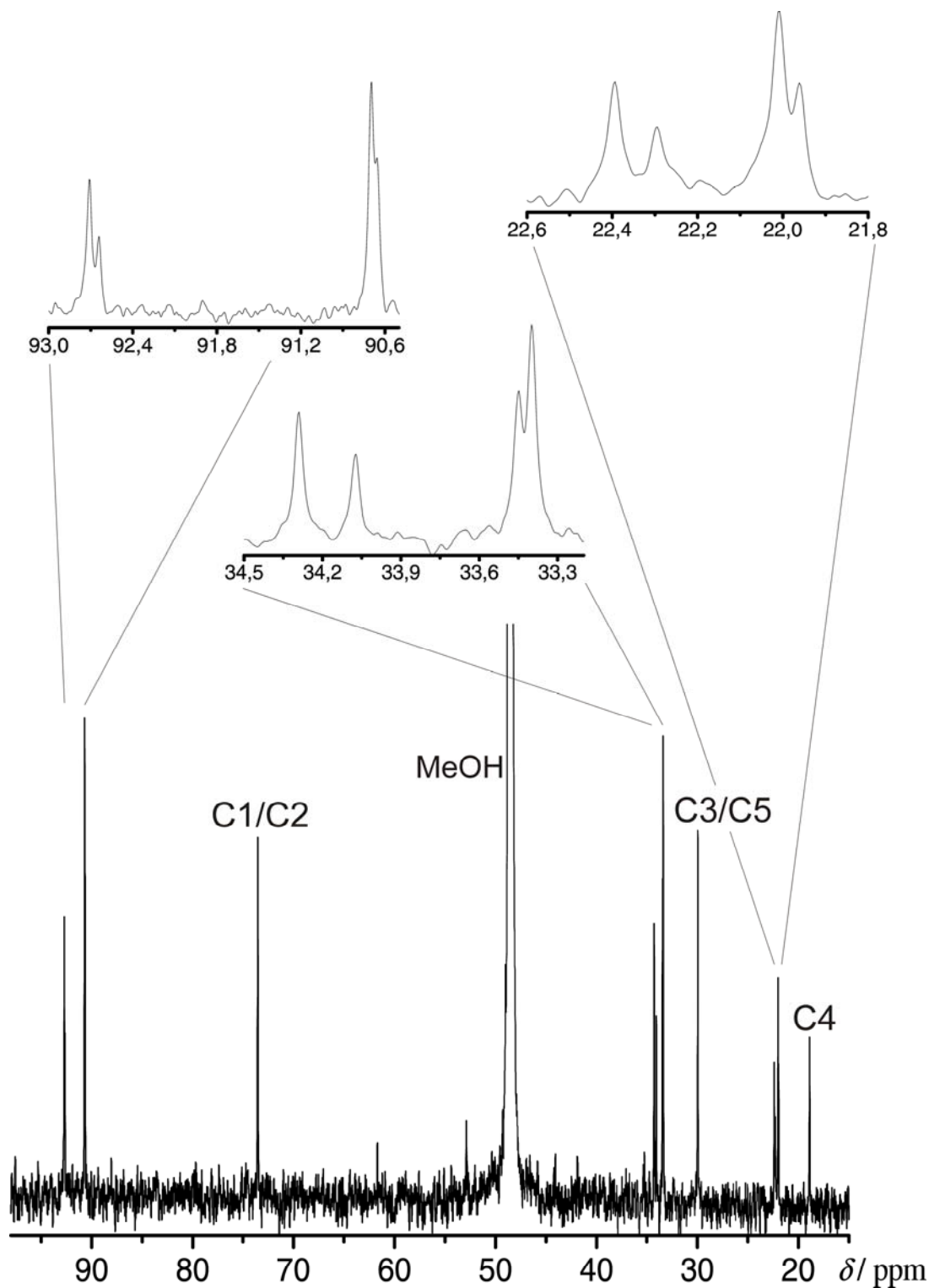


Abbildung 2.41: ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung von $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]$ mit *cis*-(1,2)-Cyclopentandiol.

Die Verschiebungen der Isomere sind in Tabelle 2.10 aufgelistet.

Tabelle 2.10: Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ/ppm) der Reaktionslösung von $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]$ mit *cis*-(1,2)-Cyclopentandiol. Dazu sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta/\text{ppm}$) im Vergleich zu freiem *cis*-(1,2)-Cyclopentandiol in Lösung angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von C-Atomen, die an koordinierende O-Atome binden und somit einen CIS anzeigen, sind **halbfett** dargestellt.

		C1/C2 (<i>anti</i>)	C1'/C2' (<i>syn</i>)	C5/C3 (<i>anti</i>)	C5'/C3' (<i>syn</i>)	C4 (<i>anti</i>)	C4' (<i>syn</i>)
a/s	δ/ppm	90.8	92.9	33.6	34.4	22.1	22.5
	$\Delta\delta/\text{ppm}$	17.1	19.2	3.5	4.3	3.1	3.5
a/a	δ/ppm	90.9		33.6		22.2	
	$\Delta\delta/\text{ppm}$	17.2		3.5		3.2	
s/s	δ/ppm		92.8		34.2		22.4
	$\Delta\delta/\text{ppm}$		19.1		4.2		3.4
Cyclopentandiol	δ/ppm		73.7		30.1		19.0

Im a/s-Isomer sind die beiden Cyclopentanringe durch keine Symmetrieoperation ineinander zu überführen. Durch die Spiegelebene, die durch Os, N und die beiden C4-Atome aufgespannt wird, sind C1 und C2 sowie C3 und C5 chemisch äquivalent. Es sind für jedes Signal des unkomplexierten Diols somit im koordinierten Zustand zwei verschobene Resonanzen zu erwarten, die die gleiche Intensität besitzen. Die Signale für das *anti*-ständige Diol im a/s-Isomer müssten hier neben den Signalen für das a/a-Isomer, die für das *syn*-ständige Diol in der Nähe derer für das s/s-Isomer liegen. Die jeweils herausvergrößerten Bereiche in Abbildung 2.41 zeigen ein solches Muster. Somit entstehen tatsächlich alle drei Isomere. Das Isomer mit dem größten Anteil ist hier das a/s-Isomer. Es ist jedoch schwer zu entscheiden, ob die stärksten oder die schwächsten Signale dem s/s- oder a/a-Isomer zuzuordnen sind. Wird die Signalzuordnung so wie bei der Koordination von Anhydroerythritol getroffen, so ist das schwächere, aber weiter verschobene Signal, das für das s/s-Isomer. Wie man jedoch im Folgeabschnitt sieht, kristallisiert dieses bevorzugt aus der Lösung.

Im Gegensatz zu den Anionen in **20**, **21** und **22** besitzt das Anion in **23** die s/s-Form. Das im Vergleich zu Anhydroerythritol sterisch etwa gleich anspruchsvolle *cis*-(1,2)-Cyclopentandiol zeigt also eindeutig, dass auch diese Koordination möglich ist. **23** kristallisiert in der zu $P 2_1/c$ alternativen Raumgruppe $P 2_1/n$. Die Abbildung 2.42 zeigt das Anion in **23**. Die Kohlenstoffatome an den Fünfringen sind isotrop verfeinert, da das Einführen von Splitlagen bei der Strukturlösung nicht durchführbar war. Die Os-O-Abstände und O-Os-O-Winkel weichen nicht sehr von denen in den bisher vorgestellten Strukturen ab. Die Torsionswinkel O1-C1-C2-O2 und O3-C6-C7-O4 sind mit $-22.8(17)^\circ$ und $36.2(15)^\circ$ im durchschnittlichen Bereich. Mit den Phasenwinkeln $\varphi = 27(9)^\circ$ und $\varphi = 242(3)^\circ$ befinden sich die Cyclopentanringe genau zwischen Twist- und Briefumschlagsform.

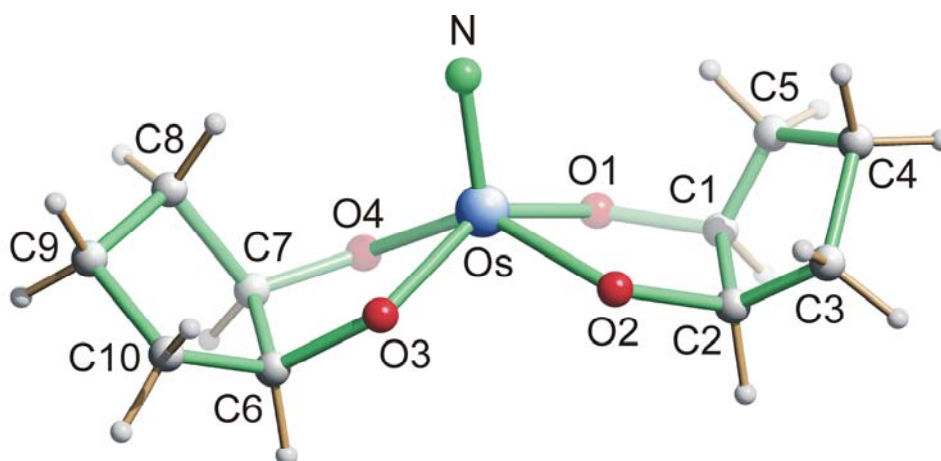


Abbildung 2.42: SCHAKAL-Darstellung des Anions $[\text{Os}(\text{N})\{\text{cis}-(1,2)\text{-CptdH-}_2\}_2]^-$ in Kristallen von **23**. Atome (in Kugeldarstellung): Osmium (groß, blau), Stickstoff (grün), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau), Wasserstoff (klein, grau). Abstände/Å von Os zu: N 1.583(10), O1 1.952(7), O2 1.938(6), O3 1.950(7), O4 1.960(7); Winkel/°: N-Os-O1 111.6(5), N-Os-O2 108.3(4), N-Os-O3 108.3(4), N-Os-O4 110.4(4), O2-Os-O1 83.6(3), O3-Os-O1 83.7(3), O1-Os-O4 138.0(3), O2-Os-O3 143.4(4), O2-Os-O4 84.1(3), O3-Os-O4 82.8(3).

2.8.4 Reaktion von *cis*-(1,2)-Cyclohexandiol mit $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]$ (**15**)

Unter gleichen Bedingungen wie bei Ansätzen mit Anhydroerythrit entstehen bei Versuchen mit *cis*-(1,2)-Cyclohexandiol erst nach 1.5 h klare gelbe Lösungen, die jedoch auch bei längerem Rühren nicht so hellgelb werden wie bei Fünfring-Diolen. Die qualitative Analyse der ^{13}C -NMR-Spektren aus den methanolischen Lösungen ist hier in beiden Fällen nicht eindeutig. Es sind Tieffeldverschiebungen zu beobachten, die jedoch nicht verschiedenen Isomeren zugeordnet werden können. Nach dem Abziehen des Methanols im Vakuum wird der gelbe Feststoff in Dichlormethan gelöst. Unter Eindiffusion von Diethylether erhält man nach fünf bis sechs Tagen hellgelbe Nadeln und hellgelbe Blöcke schlechter Qualität, die keine Strukturanalyse zulassen. Auch das Umkristallisieren aus Lösungsmitteln wie Methanol, Dichlormethan, Chloroform oder Acetonitril liefert keine bessere Qualität.

2.8.5 Reaktion von *trans*-(1*R*,2*R*)-Cyclohexandiol mit $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]$ (**15**) und Röntgenstrukturanalyse von $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})\{(1*R*,2*R*)\text{-ChxdH-}_2\}_2]$ (**24**)

Auch diese Reaktion wurde unter äquivalenten Bedingungen wie mit Glykol, Anhydroerythritol, *cis*-(1,2)-Cyclopentandiol und *cis*-(1,2)-Cyclohexandiol durchgeführt. Die vollständige Gelbfärbung der Lösung ist nach etwa einer Stunde erreicht. Koordiniert das Diol

zweifach und wird enantiomerenreines *trans*-(1*R*,2*R*)-Cyclohexandiol eingesetzt, so kann genau *ein* Isomer entstehen. Bei diesem sind beide Sechsringe durch eine C_2 -Achse entlang der Os-N-Bindung ineinander überführbar. Da das Molekül keine Spiegelebene besitzt, spalten die ansonsten isochronen C1 und C2, C6 und C3, C5 und C4 in jeweils zwei Signale auf. Genau das zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum der methanolischen Lösung. Die Verschiebungen sind in Tabelle 2.11 zusammengefasst.

Tabelle 2.11: Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ/ppm) der Reaktionslösung von $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]$ mit *trans*-(1*R*,2*R*)-Cyclohexandiol. Dazu sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta/\text{ppm}$) im Vergleich zu freiem *trans*-(1*R*,2*R*)-Cyclohexandiol in Lösung angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von C-Atomen, die an koordinierende O-Atome binden und somit einen CIS anzeigen, sind **halbfett** dargestellt.

		C1/C2	C6/C3	C5/C4
	δ/ppm	94.1/89.8	32.8/32.3	25.0/24.6
	$\Delta\delta/\text{ppm}$	19.4/15.1	0.1/−0.4	1.2/0.8
<i>trans</i> -(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-Cyclohexandiol	δ/ppm	74.7	32.7	23.8

Jeweils ausgehend vom entsprechenden Edukt konnte das Anion $[\text{Os}(\text{N})(\text{ChxdH}_2)_2]^-$ mit PPN^+ und AsPh_4^+ jeweils in Form gelber Kristallplättchen durch Eindiffusion von Ether in eine Lösung aus Dichlormethan erhalten werden. Die Strukturlösung gelang jedoch nur mit AsPh_4^+ als Gegenion (Abbildung 2.43).

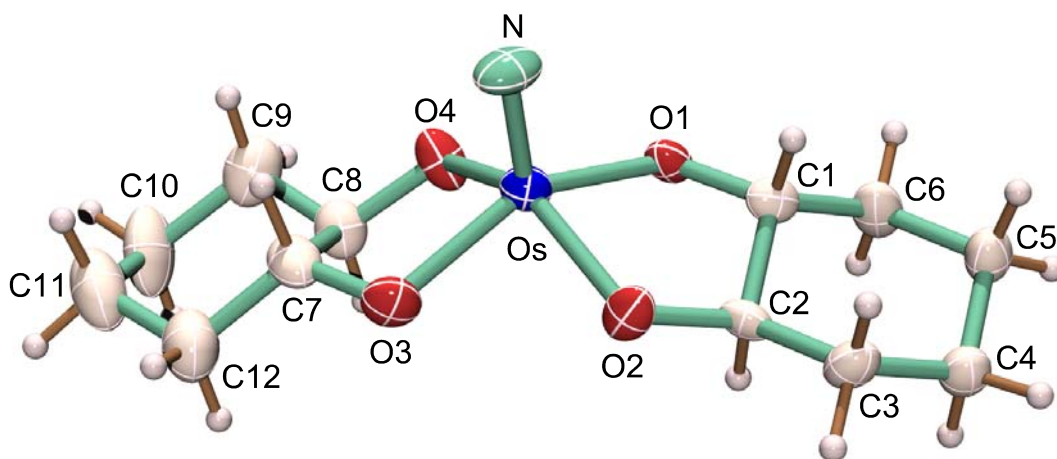


Abbildung 2.43: ORTEP-Darstellung des Anions $[\text{Os}(\text{N})\{(1*R*,2*R*)\text{-ChxdH}_2\}_2]^-$ in Kristallen von **24**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände/Å von Os zu: N 1.638(5), O1 1.975(5), O2 1.956(4), O3 1.978(6), O4 1.983(5); Winkel/°: N-Os-O1 108.5(3), N-Os-O2 109.9(3), N-Os-O3 106.6(3), N-Os-O4 109.6(3), O2-Os-O1 82.8(2), O1-Os-O3 144.89(19), O1-Os-O4 85.41(19), O2-Os-O3 84.7(2), O2-Os-O4 140.58(19), O3-Os-O4 83.7(2).

24 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1$. Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten. Der Torsionswinkel von $44.3(7)^\circ$ an O1-C1-C2-O2 entspricht fast exakt dem des freien Diols ($\tau = 43.4^\circ$). Sechsring-Diole eignen sich also sehr gut zur Bildung von Komplexen mit dem $[\text{Os}(\text{N})]^{3+}$ -Fragment. Nach *Cremer* und *Pople*^[36] befinden sich die Cyclohexan-Sechsringe mit $\theta = 174.7(8)^\circ$ bzw. $176.4(9)^\circ$ nahe den Sesselformen 1C_4 und ${}^7C_{10}$.

2.8.6 Versuche zur Monosubstitution von *cis*-(1,2)-Cyclopentandiol an $[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]^-$ und Röntgenstrukturanalyse von $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})(\text{Cl})_2\{\textit{cis}$ -(1,2)-CptdH₂\}] (25)

Viele Zucker und auch Nukleoside besitzen eine sehr geringe Löslichkeit in Methanol. Deshalb wird in Folgekapiteln die Synthese einiger Verbindungen wie z.B. $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})(\text{Cyd}2',3'\text{H}_2)] \cdot 0.5\text{NaNO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ in Wasser vorgestellt. Es stellt sich jedoch im Laufe dieser Versuche heraus, dass die Kristallisationstendenz in Wasser sehr gering ist, und dass auch durch Eindiffundieren polarer wasserlöslicher organischer Verbindungen und/oder Kühlen die Verbindungen nur auspulvern und nicht kristallisieren.

Durch gemischte Komplexierung soll die Löslichkeit in Methanol erhöht werden. Hierzu werden zunächst zwei Chloro-Liganden an $[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]^-$ durch ein Diol ersetzt, welches durch seinen unpolaren organischen Rest eine gute Löslichkeit in Methanol garantiert. In einer darauf folgenden Synthese wird nun versucht, die verbleibenden zwei Chlor-Atome durch ein in Methanol schlecht lösliches Diol zu ersetzen, in der Hoffnung ein Produkt mit einer noch ausreichenden Löslichkeit zu erhalten.

Für den ersten Schritt dieser Synthese wird als einfaches Diol *cis*-(1,2)-Cyclopentandiol gewählt, wobei zwei Strategien verfolgt werden. Zum einen wird Diol und Base in zweifachem Überschuss zur Metallverbindung eingesetzt, so dass maximal ein Äquivalent an Diol deprotoniert vorliegt. Der Überschuss an Diol wird gewählt, damit die Signale des freien Diols im ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum detektiert werden können, um so die relativen Verschiebungen zu ermitteln. Bei einem anderen Ansatz wird das Diol in leichtem Unterschuss eingesetzt, dafür jedoch vier Äquivalente an Base.

Im ersten Fall wird die Lösung innerhalb von 30 Minuten orange, verändert sich jedoch auch nach längeren Reaktionszeiten nicht mehr. Im ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum in Abbildung 2.44 ist die Bildung von zwei Isomeren – vermutlich das *syn*- und *anti*-Isomer – zu erkennen.

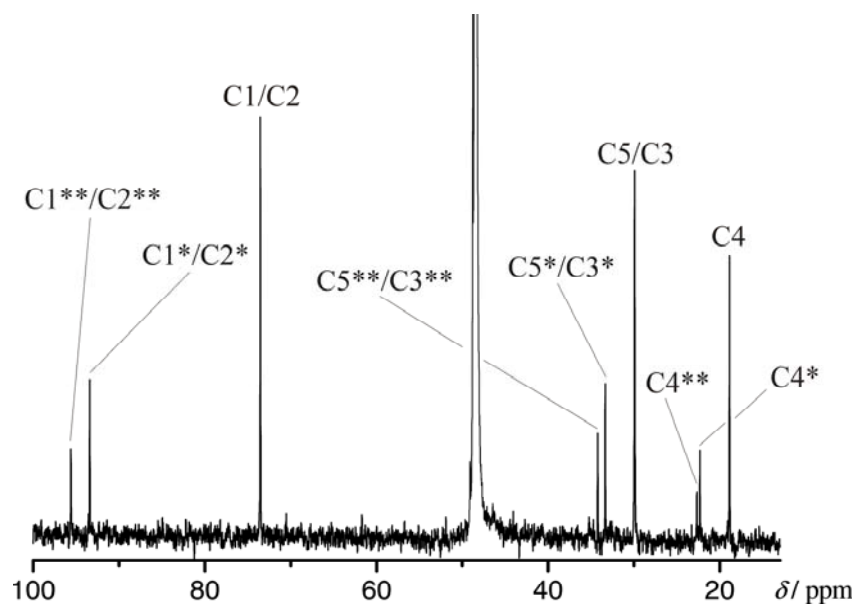


Abbildung 2.44: ^{13}C -NMR-Spektrum einer methanolischen Reaktionslösung von $[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]^-$, *cis*-(1,2)-Cyclopentandiol und Base im Verhältnis 1:2:2. Das starke Signal bei ca. 49 ppm stammt von Methanol. Tieffeldverschobene Kohlenstoffatome sind mit Stern gekennzeichnet. Die gleiche Anzahl der Sterne gibt an, welche Kohlenstoffatome zu einem Komplex gehören.

Die beiden Isomere bilden sich ca. im Verhältnis 3:5 zugunsten der weniger tieffeldverschobenen Signalgruppe. Man kann die Signale dem jeweiligen Isomer nicht eindeutig zuordnen. In Tabelle 2.12 sind die Tieffeldverschiebungen der beiden Isomere aufgelistet.

Tabelle 2.12: Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ/ppm) der Reaktionslösung von $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]$ mit *cis*-(1,2)-Cyclopentandiol. Dazu sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta/\text{ppm}$) im Vergleich zu freiem *cis*-(1,2)-Cyclopentandiol in Lösung angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von C-Atomen, die an koordinierende O-Atome binden und somit einen CIS anzeigen, sind **halbfett** dargestellt.

		C1/C2	C5/C3	C4
Isomer 1	δ/ppm	96.8	34.3	22.8
	$\Delta\delta/\text{ppm}$	23.1	4.2	3.8
Isomer 2	δ/ppm	93.7	33.6	22.5
	$\Delta\delta/\text{ppm}$	20.0	3.5	3.5
freies <i>cis</i> -Cyclopentandiol	δ/ppm	73.7	30.0	19.0

Beim zweiten Ansatz mit Base im Überschuss zeigt sich in dem ^{13}C -NMR-Spektrum, dass die verbleibenden Chloratome – zumindest teilweise – durch Methoxo-Ligand ersetzt werden. Diese Signale kommen mit einer Verschiebung von 12.5–13 ppm im Bereich von 61 bis 62 ppm bei tieferem Feld, wie der rechte herausvergrößerte Bereich in Abbildung 2.45 zeigt.

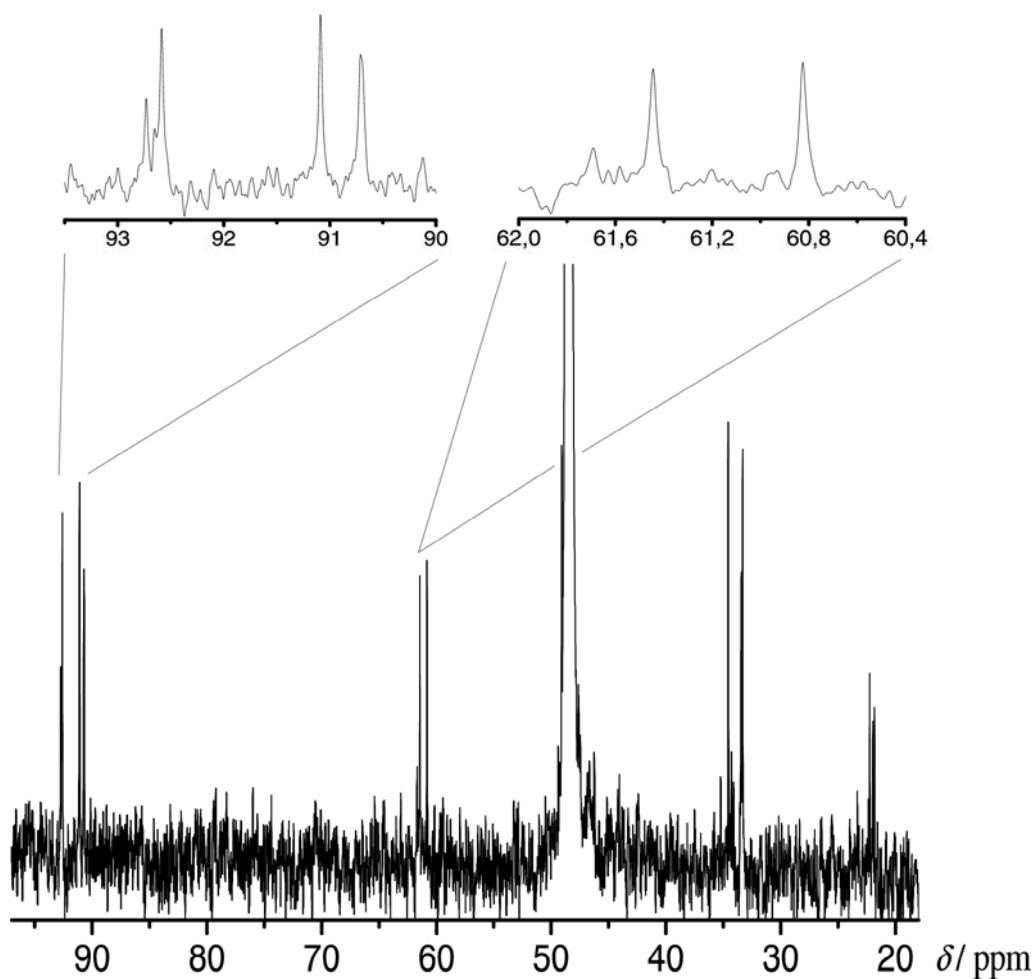


Abbildung 2.45: ^{13}C -NMR-Spektrum einer methanolischen Reaktionslösung von $[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]^-$, *cis*-(1,2)-Cyclopentandiol und Base im Verhältnis 1:0.8:4.

Sieht man sich in Abbildung 2.45 den vergrößerten Bereich links oben an, in dem die C1- und C2-Atome des komplexierten Diols zu erwarten sind, so wird klar, dass hier verschiedene Isomere entstehen. Die Verschiebungen liegen etwas unter denen für die mit Diolato-Ligand monosubstituierten Dichlorokomplexen. Würden beide verbleibenden Chloratome durch einen Methoxo-Ligand ersetzt werden, so hätte man eine Spiegelebene im Molekül und es wäre nur ein Signal im Bereich der tieffeldverschobenen Methoxo-Ligand-Signale zu erwarten.

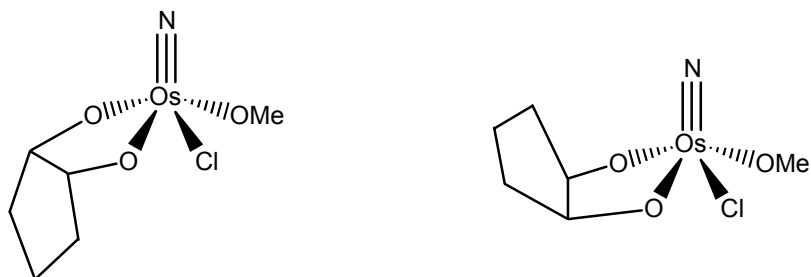


Abbildung 2.46: Zwei mögliche Isomere bei der Reaktion von $[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]^-$, *cis*-(1,2)-Cyclopentandiol und NaOMe im Verhältnis 1:0.8:4.

In diesem Fall hätte man außerdem – bedingt durch die mögliche *syn*- und *anti*-Stellung des Cyclopentanrings – ebenso nur zwei Signale im Bereich von C1 und C2. Dort werden jedoch vier Signale beobachtet. Eine Erklärung hierfür wäre die Bildung der in Abbildung 2.46 abgebildeten Komplexe. Bei der Bildung dieser Komplexe hätte man zwei Signale für den Methoxo-Ligand zu erwarten, je eins pro Komplex. Je ein Signal für C1 und C2 ergäben insgesamt vier Resonanzen. Die Spiegelbildisomere dieser beiden Verbindungen sind chemisch äquivalent.

Die Struktur des Anions in **25** (Abbildung 2.47) zeigt, dass es bei Einsatz von nur zwei Äquivalenten Base möglich ist, das Os-N-Zentrum mit nur einem Diolato-Ligand zu chelatisieren. Es verbleiben zwei Chloro-Liganden am Osmium. Mit AsPh_4^- als Gegenion kristallisiert das Anion durch Eindiffundieren von Diethylether in eine Lösung von **25** in Dichlormethan als orange Plättchen in der monoklinen Raumgruppe $C c$. Der Nitrido-Stickstoff wurde isotrop verfeinert, da bei anisotroper Verfeinerung eine zu große Auslenkung des Schwingungsellipsoids in Os–N-Richtung mit einem zu kleinen Os–N-Abstand von unter 1.40 Å einhergeht. Der Abstand wurde bei 1.48 Å festgehalten. Der Os–O2-Abstand ist mit 1.907 Å der kürzeste, der in dieser Arbeit gefunden wurde. Auch der Torsionswinkel O1–C1–C2–O2 ist mit 14(2)° der bisher kleinste. Der Cyclopentanring besitzt mit $\varphi = 126.7(3)^\circ$ die Twistform 5T_4 .

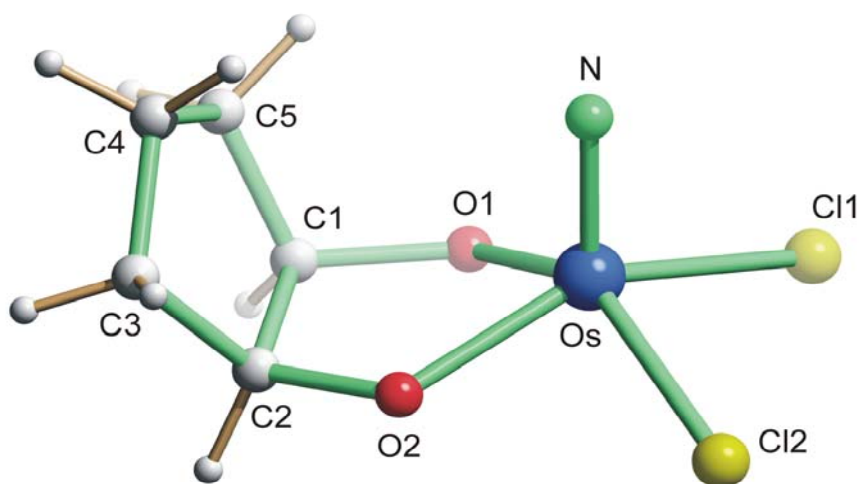


Abbildung 2.47: SCHAKAL-Darstellung des Anions $[\text{Os}(\text{N})(\text{Cl})_2(\text{cis-1,2-CpdH}_2)]^-$ in Kristallen von **25**. Atome (in Kugeldarstellung): Osmium (blau), Chlor (gelb), Stickstoff (grün), Sauerstoff (rot), Kohlenstoff (grau). Abstände/Å von Os zu: N 1.483(19), O1 1.940(15), O2 1.907(13), Cl1 2.311(4), Cl2 2.307(4); Winkel/°: N–Os–O1 109.3(9), N–Os–O2 109.2(9), N–Os–Cl1 103.8(7), N–Os–Cl2 108.2(7), O1–Os–Cl1 146.6(6), O1–Os–Cl2 83.0(4), O2–Os–Cl1 84.1(4), O2–Os–Cl2 142.4(5), O2–Os–O1 81.6(5), Cl2–Os–Cl1 90.4(2).

2.8.7 Versuche zur Darstellung heteroleptischer Bis-Diolato-Komplexe

Um zu untersuchen, ob es möglich ist, heteroleptische Bis-Diolato-Komplexe herzustellen, werden die einfachen Diole Ethylenglykol und *trans*-(1*R*,2*R*)-Cyclohexandiol verwendet. Ersteres kann wegen seiner Spiegelebene senkrecht zur C-C-Bindungsachse, zweiteres wegen seiner C_2 -Drehachse nur in genau einer bestimmten Weise an das Metallzentrum koordinieren. Im Erfolgsfall sind also die ^{13}C -NMR-Spektren aufgrund der möglichen Bildung nur genau eines gemischtsubstituierten Komplexes recht einfach zu interpretieren. Es werden verschiedene Strategien verfolgt und die Ergebnisse ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht. Abbildung 2.48 zeigt die unterschiedlichen Versuche:

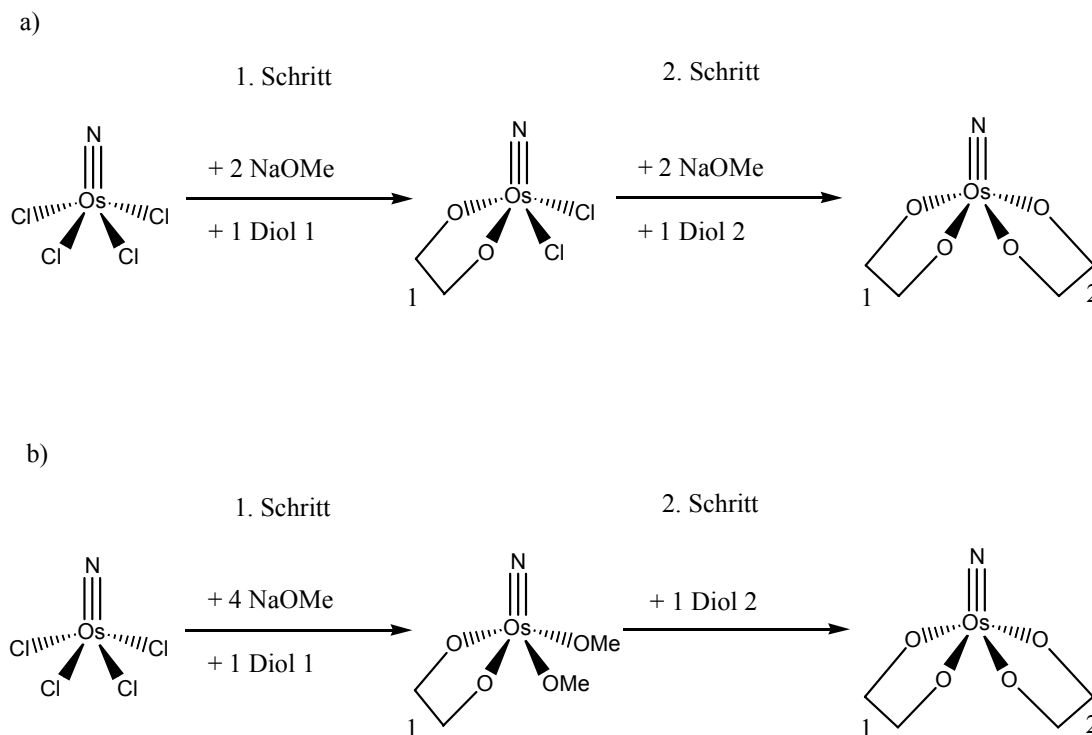


Abbildung 2.48: Darstellungsversuche gemischtsubstituierter Komplexe am Os-N-Zentrum. a) Zugabe des ersten Diols mit genau 2 Äqu. Base, dann 1 h Rühren, dann Zugabe des Zweiten Diols mit genau 2 Äqu. Base. b) Zugabe des ersten Diol mit 4 Äqu. Base, dann 1 h Rühren, Zugabe des zweiten Diols ohne Base.

Im Fall a) wird das erste Diol mit genau zwei Anteilen Base hinzugegeben, dann 1 h gerührt. Im ^{13}C -NMR-Spektrum kann man genau die Monokomplexierung des Diols verfolgen, ohne komplexiertes Methanolat zu sehen. Die Zugabe des zweiten Diols erfolgt anschließend parallel mit der weiteren Zugabe von zwei Anteilen Methanolat. Man lässt wiederum 1 h rühren.

Im Fall b) werden gleich mit dem ersten Diol die zur zweifachen Substitution notwendigen vier Anteile Base hinzugefügt. Nach 1 h rühren bei Raumtemperatur zeigt das ^{13}C -NMR-Spektrum die Komplexierung nur eines Diols an dem Metall, jedoch auch Signale

im Bereich des komplexierten Methanols. Anschliessend wird das zweite Diol hinzugegeben und wiederum 1 h gerührt bevor ein weiteres ^{13}C -NMR-Spektrum aufgenommen wird.

In beiden Fällen werden beide Diole (Ethylenglykol, *trans*-(1*R*,2*R*)-Cyclohexandiol) einmal als Diol 1 und als Diol 2 eingesetzt. Die abschließenden ^{13}C -NMR-Spektren – nach beiden Reaktionsschritten aus den Lösungen aufgenommen – ergeben in allen vier Fällen das gleiche Ergebnis. (Abbildung 2.49) Es bildet sich ein Gleichgewicht zwischen den drei denkbaren Komplexen.

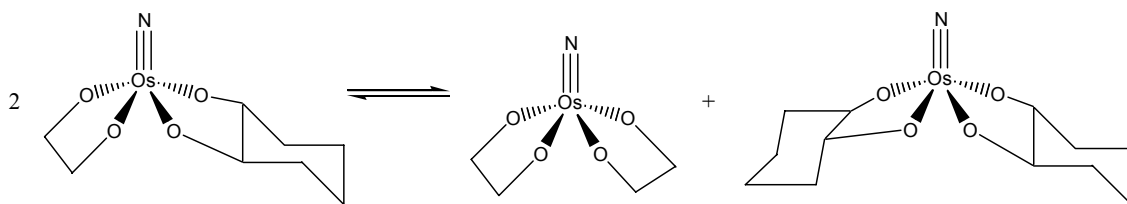


Abbildung 2.49: In methanolischen Lösungen mit $[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]^-$, Glykol, *trans*-(1*R*,2*R*)-Cyclohexandiol und Base im Verhältnis 1:1:1:4 sieht man im ^{13}C -NMR-Spektrum alle drei hier im Gleichgewicht abgebildeten Isomere.

Die Analyse der ^{13}C -NMR-Spektren ergibt folgende Zuordnung (Tabelle 2.13):

Tabelle 2.13: Auswertung des ^{13}C -NMR-Spektrums einer methanolischen Lösung aus $[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]^-$, Ethylenglykol, *trans*-(1*R*,2*R*)-Cyclohexandiol und 4 Äqu. NaOMe

		C1/C2 (Chxd)	C6/C3 (Chxd)	C5/C4 (Chxd)	C1/C2 (Ethd)
$[\text{Os}(\text{N})(\text{ChxdH}_{-2})_2]$	δ/ppm	94.2/89.8	32.9/32.3	25.0/24.5	
$[\text{Os}(\text{N})(\text{EthdH}_{-2})_2]$	δ/ppm				79.1
$[\text{Os}(\text{N})(\text{ChxdH}_{-2})(\text{EthdH}_{-2})]$	δ/ppm	94.3/89.3	32.9/32.7	24.9/23.8	79.5/75.6

Die Werte der Verbindungen $[\text{Os}(\text{N})(\text{EthdH}_{-2})_2]^-$ und $[\text{Os}(\text{N})\{(1*R*,2*R*)-\text{ChxdH}_{-2}\}_2]^-$ weichen nicht signifikant von den in den Tabellen 2.7 und 2.11 zusammengestellten Werten ab.

Im Spektrum erkennt man, dass das Signal von $[\text{Os}(\text{N})(\text{EthdH}_{-2})_2]^-$ ungefähr doppelt so hoch ist wie das Signal von $[\text{Os}(\text{N})\{(1*R*,2*R*)-\text{ChxdH}_{-2}\}_2]^-$. Da vier C-Atome von $[\text{Os}(\text{N})(\text{EthdH}_{-2})_2]^-$ die gleiche Resonanz besitzen, bei der Verbindung $[\text{Os}(\text{N})\{(1*R*,2*R*)-\text{ChxdH}_{-2}\}_2]^-$ jedoch nur jeweils zwei C-Atome isochron sind, so müssen beide Verbindungen im Verhältnis 1:1 in Lösung vorliegen, was die Reaktionsgleichung in Abbildung 2.49 auch bedingt. Die Verbindung $[\text{Os}(\text{N})\{(1*R*,2*R*)-\text{ChxdH}_{-2}\}(\text{EthdH}_{-2})]^-$ besitzt keine isochronen C-Atome. Im Spektrum besitzen die einzelnen Signale aber die gleichen Signalintensitäten wie $[\text{Os}(\text{N})\{(1*R*,2*R*)-\text{ChxdH}_{-2}\}_2]^-$, d.h. der heteroleptische Komplex liegt in doppelter Menge vor. Beim vorliegenden Gemisch liegt das Gleichgewicht der Reaktion, die in Abbildung 2.49 abgebildet ist, auf keiner bevorzugten Seite.

Aufgrund der geringen Kristallisationsneigung der in Wasser synthetisierten heteroleptischen Komplexe im Folgekapitel, stellt sich nun die Frage, ob Polyole, die in Methanol schlecht löslich sind (z.B. Cytidin), durch gemeinsame Substitution mit einem lipophilen Diol am Os-N-Zentrum in Methanol darstellbar und kristallisierbar sind.

2.8.8 Reaktion von Nukleosiden mit $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]$ (15)

Die vier Nukleoside Cytidin, Guanosin, Adenosin und Uridin sind naturgemäß in Wasser gut löslich. Bei der Löslichkeit in Methanol hingegen verhalten sie sich unterschiedlich. Uridin löst sich sehr gut, Cytidin löst sich, jedoch nicht ganz so gut, Adenosin und Guanosin sind nur sehr begrenzt löslich. Alle vier Nukleoside reagieren jedoch auch in Methanol mit $[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]^-$ in Gegenwart von 6 Äqu. NaOMe zu gelben Lösungen oder Suspensionen. So ist Cytidin selbst zwar in Methanol löslich, reagiert jedoch unter zweifacher Koordination an Os-N zu dem Komplex $[\text{Os}(\text{N})(\text{Cyd}2',3'\text{H}-)_2]^-$, der unter diesen Bedingungen – unabhängig davon ob das AsPh_4 - oder $\text{N}(\text{n-Bu})_4$ -Salz eingesetzt wird – mit Na^+ als gelbes Pulver ausfällt und eine klare farblose Lösung hinterlässt. Der gelbe Feststoff löst sich hervorragend in Wasser und kann somit ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht werden.

Guanosin zeigt keine gute Löslichkeit in Methanol, reagiert jedoch trotzdem unter Bildung einer gelben Suspension, aus der sich ein in Wasser löslicher gelber Feststoff abscheidet. Das in Wasser aufgenommene ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt keine Resonanzen für das organische Gegenion, so dass man davon ausgehen kann, dass auch hier das Natrium-Salz ausfällt.

Die Reaktion mit Adenosin verläuft trotz der schlechten Löslichkeit in Methanol zu einer gelben Lösung, die keinen gelben Feststoff abscheidet, jedoch nicht umgesetztes Adenosin als farblosen Feststoff enthält.

Uridin und das daraus gebildete Produkt lösen sich beide sehr gut in Methanol, man erhält eine klare gelbe Lösung.

Die Reaktion von $[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]^-$ mit den Nukleosiden führt in wässrig-basischer Lösung ebenso zum Erfolg. Der Vorteil ist, dass hier alle Edukte und Produkte in Wasser sehr gut löslich sind. Der Nachteil jedoch ist die geringe Kristallisationsneigung in diesem Medium. So können zwar polare protische Lösungsmittel wie Alkohole eindiffundiert werden, in denen das ein oder andere Produkt schlecht löslich ist, jedoch erhält man auf diese Weise nur pulverförmige, nichtkristalline Verbindungen. Deshalb ist – wie in vorangehenden Kapiteln geschildert – versucht worden, heteroleptische Komplexe darzustellen, in denen das eine Diol einen lipophileren Rest besitzt, um die Löslichkeit in Methanol zu steigern.

Da jedoch die Reaktion bei Raumtemperatur ein Gleichgewicht zwischen heterogen und homogen substituierten Komplexen bildet, ist beispielsweise bei einer Reaktionslösung von $[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]^-$, Cytidin und *trans*-(1*R*,2*R*)-Cyclohexandiol (1:1:1) in einer methanolisch basischen Lösung das Ausfallen eines gelben Pulvers zu beobachten. Die ^{13}C -NMR-Analyse ergibt die Verbindung $[\text{Os}(\text{N})(\text{Cyd}2',3'\text{H}_{-2})_2]^-$, die in Methanol schwerlöslich ist und somit dem Gleichgewicht in Lösung entzogen wird. Die überstehende, noch gelbe methanolische Lösung enthält das $[\text{Os}(\text{N})\{(1*R*,2*R*)-\text{ChxdH}_{-2}\}_2]$ -Monoanion.

2.8.8.1 ^{13}C -NMR-spektroskopische Untersuchungen

Bei der Reaktion von $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]$ mit Cytidin in Wasser kann man die Bildung von drei Isomeren beobachten. Durch die unterschiedlichen Signalintensitäten im ^{13}C -NMR-Spektrum lassen sich die Signale zuordnen. Beim aa- und ss-Isomer sind beide Cytidin-Moleküle im Spektrum nicht unterscheidbar, es tragen somit zwei chemisch äquivalente C-Atome zu einem Signal bei. Beim a/s-Isomer hingegen hat jedes C-Atom seine eigene Resonanz. Halbe Intensität im Vergleich zu den Signalen der anderen Isomere bedeutet somit Bildung zu gleichen Teilen.

Daraus ergibt sich eine ungefähre Zusammensetzung von 4 (a/s):4 (a/a):1 (s/s).

Tabelle 2.14 zeigt die Verschiebungen der drei Isomere.

Tabelle 2.14: Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ/ppm) der drei Isomere von $[\text{Os}(\text{N})(\text{Cyd}2',3'\text{H}_{-2})_2]^-$. Dazu sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta/\text{ppm}$) im Vergleich zu freiem Cytidin in Lösung angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von C-Atomen, die an koordinierende O-Atome binden und somit einen CIS anzeigen, sind **halbfett** dargestellt.

		C2'		C3'		C4'		C1'		C5'	C5	C6	C4	C2
		a	s	a	s	a	s	a	s					
a/s	δ/ppm	91.2	91.2	83.1	85.2	87.9	89.1	92.1	94.0					
	$\Delta\delta/\text{ppm}$	17.9	17.9	14.4	16.5	4.7	5.9	2.5	4.4					
a/a	δ/ppm	91.3		83.0		87.6		92.3		≤ 1.0	≤ 0.1	≤ -0.5	≤ 0.1	≤ 0.1
	$\Delta\delta/\text{ppm}$	18.0		14.3		4.4		2.7						
s/s	δ/ppm		91.3		85.3		89.0		94.1					
	$\Delta\delta/\text{ppm}$		18.0		16.6		5.8		4.5					
Cyd	δ/ppm	75.0		69.6		84.7		90.8		60.8	95.5	142.5	156.7	165.6

Der Erhalt von Kristallen aus der methanolischen Lösung ist nicht möglich, da das Produkt schon während der Reaktion aus der Lösung ausfällt. Die Kristallisation aus Wasser führt selbst bei langsamer Eindiffusion diverser Alkohole nur zum Auspulvern der Verbindung. In verschiedenen Kristallisationsansätzen mit allen Alkali- und Erdalkalinitraten als mögliche Kationen ist bei 4 °C im Kühlschrank die Bildung von gelben Kristallprismen zu beobachten. Die Bildung hängt nicht von der Art des Kations ab, sondern – wie sich bei der Röntgenstrukturanalyse herausstellt – von der Anwesenheit von Nitrat-Ionen.

Die Reaktion von $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]$ mit Uridin in Methanol führt zu einem gut löslichen Produkt. Tabelle 2.15 zeigt ebenso die Bildung von drei Isomeren. Die Isomerenverteilung ist hier nahezu gleich wie bei der Reaktion von Cytidin in Wasser.

Die Kristallisation durch Abkühlen der Lösung oder Eindiffundieren von lipophilen Lösungsmittel, wie Diethylether, Dichlormethan und Chloroform gelingt nicht.

Tabelle 2.15: Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ/ppm) der Reaktionslösung von $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]$ mit Uridin. Dazu sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta/\text{ppm}$) im Vergleich zu freiem Uridin in Lösung angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von C-Atomen, die an koordinierende O-Atome binden und somit einen CIS anzeigen, sind **halbfett** dargestellt.

		C2'		C3'		C4'		C1'		C5'	C5	C6	C4	C2
		a	s	a	s	s	s	a	s					
a/s	δ/ppm	90.2	90.5	83.1	85.1	87.8	89.1	92.0	93.9					
	$\Delta\delta/\text{ppm}$	17.2	17.5	14.3	16.3	4.5	5.8	3.2	5.1					
a/a	δ/ppm	90.2		83.1		87.6		92.1		≤ 0.7	≤ 0.2	≤ 1.3	≤ -0.8	≤ -0.9
	$\Delta\delta/\text{ppm}$	17.2		14.3		4.3		3.3						
s/s	δ/ppm		90.5		85.1		89.1		93.9					
	$\Delta\delta/\text{ppm}$		17.5		16.3		5.8		5.2					
Urd	δ/ppm	73.0		68.8		83.3		88.8		60.2	101.2	140.4	154.5	170.3

Die Reaktion von $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]$ mit Guanosin führt zu drei in Wasser löslichen Komplexen, die ebenso wie bei den beiden bisher vorgestellten Nukleosiden die gleiche Verteilung besitzen. Die Kristallisation gelang weder durch Kühlen oder Eindiffundieren eines Fällungsmittels, noch durch Zugabe eines anderen Kations. Die Zuordnung der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum ist in Tabelle 2.16 dargestellt.

Tabelle 2.16: Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ/ppm) der Reaktionslösung von $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]$ mit Guanosin. Dazu sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta/\text{ppm}$) im Vergleich zu freiem Guanosin in Lösung angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von C-Atomen, die an koordinierende O-Atome binden und somit einen CIS anzeigen, sind **halbfett** dargestellt.

		C2'		C3'		C4'		C1'		C5'	C5	C8	C4	C2	C6
		a	s	a	s	a	s	a	s						
a/s	δ/ppm	92.0	90.9	85.3	86.8	89.2	89.4	92.5	92.5						
	$\Delta\delta/\text{ppm}$	19.1	18.0	14.4	15.9	3.4	3.6	4.1	4.1						
a/a	δ/ppm	92.1		85.3		88.7		92.5		≤ 0.5	≤ -0.3	≤ 0.2	≤ -0.4	≤ -0.3	≤ 0.6
	$\Delta\delta/\text{ppm}$	19.2		14.4		2.9		4.1							
s/s	δ/ppm		90.5		85.1		89.1		93.9						
	$\Delta\delta/\text{ppm}$		17.8		15.8		3.4		4.3						
Gua	δ/ppm		72.9		70.9		85.8		88.4	61.6	117.9	135.9	155.4	159.3	166.2

Die Reaktion von Adenosin mit $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]$ führt zu einem ähnlichen ^{13}C -NMR-Spektrum, wie bei den anderen Nukleosiden. Die Qualität des Spektrums reicht nicht aus, um eine genaue Zuordnung der Signale zu treffen. Auch hier bilden sich folglich die drei erwarteten Isomere.

Interessant ist, dass sich nie eine Komplexierung über ein Stickstoffatom der Purin- oder Pyrimidin-Base ergibt. Die chelatisierende Komplexierung über das Diolat ist immer bevorzugt.

2.8.8.2 Röntgenstrukturanalyse von $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})(\text{Cyd}2',3'\text{H}_2)] \cdot 0.5 \text{NaNO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (26)

Die Kristallisation des a/s-Isomers gelingt erst durch Zugabe von einem Äquivalent Natriumnitrat zu der wässrig-basischen Reaktionslösung. Auf diesem Wege entstehen in drei bis vier Tagen bei 4 °C orange-gelbe Prismen. **26** (Abbildung 2.50) kann in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1$ gelöst werden und enthält vier Formeleinheiten. Os–O-Bindungen und O–Os–O-Winkel befinden sich im bisher beobachteten Bereich. Der Os–N-Abstand ist mit unter 1.6 Å relativ kurz.

Der Torsionswinkel O11–C22–C33–O22 am *anti*-ständigen Furanosering (a) beträgt $-17.4(15)^\circ$, der des *syn*-ständigen (s) $28.9(14)^\circ$ (O62–C111–C121–O71). Mit den

Phasenwinkel $\varphi = 19(3)^\circ$ (a) und $288(3)^\circ$ (s) befinden sich die Ribosegrundgerüste in der ${}^{O31}T_{C11}$ - bzw. ${}^{C121}E$ -Form.

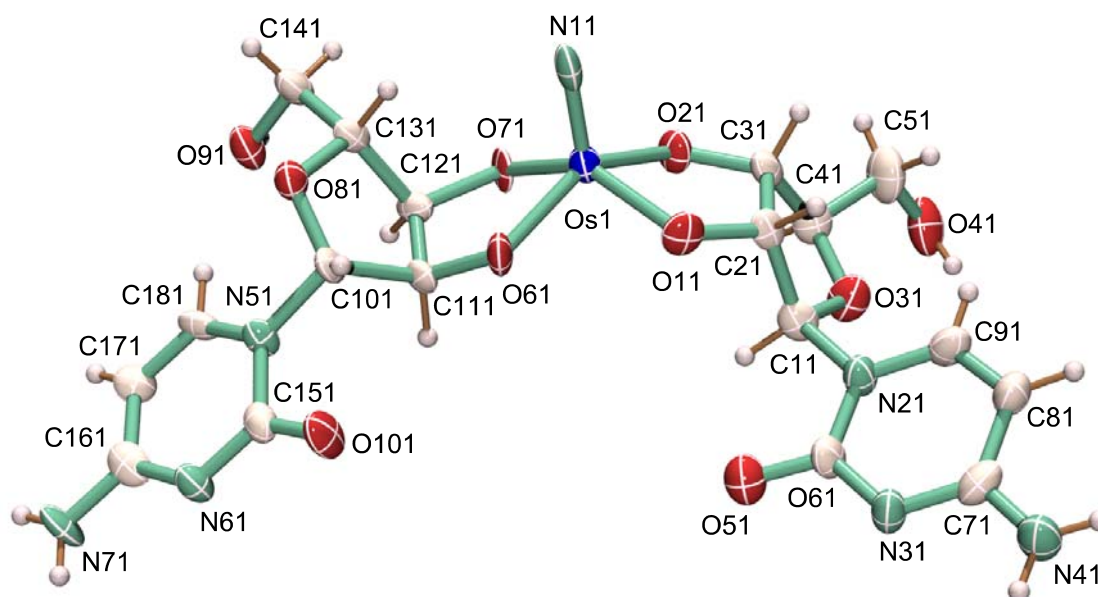


Abbildung 2.50: ORTEP-Darstellung des Anions $[\text{Os}(\text{N})(\text{Cyd}2',3'\text{H}_2)]^-$ in Kristallen von **26**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände/Å von Os1 zu: N11 1.578(13), O11 1.959(9), O21 1.957(9), O61 1.962(9), O71 1.946(8); Winkel/°: N11-Os1-O11 110.6(5), N11-Os1-O21 109.6(5), N11-Os1-O61 108.2(5), N11-Os1-O71 106.7(5), O21-Os1-O11 83.4(4), O11-Os1-O61 85.6(4), O71-Os1-O11 142.7(4), O21-Os1-O61 142.1(4), O71-Os1-O61 83.2(3); Abstände/Å von Os2 zu: N12 1.556(14), O12 1.981(8), O22 1.960(10), O62 1.968(9), O72 1.980(9); Winkel/°: N12-Os2-O12 109.2(5), N12-Os2-O22 107.0(5), N12-Os2-O62 107.8(4), N12-Os2-O72 106.8(5), O22-Os2-O12 82.2(4), O12-Os2-O62 87.6(4), O72-Os2-O12 143.9(4), O22-Os2-O62 145.2(4), O72-Os2-O62 81.6(4).

2.8.9 Reaktion anderer Kohlenhydrate mit $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]$ (**15**)

Die Umsetzung von Methyl- β -D-ribofuranosid mit $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]$ im Verhältnis 2:1 in Methanol in Gegenwart von sechs Äquivalenten Base führt zur Gelbfärbung der Lösung. Im ${}^{13}\text{C}$ -NMR-Spektrum verschwinden die Edukt-Signale des freien Zuckers völlig. Es erfolgt also die vollständige Koordination am Os-N-Zentrum unter Substitution aller vier Chloratome. Tabelle 2.17 zeigt die Verschiebungen der drei Isomere, die wie bei den Anionen $[\text{Os}(\text{N})(\text{AnErytH}_2)_2]^-$ und $[\text{Os}(\text{N})\{\text{cis-(1,2)-CptdH}_2\}_2]^-$ in Lösung enthalten sind. Auch hier entstehen die a/a-, a/s- und s/s-Isomere, im ungefähren Verhältnis 3:2:0.5.

Tabelle 2.17: Verschiebungen der Signale im ^{13}C -NMR-Spektrum (δ/ppm) der Reaktionslösung von $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]$ mit Methyl- β -D-ribofuranosid. Dazu sind jeweils die relativen Verschiebungen ($\Delta\delta/\text{ppm}$) im Vergleich zu freiem Methyl- β -D-ribofuranosid in Lösung angegeben. $\Delta\delta$ -Werte von C-Atomen, die an koordinierende O-Atome binden und somit einen CIS anzeigen, sind **halbfett** dargestellt.

		C1	C2	C3	C4	C5	C6						
a/s	δ/ppm	110.4	110.1	96.8	94.5	92.3	91.1	88.1	86.1	64.3	64.3	54.0	54.0
	$\Delta\delta/\text{ppm}$	1.6	1.3	21.9	19.4	20.9	19.7	4.2	2.2	0.4	0.4	0.2	0.2
a/a	δ/ppm	110.4	94.5	91.0	86.1	64.3	54.0						
	$\Delta\delta/\text{ppm}$	1.6	19.4	19.6	2.2	0.4	0.2						
s/s	δ/ppm	109.9	96.9	92.3	88.1	64.3	54.0						
	$\Delta\delta/\text{ppm}$	1.1	22.0	20.9	4.2	0.4	0.2						
Methyl- β -D-ribofuranosid	δ/ppm	108.8	74.9	71.4	83.9	63.9	54.2						

Bei der Umsetzung von $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]$ mit Methyl- β -D-glucopyranosid sieht man im ^{13}C -NMR-Spektrum der Reaktionslösung nicht die Bildung eines bevorzugten Isomeres. Bei der Monokomplexierung eines Moleküls am Metall kann es durch die Komplexierungsmöglichkeiten in 2,3- oder 3,4-Stellung – bezüglich der OH-Gruppen – zu vier verschiedenen Isomeren (bedenke jeweils die *syn*- und die *anti*-Stellung) kommen, so dass bei der Bindung von zwei Methylpyranosiden zehn verschiedene Isomere vorliegen können. Im erwarteten Bereich der CIS-bedingten Verschiebungen (zw. 80 und 95 ppm) der C-Atome in α -Stellung kann man im ^{13}C -NMR-Spektrum zahlreiche Signale erkennen, die jedoch im starken Hintergrundrauschen keine Zuordnung zulassen. Im Bereich von C6 und des Methoxy-Kohlenstoffatoms sind die Verschiebungen erfahrungsgemäss bei der Bildung verschiedener Isomere nur geringfügig unterschiedlich. Im Spektrum sieht man dort tatsächlich viele verschiedene Signale, die sich insgesamt vom Untergrund abheben. Diese Beobachtung stützt die Vermutung der Bildung zahlreicher Isomere. Gleiches gilt auch für Umsetzungen mit den Polyolen Erythritol und D-Threitol.

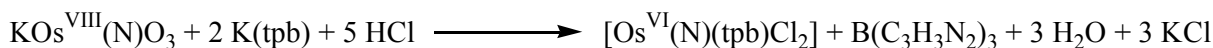
Deshalb wurden bei weiteren Versuchen mit $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]$ Zucker wie 2-Desoxy-D-Ribose, 2-Desoxy-D-Galactose und 2-Desoxy-D-Glucose eingesetzt, bei denen durch die fehlende Hydroxygruppe in 2-Stellung nur ein 3,4-Chelatkomplex gebildet werden kann. Die Ansätze erfolgten wie die mit den wasserlöslichen Nukleosiden in Wasser. Die Umsetzung bei RT führte jedoch nicht zu den bekannten gelben Lösungen, sondern verfärbten diese dunkel mit der Bildung eines dunkelbraunen Niederschlags. Das ^{13}C -NMR-Spektrum zeigt nur starkes Rauschen. Bei Kühlung des gleichen Ansatzes auf 4 °C, kann man klare gelbe Lösungen erhalten, die sich bei 4 °C gekühlt erst nach drei bis fünf Tagen dunkel färben. Jedoch ist auch hier nur Rauschen im Kernresonanzspektrum zu erkennen. Zahlreiche Kristallisationsversuche mit Alkali-, Erdalkali- und einigen organischen Kationen blieben

erfolglos. Das gleiche Ergebnis erhält man bei der Verwendung der Zucker Ribose und Fructose bei Ansätzen in Methanol.

2.9 Reaktion von [Os(N)(tpb)Cl₂] mit Anhydroerythritol

Wie *Oßberger*^[42] beschreibt, kann das zu [Os(N)(tpb)Cl₂] isoelektronische [Re(O)(tpb)Cl₂] in Methanol in Gegenwart von zweifacher Menge Triethylamin als Base mit Diolen unter Refluxieren zur Reaktion gebracht werden. *Oßberger*^[42] gelang die Strukturbestimmung von [Re(O)(tpb)(AnErytH₋₂)], [Re(O)(tpb)(Me-β-D-Galp3,4H₋₂)], [Re(O)(tpb)(D-Thre2,3H₋₂)] und [Re(O)(tpb)(Eryt1,2H₋₂)].

Nach *Mayer et al.*^[43] gelingt die Synthese von [Os(N)(tpb)Cl₂] problemlos nach folgender Redox-Reaktion:



Hierbei wird ein Äquivalent des Liganden dazu benutzt, Os^{VIII} zu Os^{VI} zu reduzieren.

Bei analogen Versuchen zu *Oßbergers*^[42] Umsetzungen mit dem isoelektronischen [ReO]³⁺-Fragment in Methanol zeigte [Os(N)(tpb)Cl₂] keinerlei Reaktion gegenüber Diolen. ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen dieser basisch-methanolischen Lösungen nach Erhitzen auf 80 °C lassen beinahe zu jeder Zeit nur die Komplexbildung von Methanol unter Substitution der Chloroliganden erkennen.

Der Chelateffekt kommt hier nicht zum Tragen.

Löst man jedoch [Os(N)(tpb)Cl₂] in Dichlormethan und gibt ein Gemisch aus zwei Anteilen Anhydroerythritol und vier Anteilen DBU als Base hinzu, so wird die hellrote Lösung nach zwei Stunden rühren bei Raumtemperatur dunkelrot. Das davon aufgenommene ¹³C-NMR-Spektrum (Abbildung 2.51) lässt CIS-verschobene Signale des Diols erkennen, jedoch ist die Umsetzung nur sehr gering.

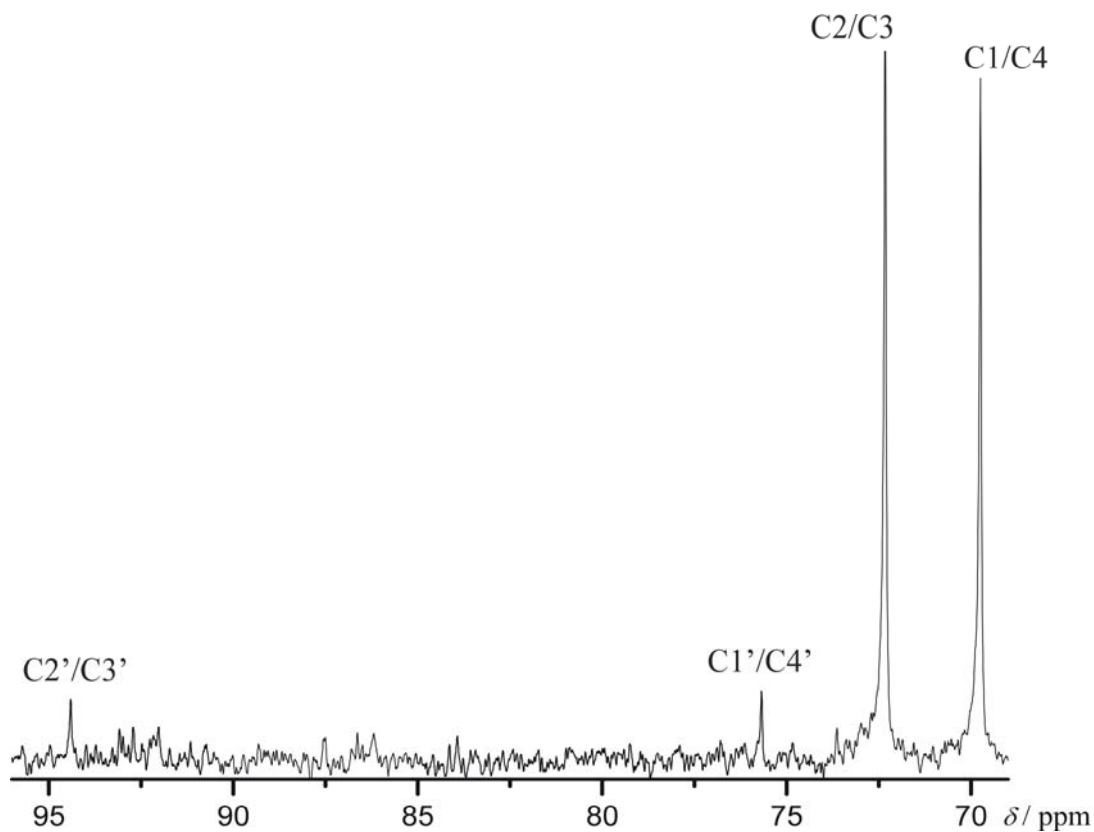


Abbildung 2.51: ^{13}C -NMR-Spektrum von $[\text{Os}(\text{N})(\text{tpb})\text{Cl}_2]$, Anhydroerythritol und Base im Verhältnis 1:2:4 in Dichlormethan.

Aufgrund des facialen Liganden tpb können mit Anhydroerythritol hier nur zwei C_S -symmetrische Komplexe entstehen, jedoch in der Weise, dass der Oxolan-Ring einmal *syn* zum Nitrido-Liganden und einmal *anti* zu diesem steht. In Abbildung 2.51 ist im Spektrum nur die Bildung eines Isomeres zu erkennen.

3 Diskussion

3.1 Strukturen heteroleptischer Nitrosyl-Ruthenium-Polyolato-Komplexe

Die gemischten Komplexe $[(mer-dien)(cis-Cl_2)(NO)Ru]^+$ und $[(tacn)(cis-Cl_2)(NO)Ru]^+$ erweisen sich als geeignete Edukte zur Synthese heteroleptischer Polyolato-Metall-Komplexe. Bedingt durch die dreifache positive Ladung des $\{RuNO\}^6$ -Fragments und die Bindung an doppelt deprotonierte Polyolato-Liganden sind die Verbindungen **8-13** einfach positiv geladen. Für den Erhalt von Kristallen erweist sich das Tetraphenylborat-Anion als geeignetes Gegenion. Die relativ geringe Reaktivität dieser Edukt-Kationen zeigt sich einerseits in den Reaktionsbedingungen, so muss man bei einem pH von 13.5 entweder erhitzen oder bei einer hohen Konzentration des Kations (0.25 M) in einer 0.5 M NaOH-Lösung mehrere Stunden bei Raumtemperatur rühren, andererseits aber auch an der Tatsache, dass 1,3-Diole, die als schwache Liganden gelten^[44], nicht umgesetzt werden.

Alle $\{RuNO\}^6$ -Komplexe sind durch die oktaedrische Koordination des d^6 -Metallions geprägt, das mit relativ starken Liganden als low-spin-Komplex eine hohe energetische Aufspaltung besitzt und vergleichsweise inert ist. Das merkt man zum einen daran, dass sich bei der Reaktion mit einem hohen Überschuss an Diol die vollständige Umsetzung der Edukte einstellt, andererseits bei dem Auflösen der als Tetraphenylborat-Salz auskristallisierten Verbindung $[(tacn)(NO)Ru(AnErytH_{-2})]BPh_4$ (**8**) – die im Kristall nur eins von zwei Isomeren enthält – das ^{13}C -NMR-Spektrum auch nach mehreren Tagen nur das eine Isomer in Lösung erkennen lässt.

3.1.1 NMR-Spektroskopie

Einer der Gründe, Untersuchungen an Ruthenium-Kohlenhydrat-Wechselwirkungen mit $\{RuNO\}^6$ zu unternehmen, ist ihr Diamagnetismus, der es möglich macht, den Reaktionsverlauf NMR-spektroskopisch zu verfolgen. ^{13}C -NMR-Spektren der Lösungen von **8-13** zeigen einen deutlichen CIS – ein typische Tieffeldverschiebung von Kohlenstoffatomen der an über Sauerstoffatome metallgebundenen Diole. Die kinetische Inertheit der Edukt- und Produkt-Ruthenium-Komplexe ist der Grund dafür, dass die Signale der metallgebundenen und ungebundenen Diole getrennt in den Spektren erscheinen. CIS-

Werte entnimmt man am besten den Spektren, die direkt aus der wässrigen Reaktionslösung gewonnen werden, weil diese die Signale des Komplexes und der freien Diole enthalten (die DMSO-Spektren der reinen Produkte, die im Experimentellen Teil angegeben sind, zeigen keine Signale des freien Diols).

Die im zeitlichen Mittel C_S -symmetrischen Komplexkationen in **8**, **10** und $[(\text{tacn})(\text{NO})\text{Ru}\{\text{cis-(1,2)-CptdH-2}\}]^+$ zeigen für die jeweils gespiegelten und damit isochronen C-Atome nur jeweils ein Signal.

Es kann jedoch bei der Synthese die Komplexbildung in *syn*- und *anti*-Stellung – bezüglich der räumlichen Ausrichtung des 5- und 6-Ringes zum Nitrosyl-Ligand – stattfinden. Bei den Komplexen mit Anhydroerythritol (Hauptisomer [HI] zu Nebenisomer [NI] 3:1) und *cis*-(1,2)-Cyclopentandiol (HI:NI 2:1) ist das Hauptisomer im ^{13}C -NMR-Spektrum etwas weiter verschoben als das Nebenisomer. Bei dem Komplex mit *cis*-(1,2)-Cyclohexandiol (HI:NI 4:1) verhält es sich genau umgekehrt. Die stärkere Bevorzugung des einen Isomeres bei der Umsetzung mit Anhydroerythritol kann die intramolekulare Wasserstoffbrücke des Oxolan-Sauerstoff-Atoms zum N-H-Donor (tacn) erklären. Jedoch auch bei der Reaktion mit Cyclopentandiol – das diese Möglichkeit zur Wasserstoffbrückenbindung nicht hat – entsteht bevorzugt *ein* Isomer.

Die CIS-Werte der Verbindungen, die bei der Reaktion von **7** mit Anhydroerythritol, *cis*-(1,2)-Cyclopentandiol und *cis*-(1,2)-Cyclohexandiol entstehen, variieren von 16.2 bis 9.1 ppm (Anhydroerythritol: 16.8 (HI), 14.1 (NI) für die Diol-Kohlenstoffe, 4.7 (HI), 2.5 (NI) für die Kohlenstoffe benachbart zum Diol; *cis*-Cyclopentandiol: 15.7 (HI), 12.7 (NI) und 4.4 (HI), 2.3 (NI) und zusätzlich 4.2 (HI), 2.3 (NI) für die Kohlenstoffe mit der grössten Entfernung zu Ruthenium; *cis*-Cyclohexandiol: 12.0 (NI), 9.1 (HI) und 2.6 (NI), 0.8 (HI) und 1.0 (NI), 0.7 (HI) ppm).

Je grösser der CIS des Diol-Kohlenstoff-Atoms, desto grösser auch der CIS des dazu benachbarten Kohlenstoff-Atoms.

Die Verbindung **9** hingegen, deren Ligand *trans*-(1*R*,2*R*)-Cyclohexandiol im ungebundenen Zustand eine C_2 -Drehachse hat, die durch die Koordination an das $[(\text{NO})\text{Ru}(\text{tacn})]^{3+}$ -Fragment verlorengelassen, weist im ^{13}C -NMR-Spektrum sechs einzelne Signale, also eines für jedes Kohlenstoff-Atom auf. Aufgrund des Einsatzes des enantiomerenreinen Diols kann hier nur genau ein Isomer gebildet werden. Die koordinationsbedingten Tieffeldverschiebungen mit den Signalen bei 14.1/9.6 (C1/C2), 1.2/0.6 (C6/C3) und 0.5/0.1 (C5/C4) ppm fällt hier etwas geringer aus als bei den Verbindungen mit Anhydroerythritol und *cis*-(1,2)-Cyclopentandiol, aber etwas stärker als bei *cis*-(1,2)-Cyclohexandiol.

Vergleichbare CIS-Werte findet man bei den Verbindungen von **7** mit den Methylpyranosiden, die hier ca. bis zu 14 ppm am Diol-Kohlenstoff ausmachen. Die Verbindungen von **5b** mit Methylpyranosiden weisen jedoch nur einen maximalen CIS von bis zu 10 ppm auf.

Das Spektrum von **5b** mit Cytidin zeigt jedoch insgesamt die stärkste Tieffeldverschiebung (16.7/16.0 ppm für das HI, 14.5/16.5 ppm für das NI an C2/C3).

Es lassen sich folgende Schlüsse ziehen:

1. Fünfring-Diole zeigen einen stärker ausgeprägten CIS als Sechsring-Diole, sowohl am Diol-Kohlenstoff-Atom als auch an den benachbarten Kohlenstoff-Atomen.
2. Die Koordination an *cis* zueinander ständigen OH-Gruppen an Sechsring-Diolen wirkt sich etwas geringer auf den CIS aus, als bei *trans* zueinander ständigen Diol-Funktionen.
3. Bei gleichen Liganden bedingt das Fragment $[(\text{NO})\text{Ru}(\text{tacn})]^{3+}$ eine stärkere Tieffeldverschiebung als das Fragment $[(\text{NO})\text{Ru}(\text{dien})]^{3+}$ (vergleiche die CIS-Werte von **1** und **2**^[16] mit denen von **8** und **9**).

3.1.2 Isomerenbildung bei Glykosid- oder Nukleosid-Liganden

Wie bereits erwähnt sind die Hydroxygruppen der Diole Anhydrerythritol, *trans*-(1*R*,2*R*)-Cyclohexandiol und *cis*-(1,2)-Cyclopentandiol (zumindest im zeitlichen Mittel) chemisch äquivalent. Im Falle der Bindung an das $[(\text{NO})\text{Ru}(\text{dien})]^{3+}$ -Fragment können durch den Austausch der Diolfunktionen keine Komplexisomere (jedoch Enantiomere) entstehen. Bei Bindung an $[(\text{NO})\text{Ru}(\text{tacn})]^{3+}$, bei dem beide Sauerstoff-Atome immer *cis* zum NO stehen, kann es bei den *cis*-Diolen zu *syn*- und *anti*-Ausrichtung des Kohlenhydratringes und somit zur Bildung von zwei Isomeren kommen.

Für den Fall betrachtet, dass ein Methylpyranosid-Ligand nur in 2,3-Stellung koordiniert, gibt es für beide Edukte (**5b** und **7**) jeweils zwei Koordinationsmöglichkeiten. Im Falle von **5b** kann einmal O2 der *trans*-Sauerstoff zu NO, das andere Mal O3 in dieser Position sein. Bei der Koordination an **7** kann auf diese Art und Weise unterschieden werden, dass man das Ring-Sauerstoff-Atom im sesselförmigen Sechsring einmal in Richtung des NO-Liganden geklappt sieht, oder das Pyranosid um 180° gedreht mit dem Ring-Sauerstoff-Atom geklappt in die entgegengesetzte Richtung. Zusätzlich können sich jeweils – aus den gleichen Gründen – über die 3,4-Stellung zwei weitere Isomere bilden.

Bei der Reaktion von **5b** mit Methyl- α/β -D-glucopyranosid und Methyl- β -D-xylopyranosid, die nur äquatoriale OH-Gruppen haben, werden im ^{13}C -NMR-Spektren im Bereich für C2, C3, C4 und C5, 16 neue Resonanzen alle ungefähr gleicher Intensität beobachtet. Die Spektren mit den Pyranosiden, die eine *trans*- und eine *cis*-Stellung in 2,3- und 3,4-Position (unabhängig in welcher Abfolge) besitzen, zeigen jedoch in diesem Bereich nur 12 Signale (nahezu gleicher Intensität). Im Falle von Methyl- β -D-ribosepyranosid, welches in 2,3- und in 3,4-Position zueinander *cis*-ständige OH-Gruppen hat, bilden sich zwei Isomere gleicher Intensität.

Hinsichtlich dieser Ergebnisse kann man folgern, dass bei der Bindung an ein Pyranosid über eine Diol-Funktion, die eine äquatoriale und eine axiale OH-Gruppe am Sechsring aufweist, sich nur eines von zwei denkbaren Isomeren über diese Diol-Funktion bildet. Sterische Effekte dürfte diese Bevorzugung nicht als Grund haben, da bei den (NO)Ru(dien)-Komplexen zu beiden Sauerstoff-Atomen der Diolfunktion jeweils zwei Stickstoff-Atome des meridional komplexierenden dien-Liganden *cis* stehen und somit der Komplex in beiden möglichen Richtungen sterisch gleich anspruchsvoll ist. Der entscheidende Faktor könnte hier die *trans*-Stellung des Nitrosyl-Liganden zu nur einem Sauerstoff-Atom sein. Komplex **10**, der *cis*-(1,2)-Cyclohexandiol als Liganden besitzt, trägt zwar nur Sauerstoff-Atome mit *cis*-Stellung zu NO, zeigt aber für Ru-O(axial) einen um 4.3 pm kürzeren Bindungsabstand als Ru-O(equatorial). Bei den Komplexen mit NO *trans* zu einem Sauerstoff scheint das besser donierende Sauerstoff-Atom immer selektiv gegenüber dem NO zu liegen, da dieser die Rückbindung vom Metall in das π^* (NO)-Orbital stärken kann.

Bei der Reaktion von **7** mit Methylpyranosiden werden sehr ähnliche Ergebnisse erhalten. Auch hier entstehen bei den Umsetzungen mit den *trans/trans*-Pyranosiden vier Isomere zu gleichen Teilen. Die Umsetzung mit den *cis/cis*-Pyranosiden ergibt bevorzugte zwei Isomere und ein drittes mit etwa halbem Anteil. Die Reaktion mit Methyl- α -D-mannopyranosid (2,3 *cis*, 3,4 *trans*) zeigt die Bildung von drei Isomeren zu gleichen Teilen und die Bildung des vierten möglichen etwa zur Hälfte.

Auch bei **7** ist die Koordination der OH-Gruppen in *trans*-Stellung bevorteilt. Allerdings kann hier der Grund nicht in der unterschiedlichen Elektronendichte der mit den Sauerstoff-Atomen wechselwirkenden Metall-Orbitalen gesucht werden, da bei dem spiegelsymmetrischen Komplexfragment $[(\text{NO})\text{Ru}(\text{tacn})]^{3+}$ beide Seiten elektronisch gleichwertig sind. Vielmehr sind hier sterische und intramolekulare Wechselwirkungen als Gründe zu suchen. Die Koordination von *cis*-Pyranosiden, führt zu einem *syn*- und einem *anti*-Isomer bezüglich der Ausrichtung des gesamten Pyranose-Sechsrings zum NO, oder – im *anti*-Fall – hin zu einem

Stickstoff-Atom des tacn. Die N–H-Gruppe könnte als Donor zu einem Akzeptor-Sauerstoff am Pyranosid durch eine intramolekulare Wasserstoffbrücke ein Isomer bevorzugen. Da kein Komplexisomer mit Bindung über ein *cis*-Diol kristallin erhalten werden konnte, lassen sich nur Vermutungen anstellen.

Allerdings konnte mit dem Erhalt der Kristallstrukturen von drei Isomeren bei Umsetzungen von **7** mit Methyl- β -D-xylopyranosid gezeigt werden, dass die in den ^{13}C -NMR-Spektren erhaltenen Signale tatsächlich Komplexierung anzeigen.

5b reagiert mit Nukleosiden auf unterschiedliche Weise. Für Uridin und Guanosin ist im ^{13}C -NMR-Spektrum keine auffällige Verschiebung der Ribose-Signale zu sehen, da beide Nukleoside über den Uracil- und Guanin-Rest an das Metall binden. Man bedenke, dass beide über eine leicht deprotonierbare Amid-Gruppe verfügen, die offensichtlich ein stärkerer Ligand ist als ein Diolat. Mit Cytidin hingegen findet man die zwei möglichen Isomere, in denen sowohl C2 als auch C3 *trans* zu NO stehen kann. Es konnten zwar sehr dünne Nadeln und Plättchen kristallisiert werden, jedoch in einer Richtung zu dünn für auswertbare Röntgenreflexe.

3.1.3 Acidität der Hydroxygruppen und Konformation des Chelatringes

Der Vergleich der Diole bei gleichen Reaktionsbedingungen zeigt, dass *cis*-(1,2)-Cyclopentandiol wesentlich schlechter koordiniert als Anhydroerythrit. Sterische Effekte können diesen Unterschied nicht erklären, da sich beide Diole nur im Austausch eines Sauerstoffs durch eine Methylengruppe unterscheiden. Die Ursache ist wohl eher in der unterschiedlichen Acidität der Hydroxygruppen zu suchen. Bedingt durch die höhere Elektronegativität von Sauerstoff, sollte die Acidität von Anhydroerythrit höher liegen als bei *cis*-(1,2)-Cyclopentandiol.

Cis-(1,2)-Cyclopentandiol reagiert schlechter als *trans*-(1*R*,2*R*)-Cyclohexandiol zeigt (vgl. Reaktionszeit bei gleichem pH). Der Effekt der geringeren Acidität – bedingt durch eine zusätzliche Methylengruppe am Ring – ist vermutlich gering. Zwar ist die Sesselkonformation des Cyclohexanringes – verglichen mit der des Cyclopentanringes – ziemlich starr^[45], betrachtet man aber die Änderung des Torsionswinkels im Cyclohexanring von freiem zu koordinierendem Diol, so ist die Änderung $\Delta\tau$ (τ : Torsionswinkel) mit knapp 3° vernachlässigbar klein. Bei der Koordination von *trans*-(1*R*,2*R*)-Cyclohexandiol an Ru muss

somit zur Komplexbildungsenergie kein zusätzlicher Energieaufwand durch entstehende konformative Spannungen aufgebracht werden.

Die wesentlich geringere Komplexierungstendenz von *cis*-(1,2)-Cyclohexandiol lässt als Ursache nur noch die sterische Hinderung aufgrund der in eine Richtung verkippten Lage des Pyranose-Sechsrings zu, da der Torsionswinkel auch hier – wie bei *trans*-(1*R*,2*R*)-Cyclohexandiol – nicht stark vom freien Diol abweicht.

3.1.4 Wasserstoffbrückenbindungen

Die Kristallstrukturen der Verbindungen **8** bis **13** haben einige gemeinsame Merkmale. Obwohl die Verbindungen **8**, **9** und **10** aus Wasser kristallisiert werden, sind sie kristallwasserfrei. Die Verbindungen **11**, **12** und **13** hingegen sind aus feuchtem Methanol kristallisiert und enthalten einige Kristallwassermoleküle. Alle Verbindungen dimerisieren über mindestens eine intermolekulare Wasserstoff-Brückenbindung.

Bei den Strukturen von **8**, **9**, **10** und **13** fungiert immer nur eines der beiden an Ruthenium gebundenen Sauerstoff-Atome als Akzeptor. Die Ru-O(Akzeptor)-Bindungen sind zwischen 2.2 und 4.9 pm länger als bei den anderen Ru-O-Abständen

Im Gegensatz zu den Verbindungen **8**, **9**, **10**, **12** und **13**, bei denen – bedingt durch das facial koordinierende tacn – beide bindenden Sauerstoff-Atome *cis* zum Ruthenium stehen, besitzt **11** wegen des meridional koordinierenden dien ein O(*cis*) und ein O(*trans*) zum Ruthenium. Wie auch schon bei den (NO)Ru(dien)-Verbindungen **1-4**^[16] findet während der Bindung des Diols Isomerisierung statt: Im Edukt-Komplex **5** befindet sich ein Stickstoff-Atom des dien-Liganden *trans* zur Nitrosyl-Gruppe, wohingegen in den Produkten alle drei Stickstoff-Atome des *mer*-dien-Liganden *cis* zum Nitrosyl stehen.

In der früheren Arbeit, in der die (NO)Ru(dien)-Verbindungen **1-4** diskutiert werden, die alle gleiche Bindungsverhältnisse wie **11** besitzen, ist immer nur O(*cis*), jedoch nie O(*trans*) als Wasserstoffbrückenbindungsakzeptor zu finden. Zudem besitzen O(*trans*) immer einen deutlich kürzeren Bindungsabstand als O(*cis*) zu Ruthenium (s.h. Tabelle 3.1).

Tabelle 3.1: Ru-O-Abstände/Å, Ru-O-C-Winkel/° und Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ der N-O-Streckschwingung in **1-4** und **12**; *cis* und *trans* bezieht sich auf die Konfiguration von NO und dem jeweiligen Diol.

	1	2	3	4	11
$\tilde{\nu}$ (NO)	1825	1805	1823	1819, 1838	1830
Ru-O(<i>trans</i>)	1.940	1.951	1.971	1.983	1.971
Ru-O(<i>cis</i>)	2.046	2.044	2.064	2.060	2.064
Ru-O(<i>trans</i>)-C	117.9	110.9	113.7	117.7	109.2
Ru-O(<i>cis</i>)-C	112.1	108.2	109.1	113.1	106.5

Interessant ist jedoch, dass in **11** O(*trans*) der Wasserstoff-Akzeptor ist und nicht O(*cis*). Trotzdem ist auch hier der Abstand Ru-O(*trans*) merklich kürzer als Ru-O(*cis*). Ein Beleg dafür, dass der *trans*-Einfluss des NO bei diesen Verbindungen für die Ru-O-Bindungsverkürzung ausschlaggebend ist.

3.1.5 IR-Spektroskopie

Die Messung der Wellenzahlen der N–O-Streckschwingung gibt Auskunft über die Stärke der Rückbindung aus d_{xz} - und d_{yz} -Orbitalen in die antibindenden π^* -Orbitale des NO. Steigt die Fähigkeit des Zentralatoms für die Rückbindung zum NO, so verkürzt das den Ru–N-Abstand, verlängert jedoch den N–O-Abstand.

Ein NO⁺-Ligand ist ein schwacher σ -Donor, jedoch ein starker π -Akzeptor. Substituiert man am Zentralatom schwächer donierende Liganden durch bessere Donoren, so ist das Metall elektronenreicher und verstärkt die Rückbindung; $\tilde{\nu}$ (NO) müsste somit kleiner werden.

Genau das wird auch bei der Substitution der beiden Chloro-Liganden durch das doppelt deprotonierte Diol beobachtet. Beide Edukt-Komplexe (**5b** und **7**) besitzen mit 1883 und 1876 cm⁻¹ vergleichbar hohe Schwingungswellenzahlen. Der hohe Wert von **5b** ist etwas unter dem in der Literatur^[46] gefundenen Grenzwert, über dem der nukleophile Angriff am NO-Stickstoff-Atom beobachtet wird. Metallnitrosylkomplexe mit Schwingungswellenzahlen über 1886 cm⁻¹ verhalten sich wie Elektrophile. Da $\tilde{\nu}$ (NO) von **5b** und **7** gerade noch unterhalb dieses Grenzwertes liegen, wird in wässrig basischen Lösungen (OH⁻ ist ein starkes Nukleophil) nie der nukleophile Angriff am NO-Stickstoff-Atom beobachtet. Auch die noch geringeren Wellenzahlen der Produkte lassen diese Nebenreaktion nicht zu. Tabelle 3.2 verschafft einen Überblick über die $\tilde{\nu}$ (NO)-Werte.

Tabelle 3.2: Schwingungswellenzahlen $\tilde{\nu}$ /cm⁻¹ der N–O-Streckschwingung ausgewählter Verbindungen.

O(Alkoholat) <i>trans</i> zu NO	$\tilde{\nu}$ (NO)/cm ⁻¹	O(Alkoholat) <i>cis</i> zu NO	$\tilde{\nu}$ (NO)/cm ⁻¹
[<i>mer</i> -(dien)(NO)Ru(AnErytH ₂)]BPh ₄ (1)	1825	[(<i>tacn</i>)(NO)Ru(AnErytH ₂)]BPh ₄ (8)	1815
[<i>mer</i> -(dien)(NO)Ru{(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-ChxdH ₂ }]BPh ₄ (2)	1805	[(<i>tacn</i>)(NO)Ru{(1 <i>R</i> ,2 <i>R</i>)-ChxdH ₂ }]BPh ₄ (9)	1812
[<i>mer</i> -(dien)(NO)Ru(EthdH ₂)]BPh ₄ (3)	1823	[(<i>tacn</i>)(NO)Ru(EthdH ₂)]BPh ₄	1817
		[(<i>tacn</i>)(NO)Ru { <i>cis</i> -(1,2)-ChxdH ₂ }]BPh ₄ (10)	1810
		[(<i>tacn</i>)(NO)Ru { <i>cis</i> -(1,2)-CptdH ₂ }]BPh ₄	1811
<i>trans</i> -[Ru(NO)(OCH ₃)(pyca) ₂]	1838	<i>cis</i> -[Ru(NO)(OCH ₃)(pyca) ₂]	1861

Nagao et al.^[47] führt die um 23 cm⁻¹ geringere Schwingungswellenzahl von *trans*-[Ru(NO)(OCH₃)(pyca)₂] gegenüber dem *cis*-Isomer auf den Einfluss des starken σ -Donors in *trans*-Stellung zum NO zurück. Diese Überlegung hat durchaus Sinn, kann jedoch nicht erklären, dass die (NO)Ru(*tacn*)-Verbindungen – mit einem *tacn*-Stickstoff-Atom *trans* zum NO – im Durchschnitt genauso kleine Wellenzahlen besitzen, wie die (NO)Ru(*dien*)-Verbindungen, bei denen sich immer das Isomer bildet, bei dem ein Diol-Sauerstoff-Atom *trans*-ständig zum NO ist. Die Konfiguration scheint somit nicht der ausschlaggebende Grund für die kleinen Wellenzahlen zu sein, sondern eher die gleiche Anzahl von donierenden Sauerstoff- und Stickstoff-Liganden im Komplex insgesamt. Ausserdem muss nicht zwingend ein σ -Donor in *trans*-Stellung zum NO, der ins d_{z²}-Orbital (z-Vektor in Ru–NO-Richtung) doniert, mehr Elektronendichte für die zu NO rückbindenden d_{xz}- und d_{yz}-Orbitale zur Verfügung stellen, als das σ -Donor-Liganden in der xy-Ebene (d_{x²-y²}-Orbital) tun können. Eine weitere Überlegung ist, dass ein stärkerer σ -Donor (RO⁻ > R₂NH) in *trans*-Stellung zum NO dazu führt, dass das Metall sich weniger Elektronendichte über die σ -Bindung zum NO ins gleiche d_{z²}-Orbital holt. Dadurch ist NO nicht ganz so elektronenarm und die Rückbindung fällt etwas schwächer aus. Letztendlich können nur Rechnungen mehr Aufschluss über die energetischen Verhältnisse geben.

3.1.6 Langlebige metastabile Zustände

Untersuchungen an Nitrosylkomplexen der allgemeinen Zusammensetzung [ML_x(NO)]ⁿ (M: Übergangsmetalle wie z.B. Fe, Ni, Ru, Os und Mo, *n*: Formalladung der Komplexe, L: verschieden Liganden, wie F, Cl, Br, I, CN, NH₃)^[48] haben gezeigt, dass es möglich ist diese Substanzen induziert durch Licht im kurzwelligen Bereich des sichtbaren Spektrums in langlebige metastabile Zustände anzuregen. Erstmals wurde dieser Effekt am sog. Natrium-Nitroprussid Na₂[Fe(CN)₅(NO)] von Hauser et al.^[30] festgestellt. Solche

lichtinduzierten langlebigen Zustände sind für Entwicklung von holographischen Datenspeichern mit extrem hoher Kapazität von großem Interesse^[31, 32].

Der Effekt beruht zunächst auf einer elektronischen Anregung bei 400 bis 500 nm aus dem Grundzustand in einen angeregten Zustand. Hierbei wird ein Elektron in Form eines MLCT (*metal to ligand charge transfer*) aus dem d_{xz} - oder d_{yz} -Orbital in eines der beiden antibindenden $\pi^*(NO)$ -Orbitale angeregt. Die darauffolgende Relaxation führt mit einer bestimmten Wahrscheinlichkeit nicht direkt zurück in den Grundzustand, sondern kann unterhalb der sogenannten Zerfallstemperatur in einen metastabilen Zustand (MS1) führen, bei dem der Nitrosyl-Ligand über das Sauerstoff-Atom als Isonitrosyl gebunden ist. Regt man nun bei höheren Wellenlängen (900 bis 1200 nm) erneut an, so kann ein Teil der Moleküle in einen zweiten metastabilen Zustand (MS2) gehoben werden, dessen Zerfallstemperatur jedoch niedriger liegt als die von MS1. Der NO-Bindungszustand ist hier eine seitliche η^2 -Koordination. Da der Übergang von MS1 und MS2 in den Grundzustand bei einer bestimmten Zerfallstemperatur unter Wärmeabgabe stattfindet, können die Zustände durch die sog. *Differential Scanning Calorimetrie* (DSC) detektiert werden.

Viele Verbindungen des $\{RuNO\}^6$ -Typs zeigen diese Eigenschaft^[31,32,49]. Auch bei der in dieser Arbeit dargestellten Verbindung $[(tacn)(NO)Ru\{(1R,2R)\text{-ChxdH}_2\}]BPh_4$ (**9**) konnte der metastabile Zustand MS1 detektiert werden^[50]. Weitere Verbindungen des Typs $[(tacn)(NO)Ru(\text{DiolH}_2)]BPh_4$ werden derzeit untersucht.

3.2 Strukturen der Bis-Diolato-Nitrido-Metallate (M = Ru, Os)

Das $[M(N)Cl_4]^-$ -Ion ist ein hervorragendes Edukt zur Darstellung der Bis-Diolato-Verbindungen am Nitrido-Metall(VI)-Fragment. Bedingt durch die dreifache positive Ladung und die Koordination von zwei doppelt deprotonierten Polyolato-Liganden sind die Verbindungen **17–26** einfach negativ geladen. Je nach Diolato-Ligand und verwendetes Lösungsmittel erweisen sich $AsPh_4^+$, Na^+ , $N(n-Bu)_4^+$ oder PPN^+ als geeignete Gegenionen für den Erhalt von kristallinen Verbindungen.

Die hohe Reaktivität der Edukt-Anionen (**14**, **15** und **16**) mit 1,2-Diolen zeigt sich zwar in den relativ milden Reaktionsbedingungen (die Umsetzungen sind innerhalb kürzester Zeit bei Raumtemperatur quantitativ), jedoch ist eine Umsetzung mit 1,3-Diolen nicht möglich.

Alle d^2 -low-spin-Komplexe, die den Nitrido-Liganden enthalten^[34,41,51], gelten aufgrund der in der Einleitung genannten Gründe als kinetisch schwach inert. Das merkt man zum einen

daran, dass sich schon bei Raumtemperatur innerhalb kurzer Zeit das Gleichgewicht zwischen Edukt und Produkt bei leicht erhöhtem (Os) bis äquimolarem (Ru) Einsatz an Base auf die gewünschte Seite verschiebt. Andererseits lassen sich wieder alle Isomere, unmittelbar nach Auflösen von Kristallen einer Spezies, NMR-spektroskopisch nachweisen; unabhängig davon, ob die Kristalle in Wasser oder Methanol gelöst sind.

3.2.1 NMR-Spektroskopie

Die Komplexe sind hinreichend kinetisch inert, um alle Signale der sich bildenden Isomere auf der NMR-Zeitskala getrennt zu beobachten. Zudem sind sie aufgrund der starken Absenkung des d_{xy} -Orbitals (d^2 -Komplex, d.h. beide Elektronen in d_{xy}) diamagnetisch. Die ^{13}C -NMR-Spektren werden aus den Reaktionslösungen direkt aufgenommen, da hier der CIS durch die vorhandenen Signale von Produkt und Edukt besser bestimmbar ist als in getrennten Lösungen.

Es erfolgt an allen Kohlenstoff-Atomen ein deutlicher CIS, der an Osmium stärker ausfällt als an Ruthenium. So besitzt das Anion $[\text{Os}(\text{N})(\text{EthdH}_{-2})_2]^-$ mit $\Delta\delta = 16.2$ ppm eine um 3.2 ppm stärkere Tieffeldverschiebung als $[\text{Ru}(\text{N})(\text{EthdH}_{-2})_2]^-$. Bei den Anionen $[\text{M}(\text{N})(\text{AnErytH}_{-2})_2]^-$ ($\text{M} = \text{Ru}, \text{Os}$) fällt der Unterschied zwischen beiden Metallen nicht mehr ganz so stark aus. An den Diol-Kohlenstoff-Atomen beträgt die maximale Differenz nur 1.7 ppm; die zu den Diol-Kohlenstoff-Atomen benachbarten Atome unterscheiden sich allerdings nicht merklich (max. 0.1 ppm).

Bei der Komplexierung von cyclischen *cis*-1,2-Diolen kommt es zu den drei Isomeren *a/s*, *a/a* und *s/s*. Entsprechend ähnlich aufgebauten fünfach-koordinierten Bis(diolato)-(phenyl)silicaten^[52] wird bei der Signalzuordnung davon ausgegangen, dass die *syn*-Komplexierung wegen der sterischen Wechselwirkung mit dem Nitridoliganden die ungünstigere ist. Somit sind die *syn*-ständigen Diol-Kohlenstoff-Atome stärker tieffeldverschoben als die *anti*-ständigen. Bei Anhydroerythrit beträgt der Unterschied bis zu 2.6 ppm.

Der über die Isomere gemittelte CIS bei den mit cyclischen Diolen zweifachsubstituierten Bis-diolato-nitrido-osmaten steigt in der Reihe: Anhydroerythritol > *cis*-(1,2)-Cyclohexandiol > *trans*-(1*R*,2*R*)-Cyclohexandiol > Ethylenglykol.

Bei dem monosubstituierten Komplex $[\text{Os}(\text{N})(\text{Cl})_2\{\textit{cis}-(1,2)-CptdH_{-2}\}]^-}$ (**25**) findet man jedoch den stärksten CIS mit 23.1 ppm an den Diol-Kohlenstoff-Atomen des *syn*-Isomers

(4.2 ppm an den dazu benachbarten Kohlenstoff-Atomen und 3.8 für das Kohlenstoff-Atom mit der grössten Entfernung).

Insgesamt lässt sich folgendes zusammenfassen:

1. Bei Elementen der gleichen Gruppe steigt mit zunehmender Periode bei gleicher Ligandkonfiguration der CIS.
2. Höhere Oxidationsstufen bedingen eine stärkere Tieffeldverschiebung, vgl. die Verschiebungen der Ru(II)- mit den Ru(VI)-Verbindungen.

3.2.2 Reaktion mit Nukleosiden

Wie sich weiter oben gezeigt hat, komplexieren Uridin und Guanosin an **5b** über ein Stickstoff-Atom der RNA-Base. Nur bei Cytidin konnte Komplexierung über die Diol-Funktion der Ribose-Einheit beobachtet werden.

Bei den Versuchen aller vier Nukleoside mit **15** wird nie die Komplexierung über einen Stickstoff der Base beobachtet. Ein Beleg dafür ist der starke CIS für die Ribose-Kohlenstoff-Atome, gegenüber einem sehr geringen CIS an den Kohlenstoff-Atomen der RNA-Base. Aufgrund der hohen Lewis-Acidität scheinen Metalle mit hoher Oxidationsstufe deprotonierte Sauerstoff-Liganden gegenüber Stickstoff-Liganden vorzuziehen.

Die Komplexierung der Nukleoside an **15** erfolgt unter Erhalt der gleichen möglichen Isomere wie bei der Reaktion mit Anhydroerythritol (a/s, a/a und s/s). Geht man auch hier davon aus, dass das s/s-Isomer das sterisch ungünstigste ist, so findet man bei allen vier Nukleosiden in Lösung das Verhältnis 4 (a/s): 4 (a/a): 1(s/s). Der CIS an C2 der Ribose-Einheit liegt bei allen Nukleosiden im Bereich von 17.2 bis 19.2 ppm, an C3 zwischen 14.3 und 16.6.

Mit Cytidin konnte das a/s-Isomer in **26** kristallisiert werden.

3.2.3 Strukturelle Aspekte

Alle kristallinen Verbindungen **17–24**, die aus organischen Lösungsmitteln gewonnen werden, kristallisieren solvensfrei. Auch Wasserstoffbrückenbindungen können nicht gefunden werden, da keine Donorfunktionen vorhanden sind.

Nur **26**, die mit dem hydrophilen Liganden Cytidin potentielle Wasserstoffdonoren an der C5-OH-Gruppe des Zuckers und an der Aminogruppe der Pyrimidinbase besitzt, kann aus Wasser kristallisiert werden und enthält fünf Kristallwassermoleküle pro Formeleinheit. Ein

Wasserstoffbrückenbindungsschema kann nicht erstellt werden, da die geringe Güte der Kristallstrukturbestimmung keine freie Verfeinerung der Wasserstoffatome an den Kristallwassermolekülen zulässt.

Wie die Strukturen von **17** und **18** zeigen, kann das Nitridostickstoff-Atom der $[M(N)(EthdH_{-2})_2]$ -Monoanionen koordinativ an Natrium binden.

Dies ist nicht verwunderlich, da bei einigen Nitrido-Metall-Komplexen mit Osmium und Rhenium das Nitrido-Stickstoff-Atom sogar als Nukleophil fungieren kann. So beschreibt z.B. *Schmidt-Brücken*^[34] die Addition von elektrophilem BCl_3 und BBr_3 an Nitrido-Rhenium(VI)-Verbindungen. Allgemein werden Nitrido-Metall-Verbindungen nach *Strähle* und *Dehnicke*^[53], die über den Stickstoff eine Wechselwirkung eingehen können, formal in Nitren- ($M\equiv N-X$) und Imido- ($M=\underline{N}-X$) Komplexe unterschieden. Asymmetrische $Rh\equiv N-M$ -Brücken (M: Zentrallmetall einer Lewis-Säure) werden auch in einer Arbeit von *Hagenbach*^[54] beschrieben.

In allen Verbindungen **17–26** weichen die M–O-Abstände (M = Ru, Os) nicht mehr als ± 3 pm von 1.95 Å ab; auch die O–M–O-Winkel der jeweils zusammengehörenden Diol-Sauerstoff-Atome liegen in einem sehr engen Bereich zwischen 81–84°. Auch die einzige Verbindung mit Sechsring-Diol, $AsPh_4[Os(N)\{(1R,2R)\text{-ChxdH}_{-2}\}_2]$ (**24**), macht hier keine Ausnahme. Wie oben schon erwähnt, sind Sechsring-Diole starrer als Fünfring-Diole. Somit muss mehr Energie aufgebracht werden, wenn der Torsionswinkel durch die Koordination von dem für freies *trans*-Cyclohexandiol idealen Wert abweicht. Kleine Metalle bevorzugen deshalb eher *cis*-ständige Fünfring-Diole. Bei Koordination an grösseren Metallen hingegen sind Sechsring-Diole meist ebenso gute Liganden. Dies zeigt sich bei **24**, in der sich der Torsionswinkel O–C–C–O nur knapp 1° vom idealen Wert des freien Diols unterscheidet.

Die Torsionswinkel von **15–23** und **26** mit Ethylenglykol oder Fünfring-Diolen als Liganden sind alle zwischen 5.2 und 40.6°. Auch hierdurch kommt die grössere Flexibilität der Fünfring-Diole zum Ausdruck.

In den Kristallstrukturen, die beide das Komplexanion $syn\text{-}anti\text{-}[Os(N)(AnErytH_{-2})_2]^-$ – jedoch unterschiedliche Gegenionen – enthalten, besitzen beide Chelat-Fünfringe unterschiedliche Konformationen. Da sich die Konnektivitäten der Komplexanionen in den verschiedenen Kristallstrukturen nicht unterscheiden, kann der Effekt nur von einem Einfluss der Packung im Kristall stammen.

Abgesehen von den Kristallstrukturen von **23** und **25**, die zum Teil mit nur isotrop verfeinerten Atomen eine geringere Qualität haben, werden in allen anderen Strukturen M–N-

Bindungslängen gefunden, die grösser sind als im Komplexanion des Eduktes $[\text{Ru}(\text{N})\text{Cl}_4]^-$. Zwar sind es zum Teil nur kleine Beträge (1–8 pm), jedoch ist dies erwarten. Der Nitridoligand ist ein σ - und ein π -Donor. Tauscht man am Metall einen schwächeren (Cl) gegen einen stärkeren σ -Donor (O) aus, so besitzt das Metall mehr Elektronendichte und zieht weniger Elektronen vom Nitrido-Liganden ab. Dies vergrössert die Metall-Stickstoff-Bindung.

4 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit werden neue Polyolato-Komplexe mit den Komplexfragmenten $\{\text{RuNO}\}^6$, $[\text{Ru}(\text{N})]^{3+}$ und $[\text{Os}(\text{N})]^{3+}$ vorgestellt. Zur Charakterisierung der neuen Verbindungen wurden neben anderen Methoden vor allem die ^{13}C -NMR-Spektroskopie und die Röntgenstrukturanalyse genutzt. In den Polyolato-Komplexen zeigen die Kohlenstoff-Atome, die direkt an die koordinierenden Sauerstoff-Atome binden, charakteristische Tieffeldverschiebungen im Vergleich mit den Signalen der in Reaktionslösung im Überschuss vorhandenen, freien Diole. Diese charakteristischen Verschiebungen machen es möglich, viele Polyolato-Verbindungen in Lösung zu identifizieren und die Signale den Atomen der jeweiligen Verbindung zuzuordnen. Zudem konnten einige Kristallstrukturen erhalten werden.

Die im ersten Teil der Arbeit beschriebenen Substanzen enthalten alle das $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragment, welches schon in einer früheren Arbeit^[16] als gute 1,2-Diolbindungsstelle unter Erhalt von Komplexen mit doppelt deprotoniertem Diol vorgestellt wurde. Hierbei konnten die Komplexe **1–4** mit den einfachen Diolen Anhydroerythritol, Ethylenglykol, *trans*-(1*R*,2*R*)-Cyclohexandiol und Methyl- β -D-ribofuranosid röntgenstrukturell charakterisiert werden. Alle diese Komplexe sind heteroleptisch und enthalten den Hilfsliganden dien, der immer in der meridionalen Form gebunden vorliegt. Dabei steht immer ein Diol-Sauerstoff *trans* und einer *cis* zum Nitrosyl-Liganden. Als Edukt dient das $[(\textit{mer}\text{-dien})(\textit{trans}\text{-Cl}_2)(\text{NO})\text{Ru}]$ -Monokation (**5**), welches bei einem pH-Wert von 13 und refluxieren in Gegenwart von Diolen unter Isomerisierung die beiden Chloratome gegen den Diolato-Ligand substituiert. In dieser Arbeit wurde die Bindung von Methylpyranosiden und Nukleosiden an dieses Edukt untersucht. Es konnte für zahlreiche Methylpyranoside die Komplexierung über die 2,3- oder die 3,4-Diolfunktion ^{13}C -NMR-spektroskopisch nachgewiesen werden. Für Methylpyranoside mit drei Hydroxygruppen in äquatorialer Stellung (2,3-*trans*, 3,4-*trans*) erhält man alle vier denkbaren Isomere in gleichen Anteilen; Pyranoside mit nur einer axialen Stellung in 2- oder 4-Stellung (2,3-*cis*, 3,4-*trans* oder 2,3-*trans*, 3,4-*cis*) zeigen, dass *cis*-ständige Sechsringdirole nur in einer Weise koordinieren können. Die Verbindung $[(\textit{mer}\text{-dien})(\text{NO})\text{Ru}(\text{M}\text{-}\beta\text{-D}\text{-ManpH}_{-2})]\text{BPh}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**11**) konnte kristallin erhalten werden.

Die Bindung von **5b** an Cytidin erfolgt bei Raumtemperatur über einen Stickstoff der Pyrimidin-Base. Bei Zuführen von Mikrowellenenergie erhält man die zwei denkbaren

Isomere, die über die Hydroxygruppen an C2 und C3 der Ribose-Einheit binden. Bei Uridin und Guanosin, die eine leicht deprotonierbare Imidgruppe als guten Liganden besitzen, ist keine Bindung über das Ribofuranosid erreicht worden.

Neben dem Edukt **5b** konnte auch erstmals der Komplex $[(\text{tacn})(\text{cis-Cl}_2)(\text{NO})\text{Ru}]\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**7**) hergestellt und erfolgreich unter gleichen Bedingungen wie **5b** mit den einfachen Diolen Anhydroerythritol, *trans*-(1*R*,2*R*)-Cyclohexandiol, *cis*-(1,2)-Cyclohexandiol, *cis*-(1,2)-Cyclopentandiol und Ethylenglykol unter Austausch der Chloratome umgesetzt werden. Alle diese Verbindungen konnten elementaranalytisch bestätigt werden. Kristallstrukturen liegen mit Anhydroerythritol, *trans*-(1*R*,2*R*)-Cyclohexandiol und *cis*-(1,2)-Cyclohexandiol in **8**, **9** und **10** vor. Aufgrund der nur möglichen facialen Koordination des tacn-Liganden stehen im Gegensatz zu den dien-Verbindungen hier beide Diol-Sauerstoffe *cis* zum Nitrosyl-Liganden.

Alle Verbindungen **1–4** und **8–10** zeigen kleine NO-Streckschwingungswellenzahlen zwischen 1805 und 1825 cm^{-1} im IR-Spektrum. In einer früheren Arbeit^[16], bei der nur die Verbindungen des Typs $[(\text{mer-dien})(\text{NO})\text{Ru}(\text{DiolH}_2)]\text{BPh}_4$ (**1–4**) bekannt waren, wurde der *trans*-Einfluss des Sauerstoff-Atom als möglicher Grund für die gute Rückbindung zum NO-Ligand vermutet. Die ebenso kleinen Wellenzahlen des Verbindungstyps $[(\text{tacn})(\text{NO})\text{Ru}(\text{DiolH}_2)]\text{BPh}_4$ (**8–10**), bei dem aufgrund des facial koordinierenden tacn-Ligand ein Stickstoff *trans* zu NO steht, zeigen, dass andere Gründe für die N–O-Bindungsverkürzung gesucht werden müssen.

Der erstmals von Hauser et al.^[30] bei Natrium-nitroprussid gefundene Effekt, dass bei Lichtanregung im kurzwelligen sichtbaren Bereich bei tiefen Temperaturen zwei langlebige metastabile Zustände existieren, in denen NO einmal als Isonitrosyl, das andere Mal seitlich in η^2 -Form koordiniert ist, konnte auch für Kristalle der Zusammensetzung $[(\text{tacn})(\text{NO})\text{Ru}\{(1*R*,2*R*)\text{-ChxdH}_2\}]\text{BPh}_4$ (**9**) nachgewiesen werden^[33]. Diese Eigenschaft lässt auf die Nutzung in der Physik als holographischer Datenspeicher auf molekularer Ebene hoffen.

Auch **7** konnte erfolgreich an einige Methylpyranoside gebunden werden. Hier ist ebenso die Koordination an der *trans*-Diol-Funktion gegenüber der an *cis*-Diol-Stellung bevorzugt.

Bei der Reaktion von **7** mit Methyl- β -D-xylopyranosid kann im ^{13}C -NMR-Spektrum die Bildung von vier Isomeren nachgewiesen werden.

Drei dieser Isomere wurden in den Kristallstrukturen von $[(\text{tacn})(\text{NO})\text{Ru}(\text{Me-}\beta\text{-XylpH}_2)]\text{BPh}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**12**) und $[(\text{tacn})(\text{NO})\text{Ru}(\text{Me-}\beta\text{-Xylp2,3H}_2)]\text{BPh}_4 \cdot 2\text{MeOH}$ (**13**) gefunden.

Im zweiten Teil der Arbeit gelang die zweifache Koordination von Ethylenglykol und Anhydroerythrit an das Komplexfragment $[\text{Ru}(\text{N})]^{3+}$ und von Ethylenglykol, Anhydroerythrit, *cis*-(1,2)-Cyclopentandiol, *trans*-(1*R*,2*R*)-Cyclohexandiol und den vier Ribonukleosiden an $[\text{Os}(\text{N})]^{3+}$ unter Erhalt von Komplexen des allgemeinen Typs $\text{A}[\text{M}(\text{N})(\text{DiolH}_{-2})_2]$ ($\text{A} = \text{Na}$, AsPh_4 , $\text{N}(\text{n-Bu})_4$ oder PPN ; $\text{M} = \text{Ru}$ oder Os). Die Synthese der Verbindungen erfolgt ausgehend von den $[\text{M}(\text{N})\text{Cl}_4]$ -Anionen ($\text{M} = \text{Ru}$ oder Os). Um die kristallinen Verbindungen **15–24** zu erhalten, wurde das jeweilige Edukt in methanolischer Lösung in Gegenwart von vier (Ru) oder sechs (Os) Äquivalenten Natriummethanolat bei Raumtemperatur kurze Zeit mit einem Überschuss des jeweiligen Diols umgesetzt und nach Entfernen des Lösungsmittels aus Methanol (**18**), Dichlormethan (**15,16** und **19–24**) oder einem 1:1:1-Gemisch aus Dichlormethan, Chloroform und Methanol (**17**) unter langsamen Eindiffundieren von Diethylether kristallisiert.

Bei der Reaktion der $[\text{M}(\text{N})\text{Cl}_4]$ -Monoanionen mit Anhydroerythrit und *cis*-(1,2)-Cyclopentandiol entstehen drei Isomere zu den Anteilen 4:4:1 (*anti/anti:anti/syn:syn/syn*), bei denen der Fünfring *syn* oder *anti* zum Nitrido-Ligand stehen kann,.

Für die Reaktionen von $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})\text{Cl}_4]$ mit den Nukleosiden Adenosin, Cytidin, Guanosin und Uridin ist Wasser besser als Lösungsmittel geeignet, da die Produkte in Methanol nur zum Teil löslich sind und als Natrium-Salze auspulvern. Man benötigt sechs Äquivalente Natriumhydroxid als Base. Die Umsetzungen laufen bei Raumtemperatur ab. Auch hier entstehen die möglichen Isomere der *anti/anti*-, *anti/syn*- und *syn/syn*-Form. Durch die Zugabe eines Alkali- oder Erdalkalinitrats zu der Reaktionslösung mit Cytidin erhält man innerhalb von vier Tagen bei 4 °C Kristalle der Zusammensetzung $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})(\text{Cyd}2',3'\text{H}_{-2})_2] \cdot \frac{1}{2}\text{NaNO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (**26**).

Löst man Kristalle eines bestimmten Isomers der Verbindungen **20–22** und **26** wieder auf, so erhält man ein ^{13}C -NMR-Spektrum, in dem alle möglichen Isomere enthalten sind.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechnik

Die Versuche mit Ruthenium(II,VI) und Osmium (VI) wurden unter Schutzgas durchgeführt. Die Vakuumapparatur erreichte einen Druck von 1×10^{-3} mbar und als Schutzgas diente Stickstoff. So konnte die Absorption von Kohlendioxid aus der Luft vermieden werden. Bei den Versuchen wurden Schlenkrohre mit Schliff und seitlichem Ansatz mit Hahn eingesetzt. Für die Kristallisationsansätze wurden Schlenkrohre mit Hahn und Schliff verwendet, wo nötig wurden „Glaspilze“ zum langsamen Eindiffundieren des Fällungsmittels aus der Gasphase aufgesetzt.

5.2 Verwendete Geräte

- ⇒ Elementaranalyse: elementar vario el (Bestimmung des C-, H- und N-Gehalts)
- ⇒ Kristallauswahl: MZ6 Mikroskop (Leica) mit Polarisationsrichtung
- ⇒ Massenspektrometrie: Finnigan Mat 95 Q
- ⇒ NMR-Spektroskopie:
 - Jeol EX 500
 - Jeol EX 400
 - Jeol GSX 270
- ⇒ Röntgenbeugungsexperimente:
 - Flächendetektor IPDS (Stoe)
 - Kappa-CCD-Diffraktometer an Drehanode (Enraf-Nonius)
- ⇒ Strukturberechnung: Pentium IV 2.8 GHz
- ⇒ IR-Spektroskopie: Jasco FT/IR-460 Plus
- ⇒ Mikrowellenofen von CEM Discover

5.3 Ausgangssubstanzen, Lösungsmittel und Reagenzien

- Amberlite IR-120 (Fluka)
- Bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumchlorid, 97% (Aldrich)
- Chloroform, p.a. (Merck)
- *cis*-1,2-Cyclohexandiol, 98% (Aldrich)
- *trans*-1*R*,2*R*-Cyclohexandiol, puriss. > 99:1 (Fluka)
- *cis*-1,2-Cyclopentandiol, 98% (Aldrich)
- Cytidin, 99.5% (Acros)
- Dichlormethan, purum > 98% (Fluka)
- deionisiertes Wasser aus der Hausleitung
- Diethylentriamin, purum > 97% (Fluka)
- Ether, purum > 98% (Fluka)
- Erythritol, > 99% (Fluka)
- 1,2-Ethandiol, puriss. p.a. > 99.5% (Fluka)
- Isopropanol, purum > 98% (Fluka)
- Kaliumosmat-Dihydrat, (Chempur)
- Methanol, purum > 99% (Fluka)
- Methyl- β -L-arabinopyranosid, purum (Fluka)
- Methyl- α -D-galaktopyranosid, purum > 98% (Fluka)
- Methyl- β -D-galaktopyranosid, purum > 98% (Fluka)
- Methyl- α -D-glucopyranosid, purum > 99% (Fluka)
- Methyl- β -D-glucopyranosid, purum > 99% (Fluka)
- Methyl- α -D-mannopyranosid, purum > 99% (Fluka)
- Methyl- β -D-ribosepyranosid, purum 99.1% (Glycom Bioch. GmbH)
- Methyl- β -D-xylopyranosid, purum > 99% (Aldrich)
- Molekularsieb, 0.3 nm (Merck)
- Natriumazid, purum p.a., > 99% (Fluka)
- Natriumhexafluorophosphat, 98% (Aldrich)
- Natriumhydroxid, purum p.a. > 98% (Fluka)
- 0.1 M Natriumhydroxid-Lösung (Grüssing)
- 1 M Natriumhydroxid-Lösung (Grüssing)
- 2 M Natriumhydroxid-Lösung (Grüssing)
- Natriumiodid, extra pure (Merck)

- Natriumnitrat, puriss. p.a. ACS; > 99.5% (Fluka)
- Natriumperiodat, 99% (Acros)
- Natriumtetraphenylborat, 99.5% (Aldrich)
- Nitrosyl-ruthenium(III)-chlorid-Monohydrat, 99% (Strem Chemicals)
- Nitrosyl-ruthenium(III)-chlorid (Assay), (Alfa Aesar)
- Rutheniumtrichlorid-Dihydrat (ABCR)
- Salzsäure, konz. (Fluka)
- 0.1 M Salzsäure-Lösung (Grüssing)
- Tetrabutylammoniumchlorid, 95% (Acros)
- Tetrachlormethan, 99% (Acros)
- Tetraphenylarsoniumchlorid, 97% (Aldrich)
- 1,4,7-Triazacyclononan Trihydrochlorid, 97% (Acros)

5.4 Arbeitsvorschriften zur Herstellung von Ausgangsstoffen

5.4.1 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von *trans*-Dichloro-*mer*-diethylentriamin-nitrosyl-ruthenium(III)-Hexafluorophosphat (5b)

Literatur: R. Asanuma, H. Tomizawa, A. Urushiyama, E. Miki, K. Mizumachi, T. Ishimori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, *67*, 1274–1280.

Ausgangsstoffe: Nitrosyl-ruthenium(III)-chlorid-Monohydrat, Diethylentriamin, 0.1 M Natriumhydroxid-Lösung, 0.1 M Salzsäure-Lösung, deionisiertes Wasser, Natriumhexafluorophosphat.

Durchführung: 2.024 g Nitrosyl-ruthenium(III)-chlorid-Monohydrat (7.923 mmol) werden in 160 mL heißer 0.1 M Salzsäure gelöst. Durch Zugabe einer 0.1 M Natriumhydroxid-Lösung wird der pH-Wert auf 6.5 eingestellt. Das Gemisch wird 1 h refluxiert. Anschließend wird zu der heißen Lösung eine wässrige, mit Salzsäure neutralisierte Lösung (120 mL; pH = 4) von 0.824 g Diethylentriamin (7.927 mmol) zugetropft. Der pH-Wert wird nochmals auf 6.5 eingestellt und es wird für weitere 3 h unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der verbleibende gelblich-braune Feststoff wird in 500

mL Wasser gelöst und auf eine SP-Sephadex C-25 Säule (H^+ -Form) aufgetragen. Überschüssiges Diethylentriamin und NaCl werden mit 500 ml deionisiertem Wasser von dem Ionenaustauscher eluiert. Der gewünschte Komplex wird mit 300 mL 0.2 M Salzsäure von der Säule gelöst. Dieser läuft als erste Hauptbande als orange Lösung von der Säule. Das Lösungsmittel wird vollständig entfernt, der verbleibende orange Feststoff in möglichst wenig Wasser gelöst. Dann gibt man einen 1.2-fachen Überschuss von Natriumhexafluorophosphat zu der Lösung. Unter Eiskühlung fällt das Hexafluorophosphat des Komplexes als brauner Niederschlag aus.

Durch Filtration, Waschen mit wenig kaltem Wasser und Trocknen i. Vak. wird 749 mg (1.664 mmol, 21 %) braunes Pulver erhalten.

Eigenschaften: Das braune Pulver ist sehr gut in Wasser, jedoch in Methanol und Ethanol schlecht löslich.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1883$ (NO), 347 (Ru-Cl) cm^{-1} .

1H -NMR (400 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 2.8$ – 3.4 (m, 8H, CH_2), 6.2 (d, 4H, NH_2), 7.5 (s, 1H, NH).

$^{13}C\{^1H\}$ -NMR (100 MHz, d_6 -DMSO): $\delta = 48.2$ (2C), 51.2 (2C).

5.4.2 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Dichloro-(1,4,7-triazacyclononan)-nitrosyl-ruthenium(III)-iodid-Monohydrat (7)

Ausgangsstoffe: Nitrosyl-ruthenium(III)-chlorid-Monohydrat, 1,4,7-Triazacyclononan Trihydrochlorid, 0.1 M Natriumhydroxid-Lösung, 0.1 M Salzsäure-Lösung, deionisiertes Wasser, Natriumiodid.

Durchführung: 0.535 g Nitrosyl-ruthenium(III)-chlorid-Monohydrat (2.09 mmol) werden in 11 mL 0.1 M Salzsäure in der Hitze gelöst. Nachdem der pH-Wert durch Zugabe von 0.1 M Natriumhydroxid-Lösung auf 5 eingestellt ist, wird 0.500 g 1,4,7-Triazacyclononan (2.09 mmol) in 4 mL Wasser hinzugegeben. Anschließend wird der pH-Wert wieder mit 0.1 M Natriumhydroxid-Lösung auf 6 eingestellt und für 5 h unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abkühlen der Lösung wird die Substanz auf eine SP-Sephadex C-25 Säule (H^+ -Form, 15 x 3 cm) aufgetragen.

Überschüssiges 1,4,7-Triazacyclononan und NaCl wird mit 100 mL deionisiertem Wasser von dem Ionenaustauscher eluiert. Der gewünschte Komplex wird mit ca. 300 mL 0.2 M Salzsäure von der Säule gelöst. Dieser läuft als erste Hauptbande als rote Lösung von der Säule. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der verbleibende rote Feststoff löst man in möglichst wenig Wasser. Durch Zugabe einer gesättigten Lösung eines 1.2-fachen Überschuss von Natriumiodid zu der Lösung und Kühlen bei 4 °C über 15 h wachsen weinrote Kristalle, die abgenutscht und mit jeweils 50 mL Ethanol und Ether gewaschen werden. Nach dem Trocknen i. Vak. wird 714 mg (1.50 mmol, 72 %) reines Produkt erhalten.

Eigenschaften: Die weinroten Kristalle sind gut in Wasser löslich, nicht jedoch in Methanol und Ethanol.

MS (FAB⁺): m/z (%) = 331 (100) [M⁺].

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1876 (NO) cm⁻¹.

¹³C-NMR (100 MHz, d₆-DMSO): δ = 51.4, 51.8, 54.2 (6C, CH₂ (tacn)).

EA C₆H₁₇Cl₂IN₄O₂Ru (476.10 g mol⁻¹)

Ber. [Masse-%] C 15.14 H 3.60 N 11.77

Gef. [Masse-%] C 15.16 H 3.62 N 11.82

5.4.3 Arbeitsvorschrift zur Darstellung einer 0.155 M Lösung von Rutheniumtetraoxid in Tetrachlormethan

Literatur: W. P. Griffith, D. Pawson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1315–1320.

Ausgangsstoffe: Rutheniumtrichlorid-Dihydrat, Natriumperiodat, Natriumhydroxid, deionisiertes Wasser, Tetrachlormethan, Isopropanol.

Durchführung: 10 g Rutheniumtrichlorid-Dihydrat (46 mmol), 46 g Natriumperiodat (215 mmol) und 55 g Natriumhydroxid (138 mmol) werden in 200 mL Wasser 6 h gerührt, die gelbe Lösung wird filtriert und das Filtrat in drei Portionen mit je 30 mL Tetrachlormethan ausgeschüttelt. Eine intensiv gelbe Lösung wird erhalten. Die vereinigten organischen Phasen werden im Kühlschrank bei 4 °C aufbewahrt.

Gehaltsbestimmung: Um die Molarität der Lösung von Rutheniumtetroxid in Tetrachlormethan zu bestimmen werden 5 mL dieser Lösung mit 12 mL Tetrachlormethan verdünnt und dann mit 2.5 mL Isopropanol versetzt. Es wird nun 20 min bei Raumtemperatur gerührt, das Lösungsmittel i. Vak. entfernt und der verbleibende schwarze Feststoff gewogen. Es wird 103 mg RuO₂ erhalten, das 0.774 mmol Ruthenium in 5 ml Volumen entspricht. Daraus errechnet sich eine 0.155 M Lösung von Rutheniumtetroxid in Tetrachlormethan.

5.4.4 Arbeitsvorschrift zur Herstellung von Bis(triphenylphosphoranyliden)-ammonium-tetrachloro-nitrido-ruthenat(VI) (14)

Literatur: W. P. Griffith, D. Pawson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1315–1320.

Ausgangstoffe: Natriumazid, Bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumchlorid, konz. Salzsäure, Methanol, Ether, 0.155 M Lösung.

Durchführung: 90 mL einer 0.155 M Lösung von Rutheniumtetroxid (14 mmol) in Tetrachlormethan werden mit 70 mL konz. Salzsäure eine halbe Stunde emulgiert. Die zwei Phasen werden getrennt. Unter Eiskühlung werden zur HCl-sauren Phase 2.4 g Natriumazid (37 mmol) hinzugegeben, worauf eine starke Gasbildung einsetzt. Man lässt nun langsam auf Raumtemperatur erwärmen und wartet, bis keine Gasbildung mehr zu beobachten ist. Es werden 10 g Bis(triphenylphosphoranyliden)ammoniumchlorid in möglichst wenig Methanol gelöst und diese Lösung zu obiger gegeben. Es entsteht ein hellbrauner Niederschlag, der abgenutscht und mit 100 mL Wasser und 20 mL Methanol gewaschen wird. Nach dem Trocknen i. Vak. erfolgt die Umkristallisation aus Aceton/Methanol (1:1).

Ausbeute: 6.36 g (57 %).

EA C₃₆H₃₀Cl₄N₂P₂Ru (795.47 g mol⁻¹)

Ber. [Masse-%] C 54.36 H 3.80 N 3.52 Cl 17.83

Gef. [Masse-%] C 54.50 H 3.78 N 3.48 Cl 17.51

MS (FAB⁻): *m/z* (%) = 258 (100) [M⁻].

5.4.5 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Tetraphenylarsonium und Tetrabutylammonium-tetrachloro-nitrido-osmat(VI) (15 und 16)

Literatur: W. P. Griffith, D. Pawson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1315–1320.

Ausgangsstoffe: Kaliumosmat-Dihydrat, konz. Salzsäure, Natriumazid, deionisiertes Wasser, Tetraphenylarsoniumchlorid, Tetrabutylammoniumchlorid.

Durchführung: 5.00 g Kaliumosmat-Dihydrat (13.6 mmol) werden in 180 mL konz. Salzsäure gelöst. Daraufhin löst man 1.88 g Natriumazid (28.9 mmol) in 60 mL Wasser, vereint beide Lösungen und rührt 20 min bei RT. Die Lösung wird in zwei gleiche Hälften aufgeteilt und jeweils mit 13.6 mmol Tetraphenylarsoniumchlorid und Tetrabutylammoniumchlorid versetzt.

Es wird jeweils ein rosafarbener Niederschlag erhalten, der mit 100 mL Wasser, 50 mL Methanol und 50 mL Ether gewaschen wird. Das pinke Pulver wird aus wenig Methanol umkristallisiert.

Ausbeuten: a) für das AsPh₄-Salz: 3.6 g (73 %)

MS (FAB⁻): m/z (%) = 348 (100) [M⁻].

b) für das N(n-Bu)₄-Salz: 4.3 g (63 %)

MS (FAB⁻): m/z (%) = 348 (100) [M⁻].

5.4.6 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von Anhydroerythrit

Literatur: F. H. Otey, C. L. Mehlretter, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 1673.

Produkt: Anhydroerythrit

Ausgangsstoffe: Erythritol, Ionenaustauscher Amberlite IR-120

Durchführung: In einen 250-mL-Rundkolben werden 60 g Erythrit und 6 g Ionenaustauscher eingewogen. Das Gemisch wird mit Hilfe eines Ölbad (170 °C) geschmolzen und das

gebildete Produkt bei einem Druck von 3.5 mbar und 113 °C am Kopf der Vigreux-Kolonnen destilliert. Das erhaltene farblose Öl wird über Molekularsieb (0.3 nm) gelagert.

Eigenschaften: stark hygroskopisch.

5.5 Arbeitsvorschriften zur Darstellung der Polyolatokomplexe

5.5.1 Arbeitsvorschriften zur Darstellung von [(tacn)(NO)Ru(AnErytH₂)]BPh₄ (8)

Ausgangsstoffe: Dichloro-(1,4,7-triazacyclononan)-nitrosyl-ruthenium(III)-iodid-Monohydrat, Anhydroerythrit, 2 M Natriumhydroxid-Lösung, Natriumtetraphenylborat.

Durchführung: 0.212 g Dichloro-(1,4,7-triazacyclononan)-nitrosyl-ruthenium(III)-iodid-Monohydrat (0.445 mmol) werden in 10 mL H₂O gelöst. Der pH-Wert wird durch Zugabe von 2 M Natriumhydroxid-Lösung auf 13.5 eingestellt und die Lösung eine halbe Stunde bei 80 °C. Daraufhin wird der pH-Wert erneut mit einigen Tropfen 2 M Natriumhydroxid-Lösung auf 13.5 eingestellt. Nach der Zugabe von 0.463 g Anhydroerythritol (4.45 mmol) wird 1 h auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT gibt man 0.152 g Natriumtetraphenylborat (0.445 mmol) hinzu, worauf sich ein voluminöser oranger Niederschlag bildet. Dieser wird mit 50 mL H₂O gewaschen und an der HV getrocknet. Ausbeute: 0.215 g (70 %).

Der Niederschlag wird in möglichst wenig ca. 50 °C warmem H₂O gelöst. Stehenlassen bei RT führt innerhalb einer Woche zu wenigen kleinen orangen Kristallblöcken.

Ausbeute: 73 mg (0.107 mmol, 24 %)

MS (FAB⁺): m/z (%) = 363 (100) [M⁺].

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1815 (NO) cm⁻¹.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, d₆-DMSO): δ = 164.7–163.2 (4C, q, arom. C_{ipso}), 136.1 (8C, arom. C_{ortho}), 125.9 (8C, arom. C_{meta}), 122.1 (4C, arom. C_{trans}), 90.6 (2C, HCO-Ru), 76.8 (2C, CH₂ (Diol)), 50.6, 50.2, 48.7 (6C, CH₂ (tacn)).

EA C₃₄H₄₁BN₄O₄Ru (681.59 g mol⁻¹)

Ber. [Masse-%] C 59.91 H 6.06 N 8.22

Gef. [Masse-%] C 59.64 H 6.05 N 7.97

5.5.2 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [(tacn)(NO)Ru{(1*R*,2*R*)-ChxdH₂}]BPh₄ (9)

Ausgangsstoffe: Dichloro-(1,4,7-triazacyclononan)-nitrosyl-ruthenium(III)-iodid-Monohydrat, *trans*-(1*R*,2*R*)-Cyclohexandiol, 2 M Natriumhydroxid-Lösung, Natrium-tetraphenylborat.

Durchführung: 0.212 g Dichloro-(1,4,7-triazacyclononan)-nitrosyl-ruthenium(III)-iodid-Monohydrat (0.445 mmol) werden in 10 mL H₂O gelöst. Der pH-Wert wird durch Zugabe von 2 M Natriumhydroxid-Lösung auf 13.5 eingestellt und die Lösung eine halbe Stunde auf 80 °C erhitzt. Daraufhin wird der pH-Wert erneut mit einigen Tropfen 2 M Natriumhydroxid-Lösung auf 13.5 eingestellt. Es werden nun 0.520 g *trans*-(1*R*,2*R*)-Cyclohexandiol (4.48 mmol) hinzugegeben und es wird 1 h auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wird mit 0.152 g Natriumtetraphenylborat (0.445 mmol) versetzt, worauf sich ein voluminöser pinker Niederschlag bildet, der mit 50 mL H₂O gewaschen und i. Vak. getrocknet wird. Rohausbeute: 0.197 g (63 %).

Aus einer bei 50 °C gesättigten, wässrigen Lösung kristallisieren nach zwei Wochen bei RT rote Kristallblöcke. Die Kristalle werden mit 10 mL Wasser, 3 mL Methanol und 15 mL Ether gewaschen. Ausbeute: 0.100 g (32 %).

MS (FAB⁺): m/z (%) = 375 (8) [M⁺]

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1812 (NO) cm⁻¹.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, d₆-DMSO): δ = 164.7–163.2 (4C, arom. C_{ipso}), 136.1 (8C, arom. C_{ortho}), 125.9 (8C, arom. C_{meta}), 122.1 (4C, arom. C_{trans}), 93.0 (1C, HCO-Ru), 87.1 (1C, HCO-Ru), 50.8, 50.8, 50.0, 49.7, 48.7, 48.4 (6C, CH₂ (tacn)) 35.3, 35.0 (2C, CH₂-HCO-Ru), 25.4, 25.0 (2C, CH₂-CH₂-CH₂).

EA C₃₆H₄₅BN₄O₃Ru (693.65 g mol⁻¹)

Ber. [Masse-%] C 62.33 H 6.54 N 8.08

Gef. [Masse-%] C 62.08 H 6.54 N 8.05

5.5.3 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $[(\text{tacn})(\text{NO})\text{Ru}\{\text{cis}-(1,2)\text{-ChxdH}_2\}]\text{BPh}_4$ (10)

Ausgangsstoffe: Dichloro-(1,4,7-triazacyclononan)-nitrosyl-ruthenium(III)-iodid-Monohydrat, *cis*-(1,2)-Cyclohexandiol, 2 M Natriumhydroxid-Lösung, Natrium-tetraphenylborat.

Durchführung: 212 g Dichloro-(1,4,7-Triazacyclononan)-nitrosyl-ruthenium(III)-Iodid-Monohydrat (0.445 mmol) werden in 10 mL H₂O gelöst. Der pH-Wert wird durch Zugabe von 2 M Natriumhydroxid-Lösung auf 13.5 eingestellt und die Lösung eine halbe Stunde auf 80 °C erhitzt. Daraufhin wird der pH-Wert erneut mit einigen Tropfen 2 M Natriumhydroxid-Lösung auf 13.5 eingestellt. Nach der Zugabe von 0.520 g *cis*-(1,2)-Cyclohexandiol (4.48 mmol) wird 5 h auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT wird mit 0.152 g Natriumtetraphenylborat (0.445 mmol) versetzt, worauf sich ein voluminöser hellbrauner Niederschlag bildet, der mit 50 mL H₂O gewaschen und an der HV getrocknet wird. Ausbeute: 0.101 g (32 %).

MS (FAB⁺): m/z (%) = 375 (8) [M⁺].

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1810 (NO) cm⁻¹.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, d₆-DMSO): δ = 164.7–163.2 (4C, arom. C_{ipso}), 136.1 (8C, arom. C_{ortho}), 125.9 (8C, arom. C_{meta}), 122.1 (4C, arom. C_{trans}), Nebenisomer: 85.0 (2C HCO-Ru), 50.6, 49.9, 48.5 (6C, CH₂ (tacn)), 33.4 (2C CH₂-HCO-Ru), 23.1 (2C CH₂-CH₂-CH₂), Hauptisomer: 81.7 (2x HCO-Ru-NO), 50.6, 49.9, 48.5 (6C, CH₂ (tacn)), 31.4 (2C CH₂-HCO-Ru), 22.9 (2C CH₂-CH₂-CH₂).

EA C₃₆H₄₅BN₄O₃Ru (693.65 g mol⁻¹)

Ber. [Masse-%] C 62.33 H 6.53 N 8.08

Gef. [Masse-%] C 62.26 H 6.53 N 8.14

Der Niederschlag wird in möglichst wenig ca. 50 °C warmen H₂O gelöst. Nach zwei Wochen kristallisieren wenige braune Kristallblöcke; die Ausbeute wurde aufgrund der geringen Menge nicht bestimmt. Die Werte der Elementaranalyse stammen von dem hellbraunen Niederschlag.

5.5.4 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [(tacn)(NO)Ru(EthdH₂)]BPh₄

Ausgangsstoffe: Dichloro-(1,4,7-triazacyclononan)-nitrosyl-ruthenium(III)-iodid-Monohydrat, Ethylenglykol, 2 M Natriumhydroxid-Lösung, Natriumtetraphenylborat.

Durchführung: 212 g Dichloro-(1,4,7-triazacyclononan)-nitrosyl-ruthenium(III)-iodid-Monohydrat (0.445 mmol) werden in 10 mL H₂O gelöst. Der pH-Wert wird durch Zugabe von 2 M Natriumhydroxid-Lösung auf 13.5 eingestellt und die Lösung eine halbe Stunde bei 80 °C erhitzt. Daraufhin wird der pH-Wert erneut mit einigen Tropfen 2 M Natriumhydroxid-Lösung auf 13.5 eingestellt. Nach der Zugabe 0.266 g Ethylenglykol (4.43 mmol) wird 6 h auf 100 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT gibt man 0.152 g Natriumtetraphenylborat (0.445 mmol) hinzu, worauf sofort ein voluminöser brauner Niederschlag entsteht. Dieser wird mit 50 mL H₂O gewaschen und an der HV getrocknet. Ausbeute: 0.080 g (28 %).

MS (FAB⁺): m/z (%) = 321 (22)[M⁺].

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1817 (NO) cm⁻¹.

¹³C{¹H}-NMR (100 MHz, d₆-DMSO): δ = 164.7–163.2 (4C, arom. C_{ipso}), 136.1 (8C, arom. C_{ortho}), 125.9 (8C, arom. C_{meta}), 122.1 (4C, arom. C_{trans}), 76.5 (2C H₂CO-Ru), 50.8, 50.0, 48.5 (6C, CH₂ (tacn)),

EA C₃₂H₃₉BN₄O₃Ru (639.56 g mol⁻¹)

Ber. [Masse-%] C 60.09 H 6.15 N 8.76

Gef. [Masse-%] C 59.36 H 6.34 N 8.77

5.5.5 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [(tacn)(NO)Ru{cis-(1,2)-CptdH₂}]BPh₄

Ausgangsstoffe: Dichloro-(1,4,7-triazacyclononan)-nitrosyl-ruthenium(III)-iodid-Monohydrat, cis-(1,2)-Cyclopentandiol, 2 M Natriumhydroxid-Lösung, Natriumtetraphenylborat.

Durchführung: 235 g Dichloro-(1,4,7-Triazacyclononan)-nitrosyl-ruthenium(III)-Iodid-Monohydrat (0.489 mmol) werden in 10 mL H₂O gelöst. Der pH-Wert wird durch Zugabe von 2 M Natriumhydroxid-Lösung auf 13.5 eingestellt und die Lösung eine halbe Stunde auf 80 °C erhitzt. Daraufhin wird der pH-Wert erneut mit einigen Tropfen 2 M Natriumhydroxid-Lösung auf 13.5 eingestellt. Nach der Zugabe von 0.459 g cis-(1,2)-Cyclopentandiol (4.49

mmol) wird 3 h auf 80 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen auf RT gibt man 0.167 g Natriumtetraphenylborat (0.489 mmol) hinzu, worauf sofort ein voluminöser brauner Niederschlag entsteht. Dieser wird mit 50 mL H₂O gewaschen und i. Vak. getrocknet. Ausbeute: 0.179 g (54 %).

MS (FAB⁺): m/z (%) = 361 (68) [M⁺].

IR (KBr): $\tilde{\nu}$ = 1811 (NO) cm⁻¹.

¹³C-NMR (100 MHz, d₆-DMSO): δ = 164.7–163.2 (4C, arom. C_{ipso}), 136.1 (8C, arom. C_{ortho}), 125.9 (8C, arom. C_{meta}), 122.1 (4C, arom. C_{trans}), Nebenisomer: 92.5 (2x HCO-Ru), 50.5, 49.9, 48.5 (6C, CH₂ (tacn)), 36.2 (2C CH₂-CH₂-CH₂), 24.3 (CH₂-CH₂-CH₂), Hauptisomer: 89.3 (2x HCO-Ru), 50.5, 49.9, 48.4 (6C, CH₂ (tacn)), 33.9 (2C CH₂-CH₂-CH₂), 22.3 (1C, CH₂-CH₂-CH₂).

EA C₃₅H₄₃BN₄O₃Ru (679.62 g mol⁻¹)

Ber. [Masse-%] C 61.85 H 6.38 N 8.24

Gef. [Masse-%] C 60.83 H 6.40 N 7.79

5.5.6 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von [(*mer*-dien)(NO)Ru(Me- β -D-ManpH₋₂)]BPh₄ · 2 H₂O (11)

Ausgangstoffe: Methyl- α -D-mannopyranosid, 0.5 M Natriumhydroxid-Lösung, *trans*-Dichloro-*mer*-diethylentriamin-nitrosyl-ruthenium(III)-hexafluorophosphat, Natriumtetraphenylborat, deionisiertes Wasser, Methanol.

Durchführung: 0.101 g *trans*-Dichloro-*mer*-diethylentriamin-nitrosyl-ruthenium(III)-hexafluorophosphat (0.224 mmol) werden in 1 mL 0.5 M Natriumhydroxid-Lösung gelöst. Anschliessend werden 0.044 g Methyl- α -D-mannopyranosid (0.227 mmol) hinzugegeben und es wird 2 h bei RT gerührt. Zu dem entstandenen Reaktionsgemisch wird eine Lösung von Natriumtetraphenylborat in 0.5 M Natriumhydroxid-Lösung (ca. 0.224 mmol Natriumtetraphenylborat in 1,5 mL H₂O) zugetropft. Der sofort entstehende Niederschlag wird abgenutscht und mit wenig Wasser gewaschen. Der im Reagenzglas verbleibende Rest wird in Methanol gelöst. Aus der methanolischen Lösung kristallisiert die Verbindung bei RT innerhalb von zwei Tagen. Ausbeute: 0.014 g (8 %, 0.018 mmol)

Eigenschaften: In Wasser mäßig, in Methanol gut lösliche rote Kristalle.

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1830$ (NO) cm^{-1} .

MS (FAB⁺): m/z (%) = 427 (12) [M⁺].

5.5.7 Reaktion von Methylpyranosiden mit [(*mer*-dien)(*trans*-Cl₂)(NO)RuCl₂]PF₆ (**5b**)

Alle in Abbildung 2.14 abgebildeten Pyranoside wurden unter den gleichen Bedingungen wie Methyl- α -D-mannopyranosid mit **5b** umgesetzt. Die aufgenommenen Massenspektren der Tetraphenylborat-Salze belegen die Bildung der Komplexe. Kristallisationsversuche aus Methanol waren nicht erfolgreich.

a) Methyl- α -D-glucopyranosid:

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1829$ (NO) cm^{-1} .

MS (FAB⁺): m/z (%) = 427 (15) [M⁺].

b) Methyl- β -D-glucopyranosid:

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1833$ (NO) cm^{-1} .

MS (FAB⁺): m/z (%) = 427 (45) [M⁺].

c) Methyl- α -D-galaktopyranosid:

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1830$ (NO) cm^{-1} .

MS (FAB⁺): m/z (%) = 427 (7) [M⁺].

d) Methyl- β -D-galaktopyranosid:

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1830$ (NO) cm^{-1} .

MS (FAB⁺): m/z (%) = 427 (8) [M⁺].

e) Methyl- β -L-arabinopyranosid:

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1830$ (NO) cm^{-1} .

MS (FAB⁺): m/z (%) = 397 (9) [M⁺].

f) Methyl- β -D-ribopyranosid:

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1822$ (NO) cm^{-1} .

MS (FAB⁺): m/z (%) = 397 (9) [M⁺].

g) Methyl- α -D-xylopyranosid:

IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1829$ (NO) cm^{-1} .

MS (FAB⁺): m/z (%) = 397 (10) [M⁺].

5.5.8 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $[(\text{tacz})(\text{NO})\text{Ru}(\text{Me-}\beta\text{-D-XylpH}_{-2})\text{BPh}_4 \cdot \frac{1}{2}\text{MeOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**12**) und $[(\text{tacz})(\text{NO})\text{Ru}(\text{Me-}\beta\text{-D-Xylp}_{2,3}\text{H}_{-2})\text{BPh}_4 \cdot 2 \text{MeOH}$ (**13**)

Ausgangsstoffe: Methyl- β -D-xylopyranosid, 0.5 M Natriumhydroxid-Lösung, Dichloro-(1,4,7-Triazacyclononan)-nitrosyl-ruthenium(III)-iodid-Monohydrat, deionisiertes Wasser, Methanol.

Durchführung: 0.150 g Dichloro-(1,4,7-triazacyclononan)-nitrosyl-ruthenium(III)-iodid-Monohydrat (0.315 mmol) werden in 1.5 mL 0.5 M Natriumhydroxid-Lösung gelöst. Es werden 0.052 g Methyl- β -D-xylopyranosid hinzugegeben und die Lösung wird 4 h bei RT gerührt. Nach der Zugabe von 0.108 g Natriumtetraphenylborat wird 5 min gerührt, währenddessen sich ein voluminöser rosafarbener Niederschlag bildet. Der noch nasse Niederschlag wird in möglichst wenig Methanol gelöst. Es wachsen innerhalb einer Stunde sowohl rote Blöcke (**12**) als auch rote Plättchen (**13**).

Eigenschaften: In Wasser mäßig, in Methanol gut lösliche rote Kristalle.

5.5.9 Arbeitsvorschrift zur Reaktion von Methylpyranosiden mit $[(\text{tacz})(\text{cis-Cl}_2)(\text{NO})\text{Ru}]\text{I} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**7**)

Methyl- α/β -D-glucopyranosid, Methyl- α -D-mannopyranosid, Methyl- α -D-galaktopyranosid, Methyl- β -D-ribopyranosid wurden unter den gleichen Bedingungen mit **7** umgesetzt wie Methyl- β -D-xylopyranosid. Die Kristallisation von Tetraphenylboraten aus Methanol gelang jedoch nicht.

5.5.10 Arbeitsvorschrift zur Reaktion von Cytidin, Guanosin und Uridin mit $[(\text{mer-dien})(\text{cis-Cl}_2)(\text{NO})\text{Ru}]\text{PF}_6$ (**5b**)

Jeweils 0.1 mmol **5b** werden in 1.8 mL 0.1 M Natriumhydroxid-Lösung gelöst. Nach der Zugabe von 0.2 mmol des jeweiligen Nucleosids lässt man 36 h bei Raumtemperatur rühren. Anschließend wird 10 min bei 65 °C in einem Mikrowellenofen erhitzt (200 Watt, unter Kühlung). Danach wird ebenso im Mikrowellenofen weitere 10 min bei 100 °C (200 W, unter Kühlung) behandelt.

5.5.11 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{Na}[\text{Ru}(\text{N})(\text{EthdH}_{-2})_2]$ (17)

Ausgangsstoffe: Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-tetrachloro-nitrido-ruthenat(VI), Methanol, 0.5 M Natriummethanolat-Lösung in Methanol, Ethylenglykol, Dichlormethan, Chloroform, Diethylether.

Durchführung: 0.264 g Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-tetrachloro-nitrido-ruthenat(VI) (0.33 mmol) werden in 5 mL Methanol suspendiert. Man gibt 2.66 mL einer 0.5 M Natriummethanolat-Lösung in Methanol (1.33 mmol) hinzu. Unter rot-violetter Färbung löst sich die Rutheniumverbindung. Die Zugabe von 0.062 g Ethylenglykol (1.00 mmol) führt zu einem spontanen Farbumschlag nach intensivgelb. Nach weiteren 15 min rühren bei Raumtemperatur wird das Lösungsmittel i. Vak. entfernt. Der gelbe Feststoff wird in 8 mL eines $\text{CHCl}_3/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ -Gemisches (1:1:1) gelöst. Es bleibt ein weißer Feststoff zurück, der abfiltriert wird. Durch langsames Eindiffundieren von Ether in die gelbe Lösung über einen Diffusionspilz wachsen innerhalb von 3 Wochen gelbe Kristallblöcke von 17. Ausbeute: 0.005 g (6 %, 0.02 mmol)

^{13}C -NMR: die Signale des Diolato-Liganden sind in Tabelle 2.7 aufgeführt.

5.5.12 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von a) $\text{Na}[\text{Os}(\text{N})(\text{EthdH}_{-2})_2]$ (18) und b) $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})(\text{EthdH}_{-2})_2]$ (19)

Ausgangsstoffe: Tetraphenylarsonium-tetrachloro-nitrido-osmat(VI), Ethylenglykol, 0.5 M Natriummethanolat-Lösung in Methanol, Methanol, Dichlormethan, Diethylether.

Durchführung: 0.577 g Tetraphenylarsonium-tetrachloro-nitrido-osmat(VI) (0.791 mmol) werden in 10 mL Methanol suspendiert. Man gibt 9.49 mL einer 0.5 M Natriummethanolat-Lösung in Methanol (4.75 mmol) hinzu. Bei der Zugabe von 0.165 g Anhydroerythritol (1.58 mmol) schlägt die Farbe von violett nach gelb um. Man rührt 15 min bei Raumtemperatur.

- a) Zur Kristallisation von $\text{Na}[\text{Os}(\text{N})(\text{EthdH}_{-2})_2]$ wird obige Lösung filtriert und man lässt über einen Diffusionspilz langsam Ether eindiffundieren. Im Verlauf von 2–3 Tagen

kristallisieren gelbe Kristalle von **18**, die mit farblosen Kristallen von NaOMe verwachsen sind. Rohausbeute: 0.011 g (4 %, 0.032 mmol).

MS (FAB⁻): m/z (%) = 326 (100) [M⁻].

¹³C-NMR: die Signale des Diolato-Liganden sind in Tabelle 2.7 aufgeführt.

- b) Kristalle von **19** werden erhalten, indem man aus obiger Lösung das Lösungsmittel im Vakuum entfernt, den gelben Feststoff in 5 mL Dichlormethan löst, den unlöslichen farblosen Feststoff durch Filtration abtrennt und in die Dichlormethan Lösung langsam Ether eindiffundiert. Ausbeute: 0.013 g (2 %, 0.018 mmol)

MS (FAB⁻): m/z (%) = 326 (100) [M⁻].

¹³C-NMR: die Signale des Diolato-Liganden sind in Tabelle 2.7 aufgeführt.

5.5.13 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von PPN[Ru(N)(AnErytH₂)₂]-PPNCl (**20**)

Ausgangstoffe: Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-tetrachloro-nitrido-ruthenat(VI), Anhydroerythrit, 0.5 M-Natriummethanolat-Lösung in Methanol, Methanol, Dichlormethan, Diethylether.

Durchführung: 0.183 g Bis(triphenylphosphoranyliden)ammonium-tetrachloro-nitrido-ruthenat(VI) (0.29 mmol) suspendiert man in 3 mL Methanol. Bei der Zugabe von 2.28 mL einer 0.5 M-Natriummethanolat-Lösung in Methanol löst sich die Ruthenium-Verbindung unter Violettfärbung. Das Versetzen mit 0.060 g Anhydroerythritol (0.57 mmol) führt innerhalb von 1-2 min zu einer hellgelben Lösung. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt, der gelbe Feststoff in Dichlormethan aufgenommen, der farblose Rückstand abfiltriert und die Lösung mit Ether überschichtet. Nach einer Woche kristallisieren gelbe und farblose Nadeln, die stark miteinander verwachsen sind. Die Strukturanalyse der gelben Nadeln ergibt die Zusammensetzung von **20**. Der farblosen Nadeln erweisen sich als NaOMe.

Rohausbeute: 0.009 g (2 %, 0.006 mmol)

Eigenschaften: sehr gut löslich in MeOH, mäßig in H₂O.

¹³C-NMR: die Signale des Diolato-Liganden sind in Tabelle 2.8 aufgeführt.

5.5.14 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von a) $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})(\text{AnErytH}_{-2})_2]$ (21) und b) $\text{N}(\text{n-Bu}_4)[\text{Os}(\text{N})(\text{AnErytH}_{-2})_2]$ (22)

Ausgangsstoffe: Anhydroerythrit, 0.5 M Natriummethanolat-Lösung in Methanol, Methanol, Dichlormethan, Diethylether, a) Tetraphenylarsonium-tetrachloro-nitrido-osmat(VI) und b) Tetrabutyl-ammonium-tetrachloro-nitrido-osmat(VI).

Durchführung: Es werden jeweils 0.25 mmol des Tetrachloro-nitrido-osmats in 5 mL Methanol suspendiert. Man gibt 3.00 mL einer 0.5 M Natriummethanolat-Lösung (1.50 mmol) in Methanol zu und versetzt anschließend mit 65 mg Anhydroerythritol (0.63 mmol), worauf die Lösung innerhalb weniger Minuten intensiv hellgelb wird. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand in 5 mL Dichlormethan gelöst. Der nicht lösliche, farblose Feststoff wird abfiltriert. In die klare gelbe Lösung wird langsam über einen Diffusionspilz Diethylether eindiffundiert. Im Fall a) entstehen gelbe Kristallblöcke, bei b) jedoch sehr feine hellgelbe Nadeln, die jeweils mit farblosen Nadeln von NaOMe verwachsen sind.

a) Rohausbeute: 0.018 g (8 %, 0.02 mmol)

b) Rohausbeute: 0.022 g (12 %, 0.03 mmol)

Eigenschaften: sehr gute Löslichkeit in MeOH, mäßig in H_2O und CH_2Cl_2 .

MS (FAB⁻): m/z (%) = 410 (100) [M^-].

¹³C-NMR: die Signale des Diolato-Liganden sind in Tabelle 2.9 aufgeführt.

5.5.15 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})\{(1R,2R)\text{-ChxdH}_{-2}\}_2]$ (23)

Ausgangsstoffe: *trans*-(1R,2R)-Cyclohexandiol, Tetraphenylarsonium-tetrachloro-nitrido-osmat(VI), 0.5 M-Natriummethanolat-Lösung in Methanol, Methanol, Dichlormethan, Diethylether.

Durchführung: Es werden 0.182 g des Tetrachloro-nitrido-osmats (0.25 mmol) in 5 mL Methanol suspendiert. Man gibt 3.00 mL einer 0.5 M Natriummethanolat-Lösung (1.50 mmol) in Methanol zu und versetzt anschließend mit 73 mg *trans*-(1R,2R)-Cyclohexandiol (0.63 mmol), worauf die Lösung innerhalb von 30 min gelb wird. Das Lösungsmittel wird i. Vak.

entfernt und der Rückstand in 5 mL Dichlormethan suspendiert. Der nicht lösliche, farblose Feststoff wird abfiltriert. In die klare gelbe Lösung wird langsam über einen Diffusionspilz Diethylether eindiffundiert. Nach wenigen Tagen wachsen gelbe Nadeln von **23**, die mit farblosen Nadeln von NaOMe verwachsen sind. Rohausbeute: 0.020 g (8 %, 0.02 mmol)

Eigenschaften: sehr gut löslich in MeOH, etwas schlechter in H₂O und CH₂Cl₂.

MS (FAB⁻): m/z (%) = 434 (100) [M⁻].

¹³C-NMR: die Signale des Diolato-Liganden sind in Tabelle 2.11 aufgeführt.

5.5.16 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von AsPh₄[Os(N){*cis*-(1,2)-CptdH₋₂}₂] (**24**)

Ausgangsstoffe: *cis*-(1,2)-Cyclopentandiol, Tetraphenylarsonium-tetrachloro-nitrido-osmat(VI) 0.5 M-Natriummethanolat-Lösung in Methanol, Methanol, Dichlormethan, Diethylether.

Durchführung: Es werden 0.182 g des Tetrachloro-nitrido-osmats (0.25 mmol) in 5 mL Methanol suspendiert. Man gibt 2.00 mL einer 0.5 M Natriummethanolat-Lösung (1.00 mmol) in Methanol zu und versetzt anschließend mit 51 mg *cis*-(1,2)-Cyclopentandiol (0.50 mmol), worauf die Lösung innerhalb von 20 min gelb wird. Das Lösungsmittel wird i. Vak. entfernt und der Rückstand in 5 mL Dichlormethan gelöst. Der nicht lösliche farblose Feststoff wird abfiltriert. In die klare gelbe Lösung wird langsam über einen Diffusionspilz Diethylether eindiffundiert. Nach wenigen Tagen wachsen gelbe Blöcke von **24**, die stark mit farblosen Nadeln von NaOMe verwachsen sind. Rohausbeute: 0.025 g (12 %, 0.03 mmol).

Eigenschaften: gute Löslichkeit in MeOH, in H₂O und CH₂Cl₂ mäßig gut löslich.

MS (FAB⁻): m/z (%) = 406 (100) [M⁻].

¹³C-NMR: die Signale des Diolato-Liganden sind in Tabelle 2.10 aufgeführt.

5.5.17 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})(\text{Cl})_2\{\text{cis}-(1,2)\text{-CptdH}_{-2}\}]$ (25**)**

Ausgangsstoffe: *cis*-(1,2)-Cyclopentandiol, Tetraphenylarsonium-tetrachloro-nitrido-osmat(VI), 0.5 M Natriummethanolat-Lösung in Methanol, Methanol, Dichlormethan, Diethylether.

Durchführung: Es werden 0.182 g des Tetrachloro-nitrido-osmats (0.25 mmol) in 5 mL Methanol suspendiert. Man gibt 1.00 mL einer 0.5 M Natriummethanolat-Lösung (0.50 mmol) in Methanol zu und versetzt anschließend mit 26 mg *cis*-(1,2)-Cyclopentandiol (0.25 mmol), worauf die Lösung unter rühren innerhalb von 1.5 h orange wird, wobei sich ein brauner Feststoff bildet.

Das Lösungsmittel wird i. Vak. abgetrennt und der Rückstand in 5 mL Dichlormethan gelöst. Der nicht lösliche, farblose Feststoff wird abfiltriert. In die klare gelbe Lösung wird langsam über einen Diffusionspilz Diethylether eindiffundiert. Nach einer Woche wachsen orange Blöcke von **25**, die stark mit farblosen Plättchen von NaOMe verwachsen sind. Rohausbeute: 0.017 g (8 %, 0.02 mmol)

Eigenschaften: gute Löslichkeit in MeOH und CH_2Cl_2 , in H_2O schlecht löslich.

MS (FAB⁻): m/z (%) = 376 (100) [M⁻].

¹³C-NMR: die Signale des Diolato-Liganden sind in Tabelle 2.12 aufgeführt.

5.5.18 Arbeitsvorschrift zur Darstellung von $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})(\text{Cyd}2',3'\text{H}_{-2})_2] \cdot \frac{1}{2} \text{NaNO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (26**)**

Ausgangsstoffe: Cytidin, Tetraphenylarsonium-tetrachloro-nitrido-osmat(VI), 1 M Natriumhydroxid-Lösung, H_2O , Methanol, Natriumnitrat.

Durchführung: Es werden 0.547 g des Tetrachloro-nitrido-osmats (0.75 mmol) in 18 mL H_2O suspendiert. Die Zugabe von 3.28 mL einer 1 M Natriumhydroxid-Lösung (4.50 mmol) führt zu einer klaren gelben Lösung. Durch die anschließende Zugabe von 0.456 g Cytidin (1.86 mmol) hellt die Lösung noch weiter auf. Es wird eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt, die Lösung abfiltriert und eine konzentrierte Lösung von 65 mg Natriumnitrat

(0.75 mmol) in H₂O zu der Lösung gegeben. Bei 4 °C wachsen innerhalb einer Woche gelbe, längliche Plättchen. Man filtriert, wäscht mit 5 mL MeOH und Et₂O. Ausbeute: 0.020 g (1 %, 0.01 mmol)

Eigenschaften: gut löslich in H₂O.

MS (FAB⁻): m/z (%) = 688 (100) [M⁻].

¹³C-NMR: die Signale des Diolato-Liganden sind in Tabelle 2.14 aufgeführt.

5.5.19 Reaktion von Guanosin und Uridin mit AsPh₄[Os(N)Cl₄] (15)

Je 0.182 g des Tetrachloro-nitrido-osmats (0.250 mmol) werden in 3 mL Methanol suspendiert. Es werden jeweils 3 mL einer 0.5 M Natriummethanolat-Lösung (1.50 mmol) zugegeben und anschließend mit jeweils drei Äquivalenten des Nukleosids (0.75 mmol) versetzt. Man erhält in beiden Fällen eine gelbe Suspension. Die ¹³C-NMR-Spektren der filtrierten Lösungen zeigen in beiden Fällen die Bildung der drei gewohnten Isomere *anti/syn*, *anti/anti* und *syn/syn* (s.h. Tabellen 2.14, 2.15, 2.16 und Abbildung 2.37) im ungefähren molaren Verhältnis 4:4:1 an.

¹³C-NMR: die Signale der Nukleosid-Liganden sind in Tabelle 2.15 und 2.16 aufgeführt.

5.5.20 Reaktion von Methyl-β-D-ribofuranosid mit AsPh₄[Os(N)Cl₄] (15)

Es werden 0.709 g des Tetrachloro-nitrido-osmats (0.972 mmol) in 10 mL Methanol suspendiert. Man gibt 11.7 mL einer 0.5 M Natriummethanolat-Lösung (5.83 mmol) in Methanol zu und versetzt anschließend mit 0.319 g Methyl-β-D-ribofuranosid (1.95 mmol), worauf innerhalb von 45 min eine klare gelbe Lösung entsteht.

Das ¹³C-NMR-Spektrum der Reaktionslösung zeigt keine freien Signale des Zuckers mehr an. Es bilden sich die drei Isomere *anti/syn*, *anti/anti* und *syn/syn* (s.h. Tabelle 2.17 und Abbildung 2.37) im molaren Verhältnis 3:1:0.5.

¹³C-NMR: die Signale des Diolato-Liganden sind in Tabelle 2.17 aufgeführt.

5.6 Aufnahme der NMR-Spektren

Die ^{13}C -NMR-Spektren wurden in 5-mm-Röhrchen aufgenommen. Dazu wurde 1 mL der wässrigen Reaktionslösung in das Röhrchen filtriert, die Probe mehrfach entgast und wieder mit Stickstoff begast. Der Vergleich zu den unkomplexierten Polyolen erfolgte durch eine zweite Messung derselben Reaktionslösung mit überschüssigem Polyol. Der Nullpunkt der δ -Skala wurde durch einen externen Standard festgelegt. Die Auswertung erfolgte mit dem Programm NUTS^[55].

5.7 Kristallstrukturbestimmung

Die Kristalle wurden in mit Wasser gesättigtem Paraffinöl unter dem Polarisationsmikroskop geprüft und mit Schliffett an einem Glasfaden befestigt. Die röntgenographischen Messungen wurden an einem IPDS-Flächendetektor (Stoe) oder Kappa-CCD-Diffraktometer mit Drehanode (Nonius) durchgeführt (MoK α -Strahlung, Graphitmonochromator). Die Temperaturregelung erfolgte durch einen kalten Stickstoffstrom. Die Strukturlösungen erfolgten mit direkten Methoden (SHELXS-97^[56], SIR97^[57]) und Differenz-Fourier-Berechnungen (SHELXL-97^[58]). Es wurde mit voller Matrix unter Annahme anisotroper Temperaturparameter für alle Nichtwasserstoffatome verfeinert. Die Berechnungen von Abständen und Winkeln erfolgten mit dem Programm PLATON^[59]. Zur graphischen Darstellung der Kristallstrukturen dienten die Programme ORTEP^[60], SCHAKAL^[61], DIAMOND^[62] und POV-Ray for Windows^[63]. Die in Kapitel 6.2 abgebildeten Kristallstrukturen sind derart dargestellt, dass sie bezüglich ihrer Achsen und ihres Ursprungs den darüber stehenden Symmetrieelementen der jeweiligen Raumgruppe entsprechen.

Die angegebenen Güteparameter sind wie folgt definiert:

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o^2 \rangle|}{\sum F_o^2}$$

$$R(F_{\text{obs}}) = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|}$$

$$R(F^2) = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}}$$

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

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

Für die Wichtung gilt: $w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP}$

Mit $P = \frac{\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2}{3}$

Der anisotrope Schwingungstensor ist definiert durch: $T = -2\pi^2 \sum U_{ij} h_i h_j a_i^* a_j^*$

6 Anhang

6.1 Angaben zu den Strukturbestimmungen

Tabelle 6.1: Angaben zu den Strukturbestimmungen von [(*fac*-dien)(*cis*-Cl₂)(NO)Ru]I (6) und [(*tacn*)(*cis*-Cl₂)(NO)Ru]I · H₂O (7)

	6	7
Summenformel	C ₄ H ₁₃ C ₁₂ IN ₄ ORu	C ₆ H ₁₅ Cl ₂ IN ₄ O ₂ Ru
Formelmasse/g mol ⁻¹	432.05	474.09
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> /Å	12.0110(15)	8.0772(9)
<i>b</i> /Å	7.8500(7)	12.2853(18)
<i>c</i> /Å	12.1550(16)	7.4968(8)
<i>α</i> /°	90	90
<i>β</i> /°	94.073(15)	72.420(12)
<i>γ</i> /°	90	90
<i>V</i> /Å ³	1143.2(2)	709.17(15)
<i>Z</i>	4	2
<i>ρ</i> /g cm ⁻³	1.45153(14)	2.2202(5)
<i>μ</i> /mm ⁻¹	4.511	3.652
Kristallgröße/mm	0.32 × 0.21 × 0.08	0.29 × 0.17 × 0.12
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Stoe IPDS	Stoe IPDS
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Feinfokusröhre	Feinfokusröhre
Aufnahmeleistung/kW	2.75	2.75
Θ -Bereich/°	3.09–28.11	2.65–25.96
Reflexe für Metrik	5000	4177
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.3941–0.6707	0.5874–0.8712
Reflexe gemessen	9458	4973
unabh. Reflexe	2741	2568
<i>R</i> _{int}	0.0405	0.0467
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0474	0.0656
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	2314	2241
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0.0512, 0	0.0480, 0
Verfeinerung	[a]	[a]
Extinktionsparameter	—	—
Flack-Parameter	—	−0.015(4)
Parameter	397	145
<i>Restraints</i>	0	1
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0333	0.0363
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.0804	0.0902
<i>S</i>	0.989	1.014
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	2.702 ^[b]	1.082
Min. Restdichte/e Å ⁻³	−1.470	−1.026

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff- und Stickstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei *U*_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

[b] Die zwei größten Restdichten sind zwischen 0.905 und 1.164 Å⁻³ von dem Iod-Atom entfernt.

Tabelle 6.2: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[(\text{tacn})(\text{NO})\text{Ru}(\text{AnErytH}_{-2})]\text{BPh}_4$ (**8**) und $[(\text{tacn})(\text{NO})\text{Ru}\{(1R,2R)\text{-ChxdH}_{-2}\}]\text{BPh}_4$ (**9**)

	8	9
Summenformel	$\text{C}_{34}\text{H}_{41}\text{BN}_4\text{O}_4\text{Ru}$	$\text{C}_{36}\text{H}_{45}\text{BN}_4\text{O}_3\text{Ru}$
Formelmasse/g mol ⁻¹	681.59	693.65
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P 2_1/n$	$P 1$
$a/\text{Å}$	11.6960(6)	12.36800(10)
$b/\text{Å}$	19.2746(13)	13.2618(2)
$c/\text{Å}$	13.8471(9)	13.2917(2)
$\alpha/^\circ$	90	115.1150(7)
$\beta/^\circ$	92.341(7)	92.4860(8)
$\gamma/^\circ$	90	117.7800(8)
$V/\text{Å}^3$	3119.0(3)	1665.46(4)
Z	4	2
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.45153(14)	1.38322(3)
μ/mm^{-1}	0.548	0.512
Kristallgröße/mm	$0.14 \times 0.11 \times 0.08$	$0.1 \times 0.08 \times 0.08$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	Stoe IPDS	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Feinfokusröhre	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2.75	4.050
Θ -Bereich/ $^\circ$	1.81–25.87	3.28–27.49
Reflexe für Metrik	5000	14338
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.9545–0.9656	0.7106–0.9688
Reflexe gemessen	21864	27560
unabh. Reflexe	5874	14166
R_{int}	0.1383	0.0452
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.1741	0.0772
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	3015	11808
x, y (Wichtung)	0.0179, 0	0.0222, 0.2824
Verfeinerung	[a]	[a]
Extinktionsparameter	—	0.0060(5)
Flack-Parameter	—	-0.012(3)
Parameter	397	812
Restraints	0	3
$R(F_{\text{obs}})$	0.0461	0.0377
$R_w(F^2)$	0.0853	0.0829
S	0.779	1.039
shift/error _{max}	0.001	0.036
max. Restdichte/e Å^{-3}	0.901	0.859
Min. Restdichte/e Å^{-3}	-0.969	-0.980

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

Tabelle 6.3: Angaben zu den Strukturbestimmungen von [(tacn)(NO)Ru{*cis*-(1,2)-ChxdH₂}]BPh₄ (**10**) und [(*mer*-dien)(NO)Ru(Me- β -D-Manp2,3H₂)]BPh₄ · 2 H₂O (**11**).

	10	11
Summenformel	C ₃₆ H ₄₅ BN ₄ O ₃ Ru	C ₃₅ H ₄₅ BN ₄ O ₉ Ru
Formelmasse/g mol ⁻¹	693.65	777.63
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> $\bar{1}$	<i>P</i> 2 ₁
<i>a</i> /Å	12.3311(3)	13.31660(10)
<i>b</i> /Å	13.0588(3)	10.08360(10)
<i>c</i> /Å	13.3712(4)	14.6345(2)
α /°	62.3100(10)	90
β /°	86.7170(12)	114.3090(6)
γ /°	62.0870(11)	90
<i>V</i> /Å ³	1649.04(7)	1790.88(3)
<i>Z</i>	2	1
ρ /g cm ⁻³	1.39699(6)	1.44210(2)
μ /mm ⁻¹	0.517	0.497
Kristallgröße/mm	0.20 × 0.07 × 0.04	0.35 × 0.08 × 0.05
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.050	4.125
Θ -Bereich/°	3.28–27.53	3.36–27.49
Reflexe für Metrik	34901	18225
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.9267–0.9782	0.8886–0.9769
Reflexe gemessen	28498	36297
unabh. Reflexe	7467	8147
<i>R</i> _{int}	0.0907	0.0527
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0765	0.0468
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	5638	7380
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0.0643, 2.5715	0.0344, 0.4700
Verfeinerung	[a]	[a,b]
Extinktionsparameter	—	—
Flack-Parameter	—	−0.023(18)
Parameter	406	453
<i>Restraints</i>	0	1
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0569	0.0322
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.1509	0.0726
<i>S</i>	1.030	1.058
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.002
max. Restdichte/e Å ⁻³	1.047	0.723
Min. Restdichte/e Å ⁻³	−0.948	−0.852

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei *U*_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

[b] Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle konnten nicht frei verfeinert werden und wurden auch nicht berechnet.

Tabelle 6.4: Angaben zu den Strukturbestimmungen von [(tacn)(NO)Ru(Me- β -Xyl) p H $_{-2}$] p BPh $_4 \cdot \frac{1}{2}$ MeOH \cdot H $_2$ O (**12**) und [(tacn)(NO)Ru(Me- β -Xyl) p 2,3H $_{-2}$] p BPh $_4 \cdot 2$ MeOH (**13**).

	12	13
Summenformel	C $_{73}$ H $_{92}$ B $_2$ N $_8$ O $_{15}$ Ru $_2$	C $_{38}$ H $_{53}$ BN $_4$ O $_8$ Ru
Formelmasse/g mol $^{-1}$	1547.34	805.73
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1$	$P 2_1$
$a/\text{\AA}$	10.0202(2)	10.74510(10)
$b/\text{\AA}$	25.0592(5)	14.7021(2)
$c/\text{\AA}$	15.5550(3)	13.0607(2)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	94.3817(6)	110.3874(6)
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{\AA}^3$	3894.42(13)	1934.02(4)
Z	2	2
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.31955(4)	1.38361(3)
μ/mm^{-1}	0.454	0.461
Kristallgröße/mm	0.14 \times 0.10 \times 0.10	0.17 \times 0.09 \times 0.05
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.125	4.000
Θ -Bereich/ $^\circ$	3.18–25.01	3.23–27.12
Reflexe für Metrik	209540	55510
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.9370–0.9650	0.9342–0.9785
Reflexe gemessen	35444	23339
unabh. Reflexe	12732	8379
R_{int}	0.0793	0.0860
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.1006	0.1081
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	9111	6061
x, y (Wichtung)	0.0843, 4.8733	0.0218, 0.7578
Verfeinerung	[a]	[a]
Extinktionsparameter	—	—
Flack-Parameter	0.00(4)	–0.05(3)
Parameter	905	463
<i>Restraints</i>	1	1
$R(F_{\text{obs}})$	0.0733	0.0549
$R_w(F^2)$	0.1810	0.0935
S	1.058	1.042
$\text{shift/error}_{\text{max}}$	0.001	0.009
max. Restdichte/e \AA^{-3}	0.931	0.466
Min. Restdichte/e \AA^{-3}	–0.371	–0.717

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatomen gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle konnten nicht frei verfeinert werden und wurden auch nicht berechnet.

Tabelle 6.5: Angaben zu den Strukturbestimmungen von PPN[Ru(N)Cl₄] (**14**) und Na[Ru(N)(EthdH₋₂)₂] (**17**).

	14	17
Summenformel	C ₃₆ H ₃₀ Cl ₄ N ₂ P ₂ Ru	C ₈ H ₁₆ N ₂ Na ₂ O ₈ Ru ₂
Formelmasse/g mol ⁻¹	795.47	516.34
Kristallsystem	orthorombisch	triklin
Raumgruppe	<i>P na</i> 2 ₁	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> /Å	21.5319(2)	8.8937(2)
<i>b</i> /Å	16.7362(2)	9.1172(2)
<i>c</i> /Å	9.62320(10)	10.5216(3)
<i>α</i> /°	90	89.8470(11)
<i>β</i> /°	90	79.6100(10)
<i>γ</i> /°	90	73.2940(11)
<i>V</i> /Å ³	3467.84(6)	802.65(3)
<i>Z</i>	4	2
<i>ρ</i> /g cm ⁻³	1.52362(3)	2.13646(8)
<i>μ</i> /mm ⁻¹	0.882	1.972
Kristallgröße/mm	0.1 × 0.08 × 0.03	0.15 × 0.07 × 0.05
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	Mo <i>Kα</i>	Mo <i>Kα</i>
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.050	4.050
Θ-Bereich/°	3.36–27.46	3.13–27.37
Reflexe für Metrik	21334	6047
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.8693–0.9211	0.8296–0.9064
Reflexe gemessen	42001	10976
unabh. Reflexe	7644	3598
<i>R</i> _{int}	0.0649	0.0442
Mittelwert <i>σ</i> (<i>I</i>)/ <i>I</i>	0.0619	0.0453
Reflexe mit <i>I</i> ≥ 2 <i>σ</i> (<i>I</i>)	6033	3010
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0.0323, 0	0.0197, 0.7291
Verfeinerung	—	[a]
Extinktionsparameter	—	—
Flack-Parameter	−0.03(2)	—
Parameter	406	199
<i>Restraints</i>	1	0
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0364	0.0266
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.0770	0.0656
<i>S</i>	1.019	1.056
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	0.371	0.907
Min. Restdichte/e Å ⁻³	−0.551	−0.951

[a] Die Lagen der an Kohlenstoffatomen gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei *U*_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist.

Tabelle 6.6: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $\text{Na}[\text{Os}(\text{N})(\text{EthdH}_{-2})_2]$ (**18**) und $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})(\text{EthdH}_{-2})_2]$ (**19**).

	18	19
Summenformel	$\text{C}_4\text{H}_8\text{NNaO}_4\text{Os}$	$\text{C}_{28}\text{H}_{27}\text{AsNO}_4\text{Os}$
Formelmasse/ g mol^{-1}	347.33	706.67
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	Pc
$a/\text{\AA}$	8.9427(17)	11.10000(10)
$b/\text{\AA}$	9.0169(16)	9.14680(10)
$c/\text{\AA}$	10.6090(18)	12.7454(2)
$\alpha/^\circ$	89.86(2)	90
$\beta/^\circ$	78.82(2)	95.1070(10)
$\gamma/^\circ$	74.04(2)	90
$V/\text{\AA}^3$	805.7(3)	1288.90(3)
Z	4	2
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	2.8634(11)	1.82089(4)
μ/mm^{-1}	15.846	6.255
Kristallgröße/mm	$0.273 \times 0.243 \times 0.104$	$0.21 \times 0.15 \times 0.11$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$	$\text{MoK}\alpha$
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	2.75	4.050
Θ -Bereich/ $^\circ$	2.35–27.94	3.21–27.44
Reflexe für Metrik	4882	9123
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.0339–0.2007	0.3163–0.5567
Reflexe gemessen	6748	20985
unabh. Reflexe	3515	5705
R_{int}	0.1437	0.0631
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.1828	0.0494
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	1960	5448
x, y (Wichtung)	0.0727, 0	0.0252, 0.1297
Verfeinerung	[a]	[a]
Extinktionsparameter	—	0.0030(3)
Flack-Parameter	—	−0.023(6)
Parameter	199	317
Restraints	0	2
$R(F_{\text{obs}})$	0.0694	0.0255
$R_w(F^2)$	0.1655	0.0560
S	0.871	1.037
shift/error _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/ e \AA^{-3}	6.090 [b]	0.590
Min. Restdichte/ e \AA^{-3}	−3.992	−1.482

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

[b] Die größten Restdichten sind alle zwischen 1.024 und 1.108 \AA^{-3} von Osmium entfernt.

Tabelle 6.7: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $(PPN)_2[Ru(N)(AnErytH_{-2})_2]Cl$ (**20**) und $AsPh_4[Os(N)(AnErytH_{-2})_2]$ (**21**).

	20	21
Summenformel	$C_{80}H_{72}ClN_3O_6P_4Ru$	$C_{32}H_{32}AsNO_6Os$
Formelmasse/g mol ⁻¹	1431.86	791.75
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$C 2/c$	$P 2_1/n$
$a/\text{Å}$	43.2343(3)	9.48340(10)
$b/\text{Å}$	9.35200(10)	16.8158(3)
$c/\text{Å}$	37.9943(3)	18.6648(3)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	115.2710(3)	98.1434(7)
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{Å}^3$	13892.0(2)	2946.48(8)
Z	4	4
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.369247(20)	1.78485(5)
μ/mm^{-1}	0.413	5.488
Kristallgröße/mm	$0.7 \times 0.11 \times 0.11$	$0.28 \times 0.19 \times 0.14$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.050	4.050
Θ -Bereich/ $^\circ$	3.19–27.49	3.25–27.42
Reflexe für Metrik	75140	39714
Absorptionskorrektur	numerisch	keine
Transmissionsfaktoren	0.9312–0.9673	—
Reflexe gemessen	60576	40011
unabh. Reflexe	15427	6677
R_{int}	0.0675	0.0623
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0721	0.0340
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	10490	6061
x, y (Wichtung)	0.0771, 43.9062	0.0001, 40.6147
Verfeinerung	[a]	[a]
Extinktionsparameter	—	—
Flack-Parameter	—	—
Parameter	857	370
<i>Restraints</i>	1	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0607	0.0604
$R_w(F^2)$	0.1674	0.1298
S	1.014	1.254
$shift/error_{\text{max}}$	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å^{-3}	1.620	2.439 [b]
Min. Restdichte/e Å^{-3}	-1.531	-2.352

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

[b] Die größte Restdichte ist 0.707 Å^{-3} von Osmium entfernt.

Tabelle 6.8: Angaben zu den Strukturbestimmungen von N(n-Bu)₄[Os(N)(AnErytH₋₂)₂] (**22**) und AsPh₄[Os(N){*cis*-(1,2)-CptdH₋₂}₂] (**23**).

	22	23
Summenformel	C ₂₄ H ₄₈ N ₂ O ₆ Os	C ₃₄ H ₃₆ AsNO ₄ Os
Formelmasse/g mol ⁻¹	650.88	787.81
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 1	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> /Å	9.9973(4)	9.39010(10)
<i>b</i> /Å	10.1734(4)	17.5833(2)
<i>c</i> /Å	14.2943(6)	18.4623(3)
<i>α</i> /°	78.3069(16)	90
<i>β</i> /°	82.7138(16)	98.1617(6)
<i>γ</i> /°	76.667(3)	90
<i>V</i> /Å ³	1380.38(10)	3017.42(7)
<i>Z</i>	2	4
<i>ρ</i> /g cm ⁻³	1.56598(11)	1.73420(4)
<i>μ</i> /mm ⁻¹	4.657	5.353
Kristallgröße/mm	0.32 × 0.11 × 0.06	0.18 × 0.15 × 0.10
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.000	3.750
θ -Bereich/°	3.26–24.09	3.19–25.34
Reflexe für Metrik	37104	62005
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.4168–0.7697	0.4557–0.6545
Reflexe gemessen	15447	37326
unabh. Reflexe	4350	5479
<i>R</i> _{int}	0.0543	0.0684
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0485	0.0382
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	3933	4492
<i>x</i> , <i>y</i> (Wichtung)	0.0245, 9.4735	0.0503, 21.3879
Verfeinerung	[a]	[a,c]
Extinktionsparameter	—	—
Flack-Parameter	−0.016(2)	—
Parameter	298	320
<i>Restraints</i>	0	0
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0453	0.0534
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.1039	0.1358
<i>S</i>	1.195	1.123
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	2.939 [b]	1.329
Min. Restdichte/e Å ⁻³	−2.260	−1.468

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

[b] Die größte Restdichte ist 0.905 Å von Os entfernt.

[c] Kohlenstoffatome am Cyclopentanring konnten nur isotrop verfeinert werden.

Tabelle 6.9: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})\{(1R,2R)\text{-ChxdH}_{-2}\}_2]$ (**24**) und $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})(\text{Cl})_2\{\text{cis-(1,2)-CptdH}_{-2}\}]$ (**25**).

	24	25
Summenformel	$\text{C}_{36}\text{H}_{40}\text{AsNO}_4\text{Os}$	$\text{C}_{29}\text{H}_{28}\text{AsCl}_2\text{NO}_2\text{Os}$
Formelmasse/g mol ⁻¹	815.86	758.60
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1$	$C c$
$a/\text{Å}$	9.80870(10)	16.9635(6)
$b/\text{Å}$	9.88790(10)	7.2976(3)
$c/\text{Å}$	33.6788(4)	22.3573(11)
$\alpha/^\circ$	90	90
$\beta/^\circ$	93.3323(5)	100.390(2)
$\gamma/^\circ$	90	90
$V/\text{Å}^3$	3260.90(6)	2722.3(2)
Z	4	4
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.66185(3)	1.85093(14)
μ/mm^{-1}	4.957	6.114
Kristallgröße/mm	$0.14 \times 0.07 \times 0.03$	$0.21 \times 0.15 \times 0.07$
Temperatur/K	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.000	3.750
θ -Bereich/ $^\circ$	3.18–24.99	3.25–25.08
Reflexe für Metrik	18442	12805
Absorptionskorrektur	numerisch	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.6279–0.8640	0.3860–0.6588
Reflexe gemessen	30867	6394
unabh. Reflexe	11187	3787
R_{int}	0.0552	0.0627
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0686	0.0653
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	9600	3351
x, y (Wichtung)	0.0111, 0	0.0828, 11.8651
Verfeinerung	[a]	[a,b]
Extinktionsparameter	—	—
Flack-Parameter	-0.032(7)	0.00
Parameter	775	320
restraints	1	2
$R(F_{\text{obs}})$	0.0336	0.0538
$R_w(F^2)$	0.0592	0.1353
S	0.984	1.040
shift/error _{max}	0.003	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	0.801	4.446 [c]
Min. Restdichte/e Å ⁻³	-0.835	-1.361

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

[b] Der Nitrido-Stickstoff konnte nur isotrop verfeinert werden; der Os-N-Abstand wurde auf 1.6 Å festgehalten

[c] Die grösste Restdichte ist 1.676 Å von Osmium, 1.478 Å vom Nitridostickstoff und 2.191 Å vom Chloro-Liganden entfernt.

Tabelle 6.10: Angaben zur Strukturbestimmung von $\text{AsPh}_4[\text{Os}(\text{N})(\text{Cyd}2',3'\text{H}_2)_2] \cdot 0.5 \text{NaNO}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (**26**).

	26
Summenformel	$\text{C}_{42}\text{H}_{42}\text{AsN}_{7.5}\text{Na}_{0.5}\text{O}_{17}\text{Os}$
Formelmasse/g mol ⁻¹	1067.89
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P 2_1$
$a/\text{Å}$	10.71840(10)
$b/\text{Å}$	33.7662(4)
$c/\text{Å}$	13.7669(2)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	111.3110(4)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{Å}^3$	4641.81(10)
Z	4
$\rho/\text{g cm}^{-3}$	1.71783(4)
μ/mm^{-1}	3.541
Kristallgröße/mm	$0.12 \times 0.09 \times 0.081$
Temperatur/K	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD
Strahlung	MoK α
Anode	Drehanode
Aufnahmeleistung/kW	4.400
Θ -Bereich/ $^\circ$	3.15–25.42
Reflexe für Metrik	172759
Absorptionskorrektur	numerisch
Transmissionsfaktoren	0.6165–0.7966
Reflexe gemessen	35764
unabh. Reflexe	15523
R_{int}	0.0905
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0974
Reflexe mit $I \geq 2 \sigma(I)$	12824
x, y (Wichtung)	0.0300, 45.4546
Verfeinerung	[a]
Extinktionsparameter	—
Flack-Parameter	-0.007(9)
Parameter	1247
<i>restraints</i>	7
$R(F_{\text{obs}})$	0.0632
$R_w(F_2)$	0.1413
S	1.044
<i>shift/error</i> _{max}	0.001
max. Restdichte/e Å^{-3}	2.461
Min. Restdichte/e Å^{-3}	-1.031

[a] Die Lagen der an Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoffatome gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet, wobei U_{iso} an das jeweilige Trägeratom gekoppelt ist. Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle konnten nicht frei verfeinert werden und wurden auch nicht berechnet.

6.2 Abbildungen der Kristallstrukturen

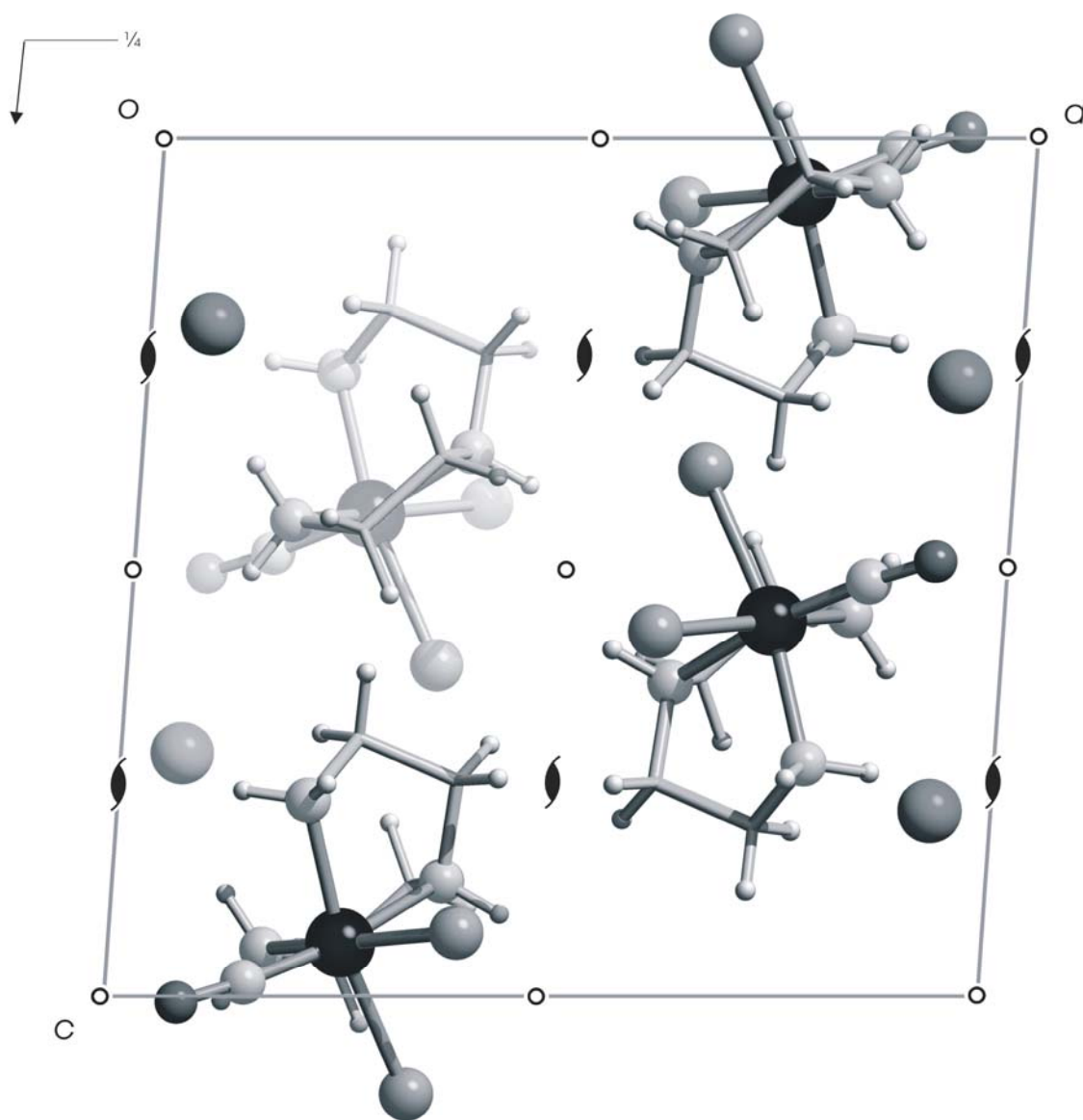


Abbildung 6.1: Die Kristallstruktur von **6** mit Blickrichtung entlang $[0 \bar{1} 0]$. Symmetrieelemente der Raumgruppe in $P 2_1/c$ sind in dem Zellplot abgebildet. Ru (große, schwarze Kugeln), C (grau, nur als Verbindungspunkt), N (kleine, hellgraue Kugeln), O (kleine, dunkelgraue Kugeln), Cl (mittelgroße graue Kugeln), I (große graue Kugeln), H (sehr kleine, hellgraue Kugeln).

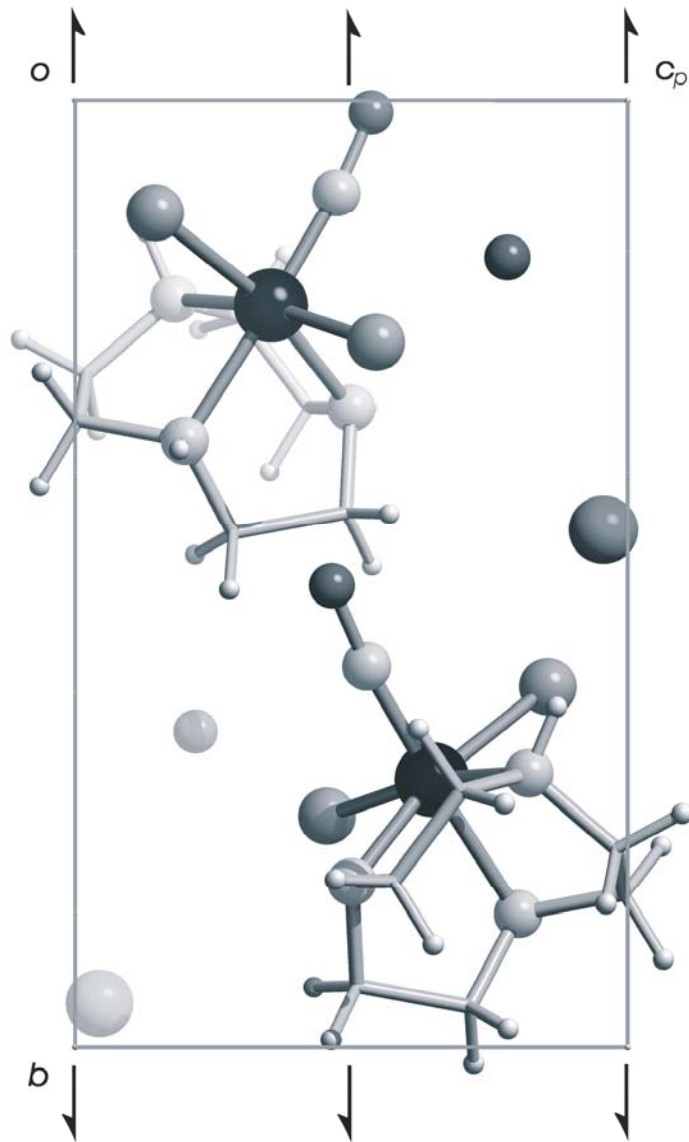


Abbildung 6.2: Die Kristallstruktur von **7** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1} 0 0]$. Symmetrieelemente der Raumgruppe in $P 2_1$ sind in dem Zellplot abgebildet. Ru (große, schwarze Kugeln), C (grau, nur als Verbindungspunkt), N (kleine, hellgraue Kugeln), O (kleine, dunkelgraue Kugeln), Cl (mittelgroße, graue Kugeln), I (große, graue Kugeln), H (sehr kleine, hellgraue Kugeln).

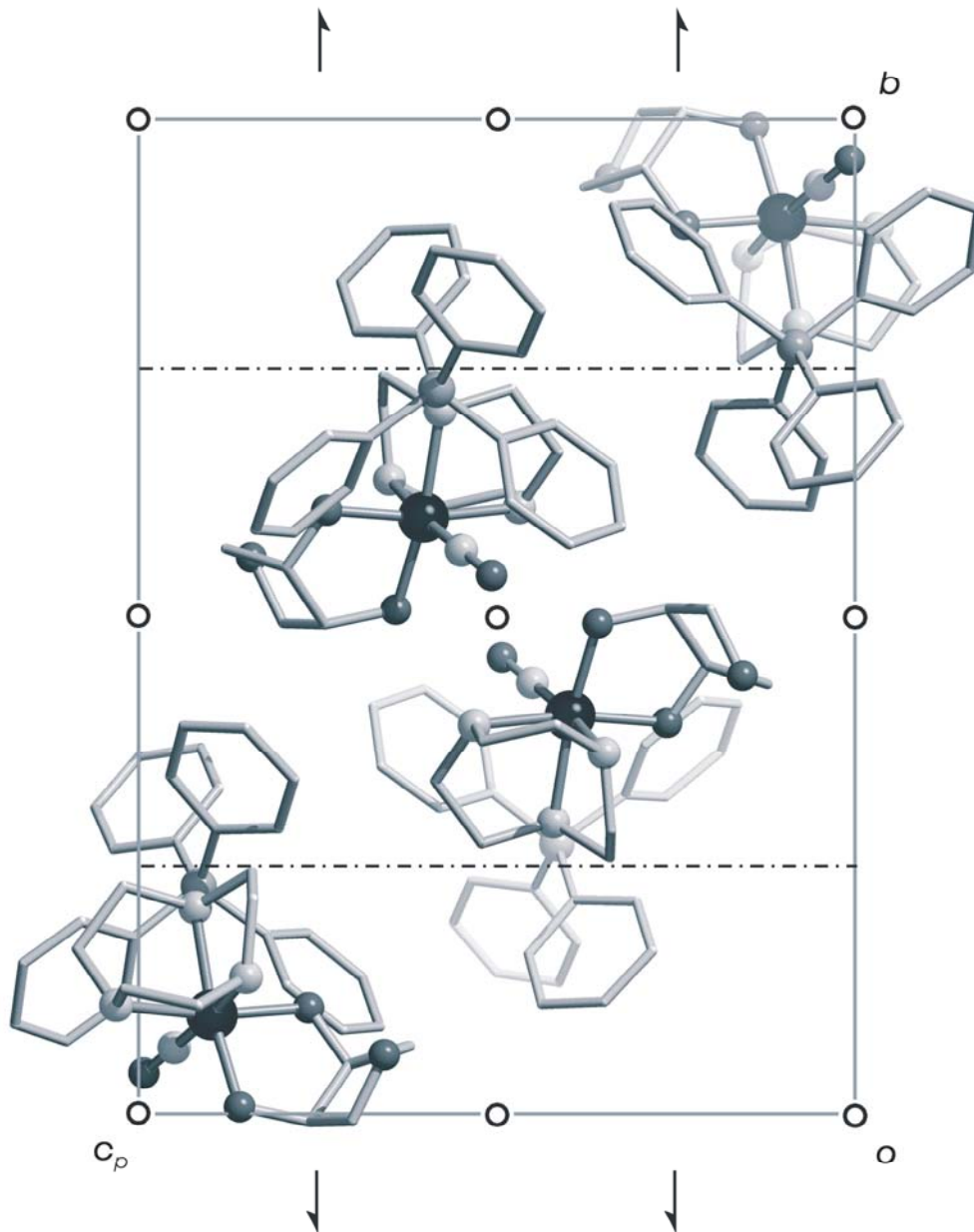


Abbildung 6.3: Die Kristallstruktur von **8** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1} 0 0]$. Symmetrieelemente der Raumgruppe in $P 2_1/n$ sind in dem Zellplot abgebildet. Ru (große, schwarze Kugeln), C (grau, nur als Verbindungspunkt), N (kleine, hellgraue Kugeln), O (kleine, dunkelgraue Kugeln), B (mittelgroße, graue Kugeln), H (der Übersichtlichkeit halber weggelassen).

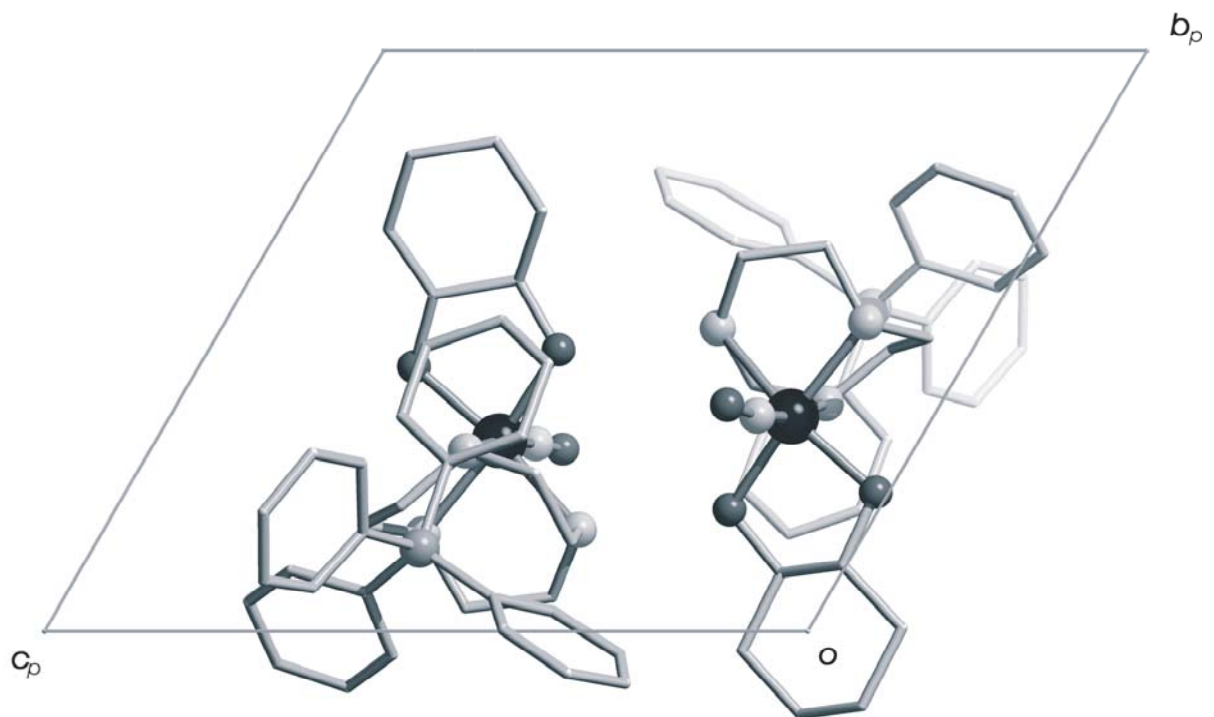


Abbildung 6.4: Die Kristallstruktur von **9** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1} 0 0]$. Ru (große, schwarze Kugeln), C (grau, nur als Verbindungspunkt), N (kleine, hellgraue Kugeln), O (kleine, dunkelgraue Kugeln), B (mittelgroße, graue Kugeln), H (der Übersichtlichkeit halber weggelassen).

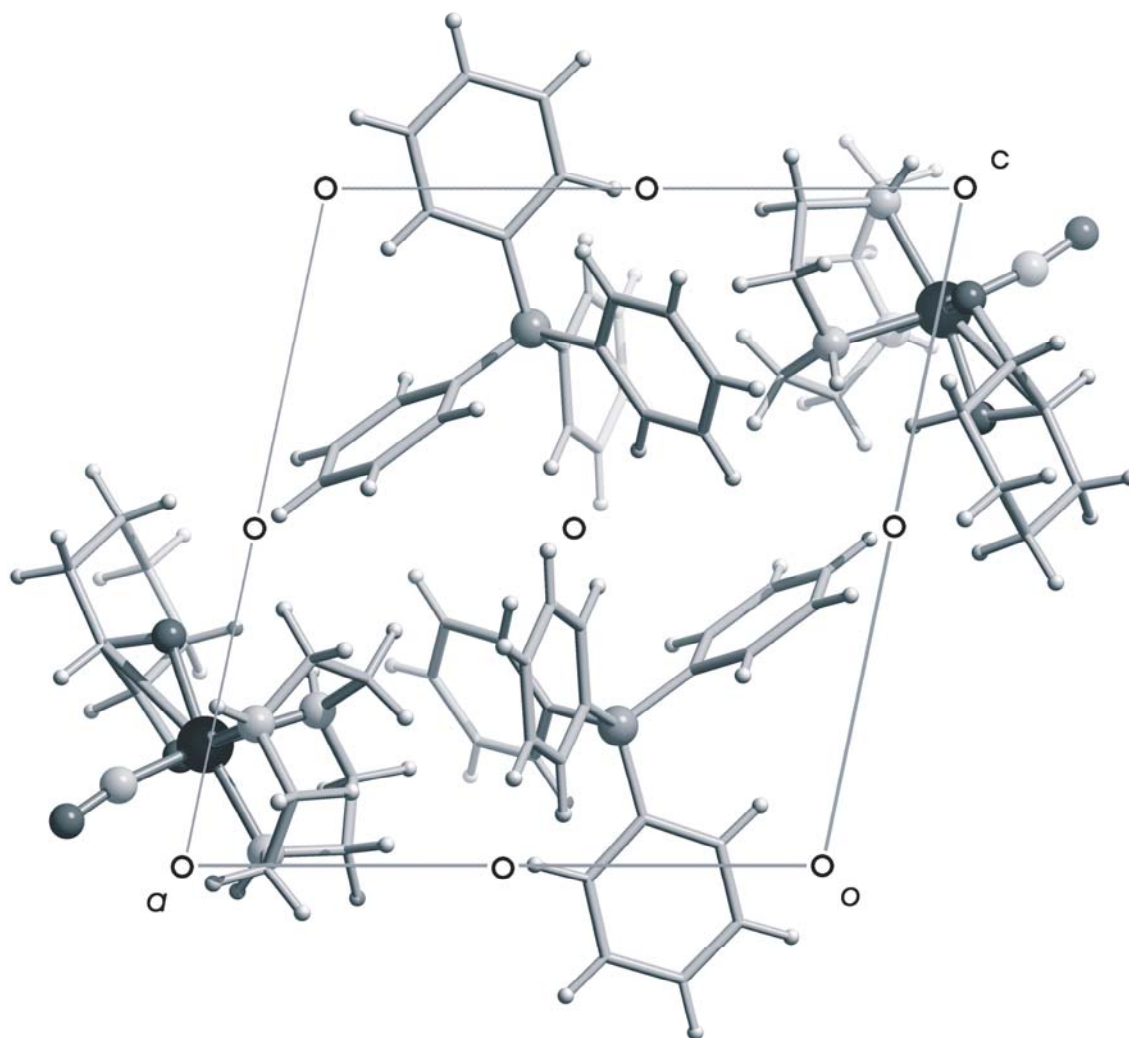


Abbildung 6.5: Die Kristallstruktur von **10** mit Blickrichtung entlang $[0 \bar{1} 0]$. Symmetrieelemente der Raumgruppe in $P \bar{1}$ sind in dem Zellplot abgebildet. Ru (große, schwarze Kugeln), C (grau, nur als Verbindungspunkt), N (kleine, hellgraue Kugeln), O (kleine, dunkelgraue Kugeln), B (mittelgroße, graue Kugeln), H (sehr kleine, hellgraue Kugeln).

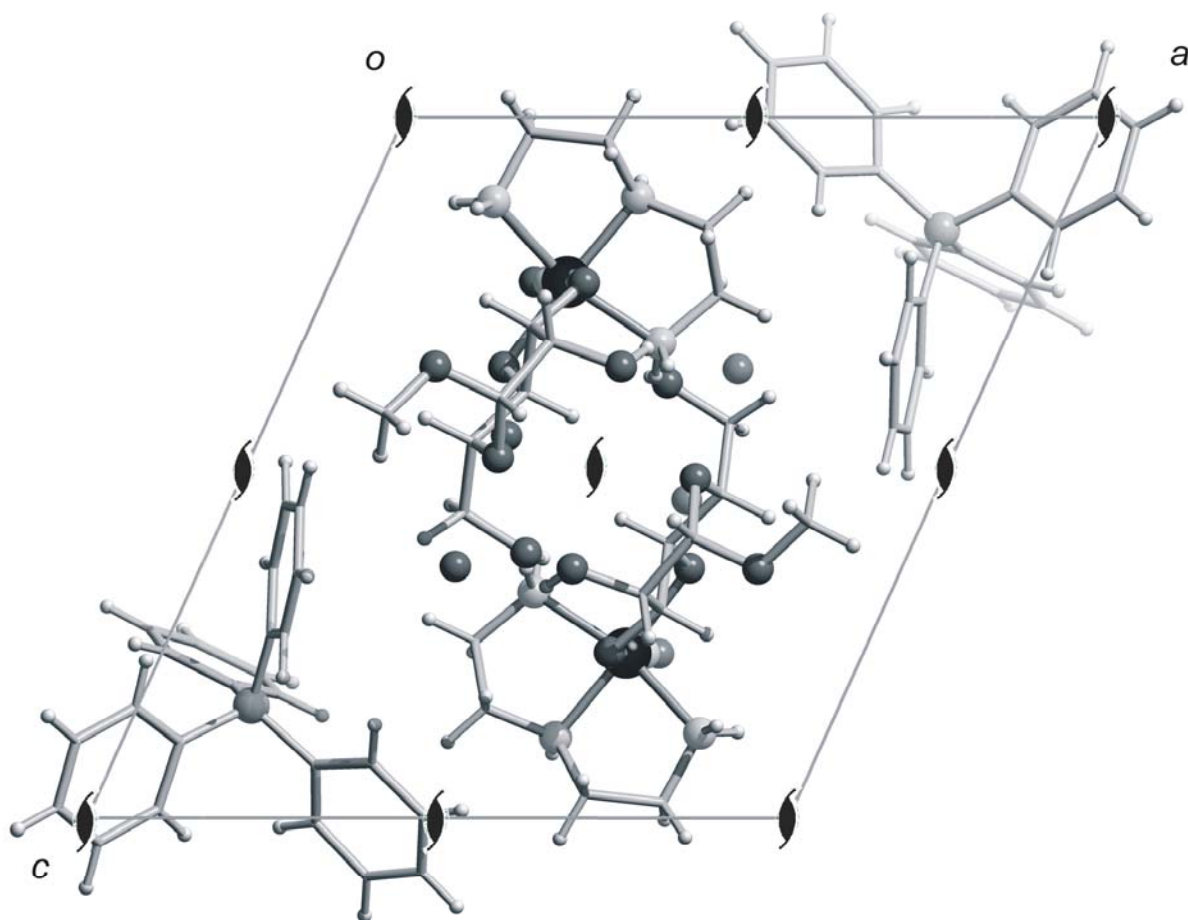


Abbildung 6.6: Die Kristallstruktur von **11** mit Blickrichtung entlang $[0 \bar{1} 0]$. Symmetrieelemente der Raumgruppe in $P 2_1$ sind in dem Zellplot abgebildet. Ru (große, schwarze Kugeln), C (grau, nur als Verbindungspunkt), N (kleine, hellgraue Kugeln), O (kleine, dunkelgraue Kugeln), B (mittelgroße, graue Kugeln), H (sehr kleine, hellgraue Kugeln).

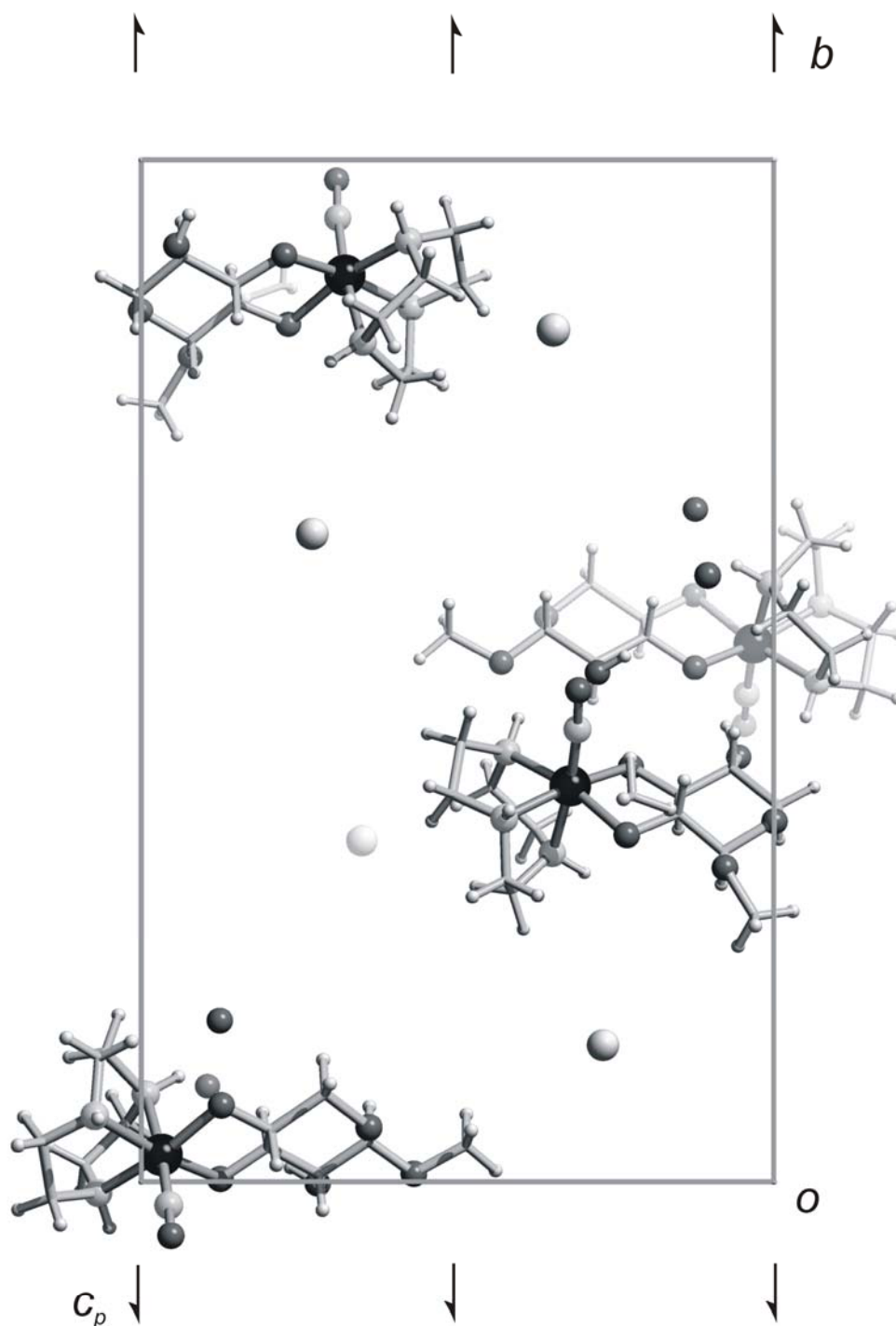


Abbildung 6.7: Die Kristallstruktur von **12** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1} 0 0]$. Symmetrieelemente der Raumgruppe in $P 2_1$ sind in dem Zellplot abgebildet. Ru (große, schwarze Kugeln), C (grau, nur als Verbindungspunkt), N (kleine, hellgraue Kugeln), O (kleine, dunkelgraue Kugeln), B (mittelgroße, hellgraue Kugeln), H (sehr kleine hellgraue Kugeln), die Phenylringe des Tetraphenylboratanions sind der Übersichtlichkeit halber nicht abgebildet.

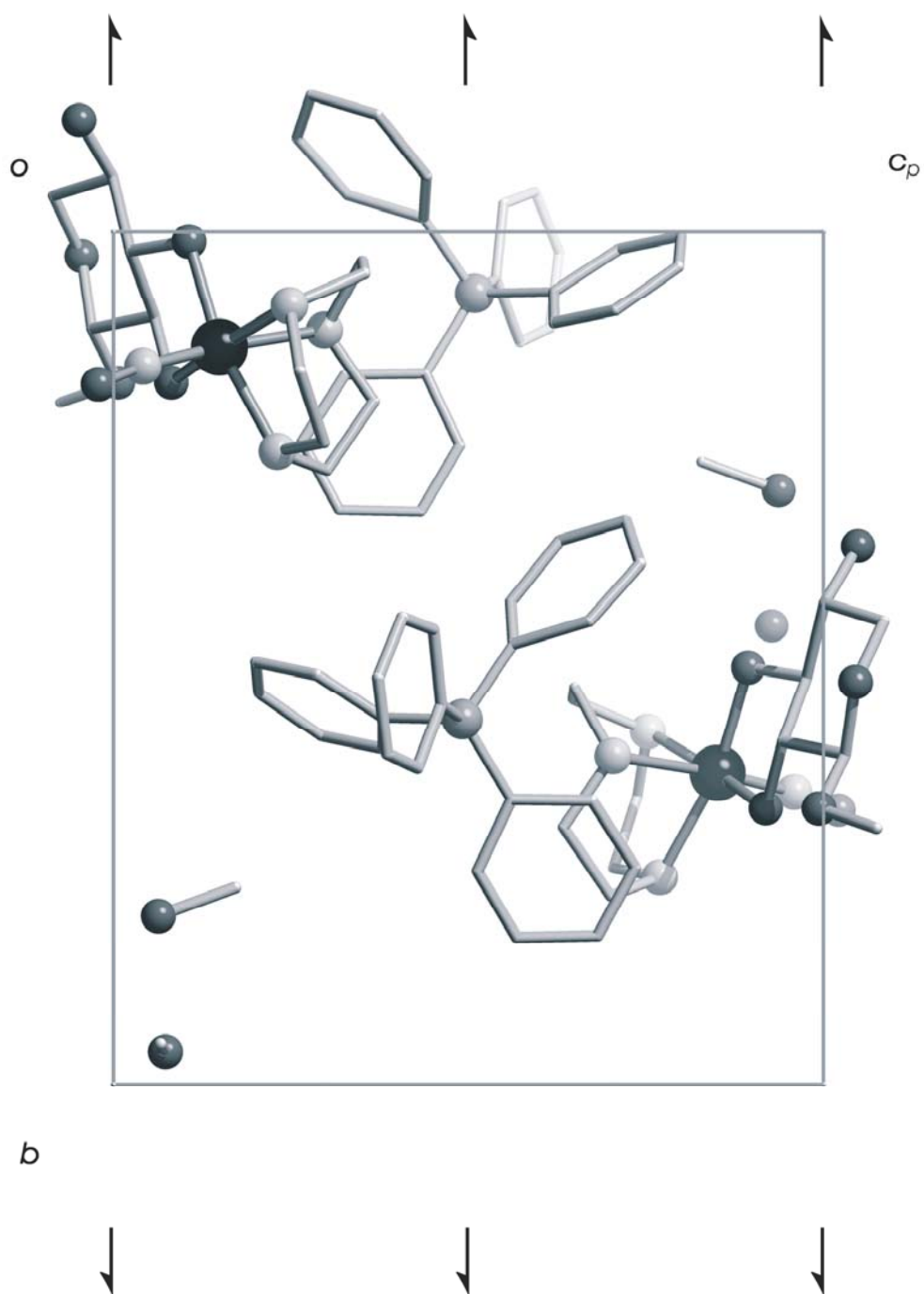


Abbildung 6.8: Die Kristallstruktur von **13** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1} 0 0]$. Symmetrieelemente der Raumgruppe in $P 2_1$ sind in dem Zellplot abgebildet. Ru (große, schwarze Kugeln), C (grau, nur als Verbindungspunkt), N (kleine, hellgraue Kugeln), O (kleine, dunkelgraue Kugeln), B (mittelgroße, graue Kugeln), H (sehr kleine, hellgraue Kugeln).

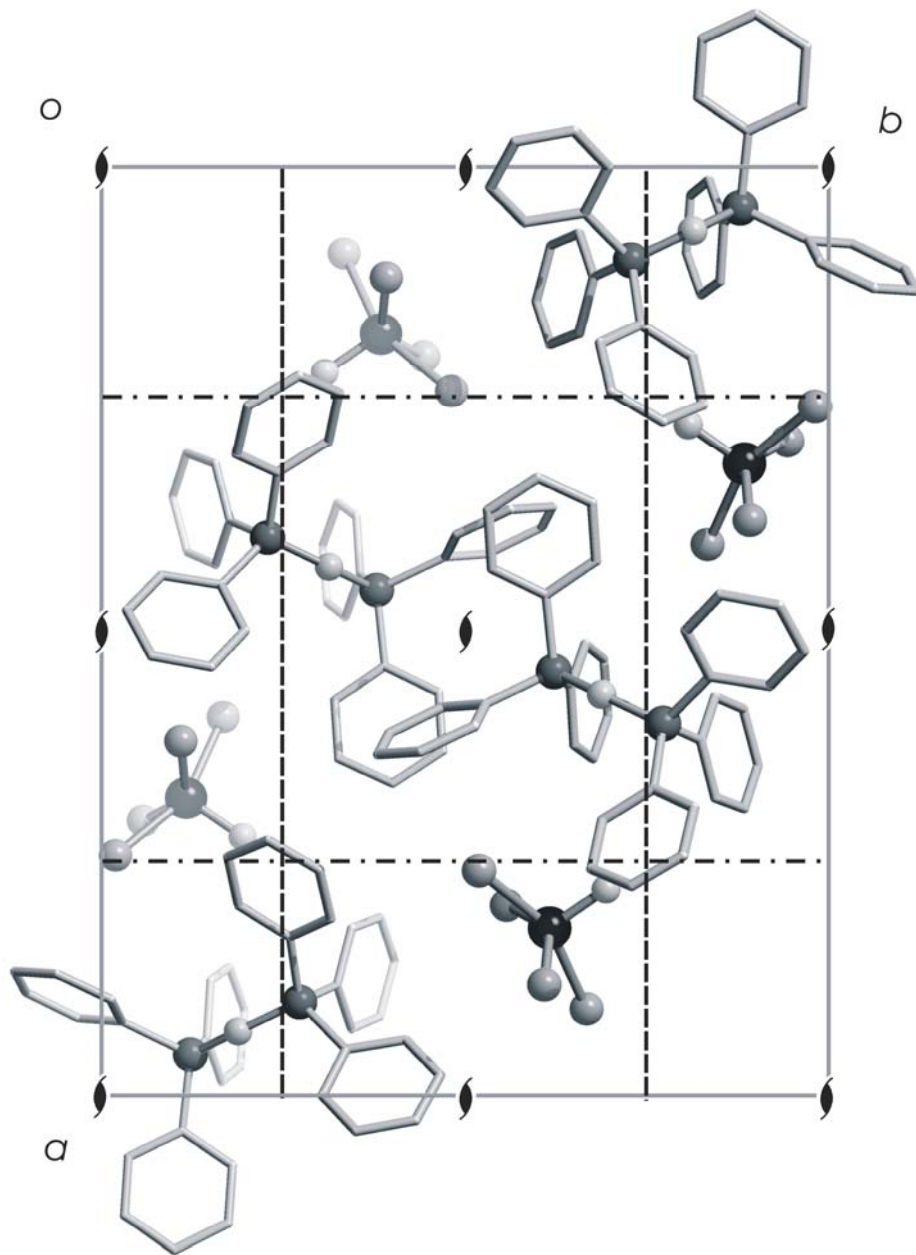


Abbildung 6.9: Die Kristallstruktur von **14** mit Blickrichtung entlang $[0\ 0\ \bar{1}]$. Symmetrieelemente der Raumgruppe in $Pna2_1$ sind in dem Zellplot abgebildet. Ru (große, schwarze Kugeln), Cl (mittelgroße, graue Kugeln), C (grau, nur als Verbindungspunkt), N (kleine, hellgraue Kugeln), P (mittelgroße, dunkelgraue Kugeln).

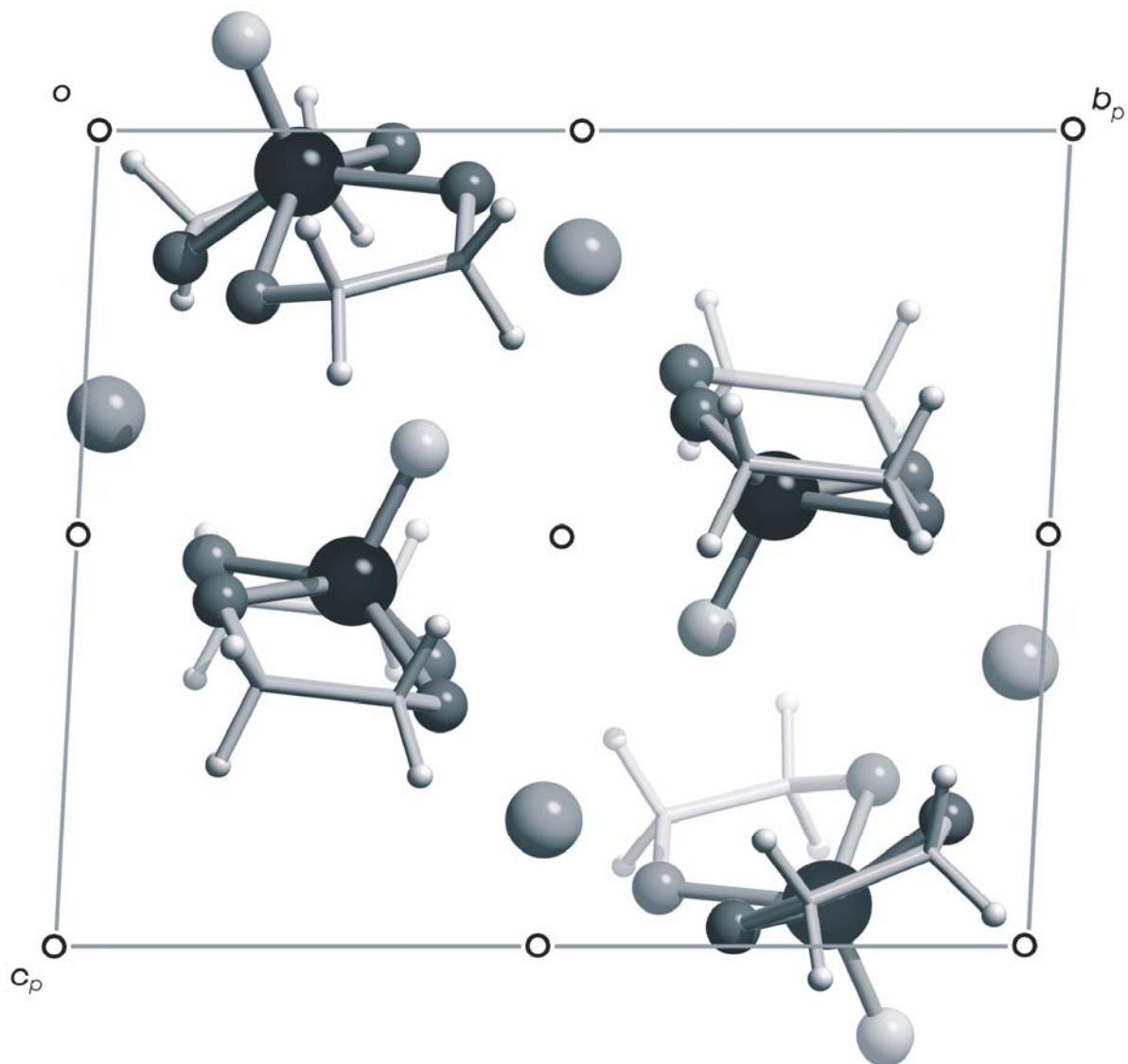


Abbildung 6.10: Die Kristallstruktur von **17** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1} 0 0]$. Symmetrieelemente der Raumgruppe in $P \bar{1}$ sind in dem Zellplot abgebildet. Ru (große, schwarze Kugeln), Na (große, graue Kugeln), C (grau, nur als Verbindungspunkt), N (kleine, hellgraue Kugeln), O (mittelgroße, dunkelgraue Kugeln).

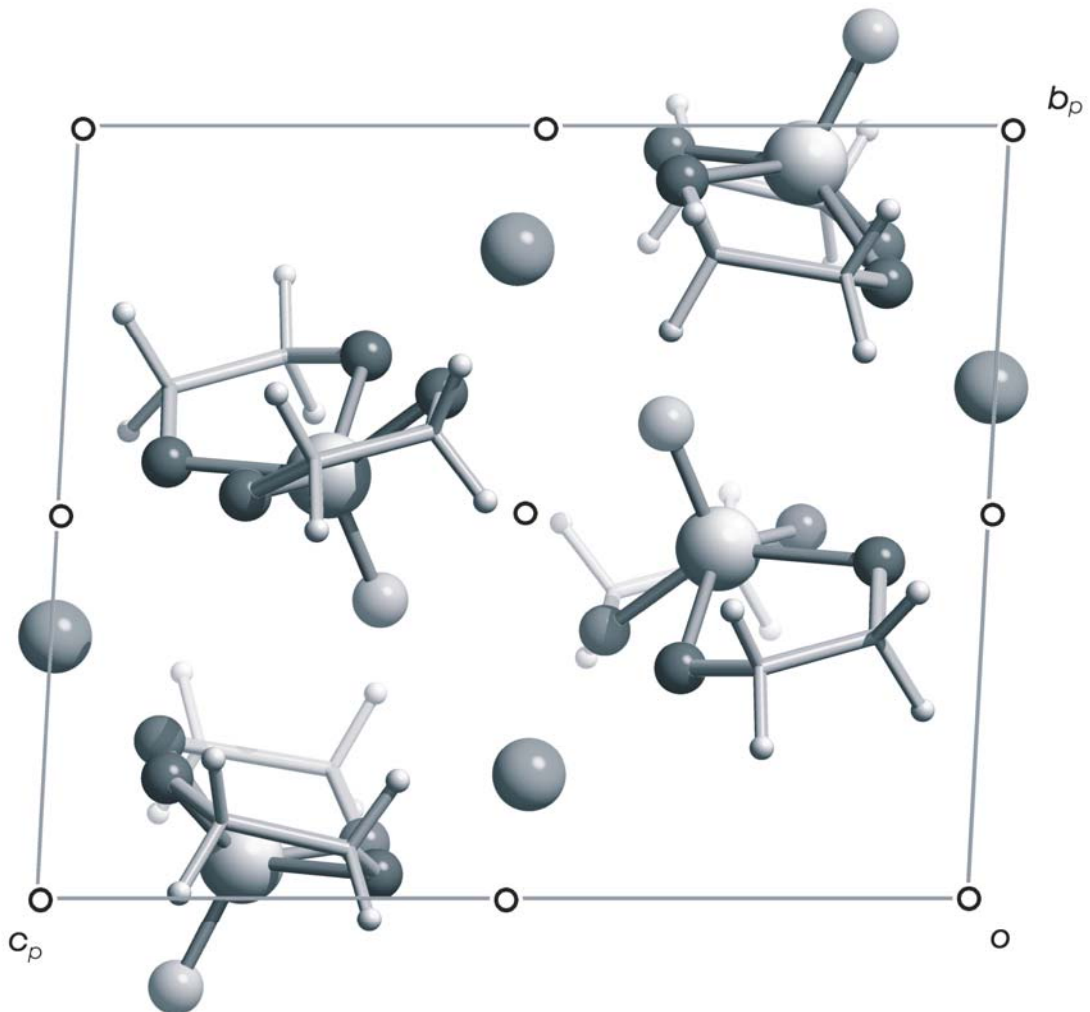


Abbildung 6.11: Die Kristallstruktur von **18** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1} 0 0]$. Symmetrieelemente der Raumgruppe in $P\bar{1}$ sind in dem Zellplot abgebildet. Os (große, hellgraue Kugeln), Na (große, graue Kugeln), C (grau, nur als Verbindungspunkt), N (kleine, hellgraue Kugeln), O (mittelgroße, dunkelgraue Kugeln).

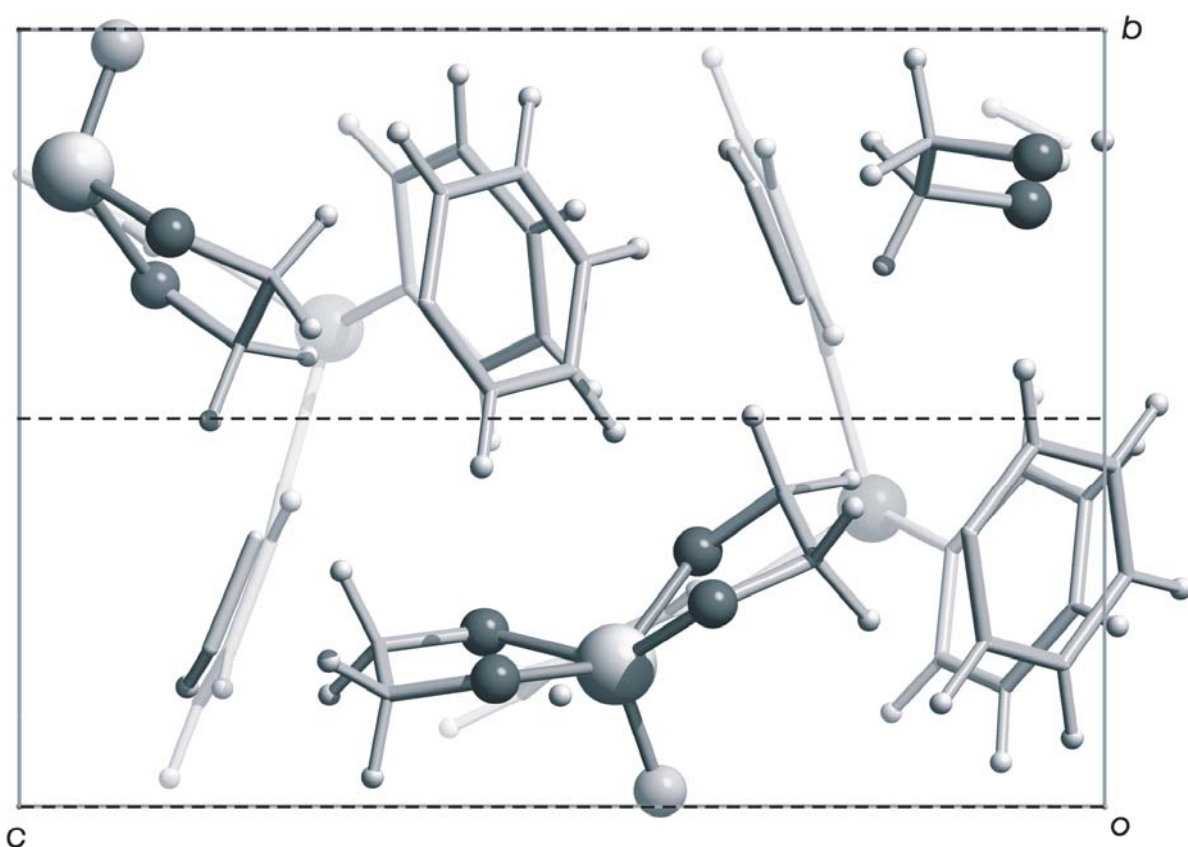


Abbildung 6.12: Die Kristallstruktur von **19** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1} 0 0]$. Symmetrieelemente der Raumgruppe in Pc sind in dem Zellplot abgebildet. Os (große, hellgraue Kugeln), As (große, graue Kugeln), C (grau, nur als Verbindungspunkt), N (kleine, hellgraue Kugeln), O (mittelgroße, dunkelgraue Kugeln).

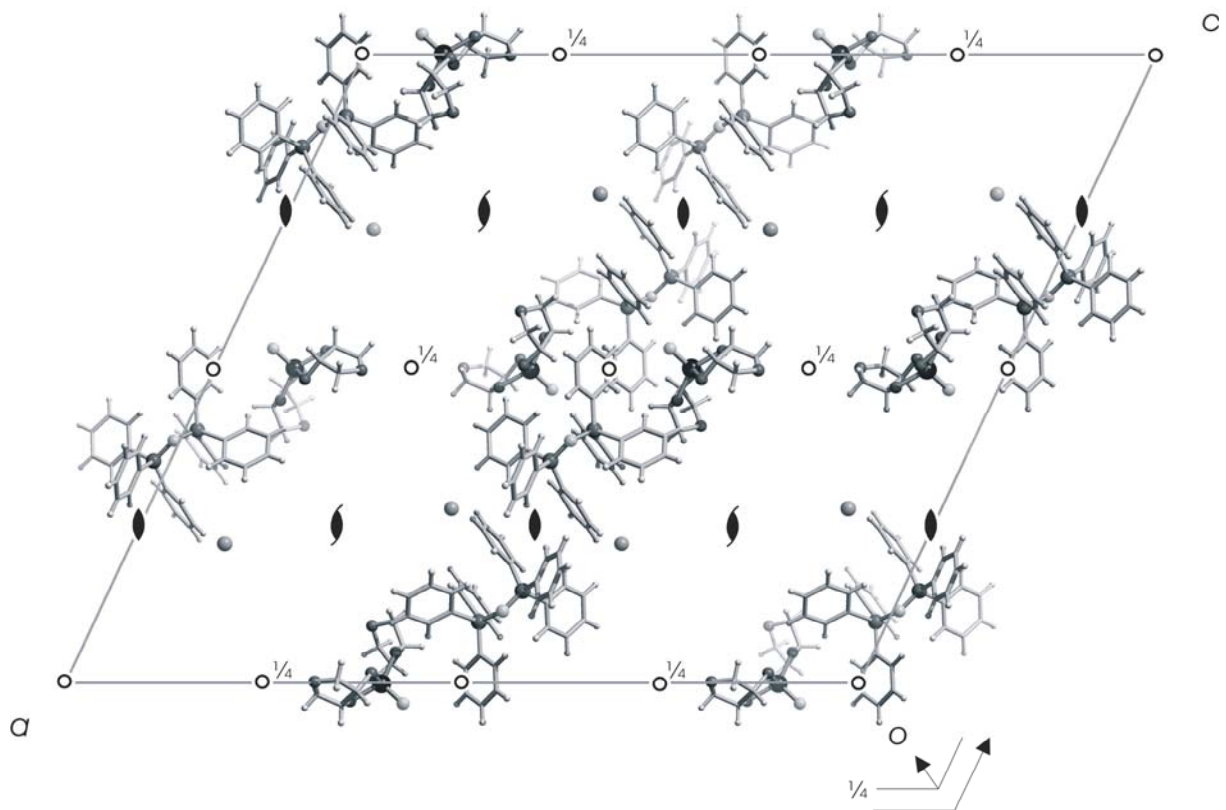


Abbildung 6.13: Die Kristallstruktur von **20** mit Blickrichtung entlang $[0 \bar{1} 0]$. Symmetrieelemente der Raumgruppe in $C 2/c$ sind in dem Zellplot abgebildet. Ru (große, schwarze Kugeln), P (große, dunkelgraue Kugeln), C (grau, nur als Verbindungspunkt), N (kleine, hellgraue Kugeln), O (mittelgroße, dunkelgraue Kugeln).

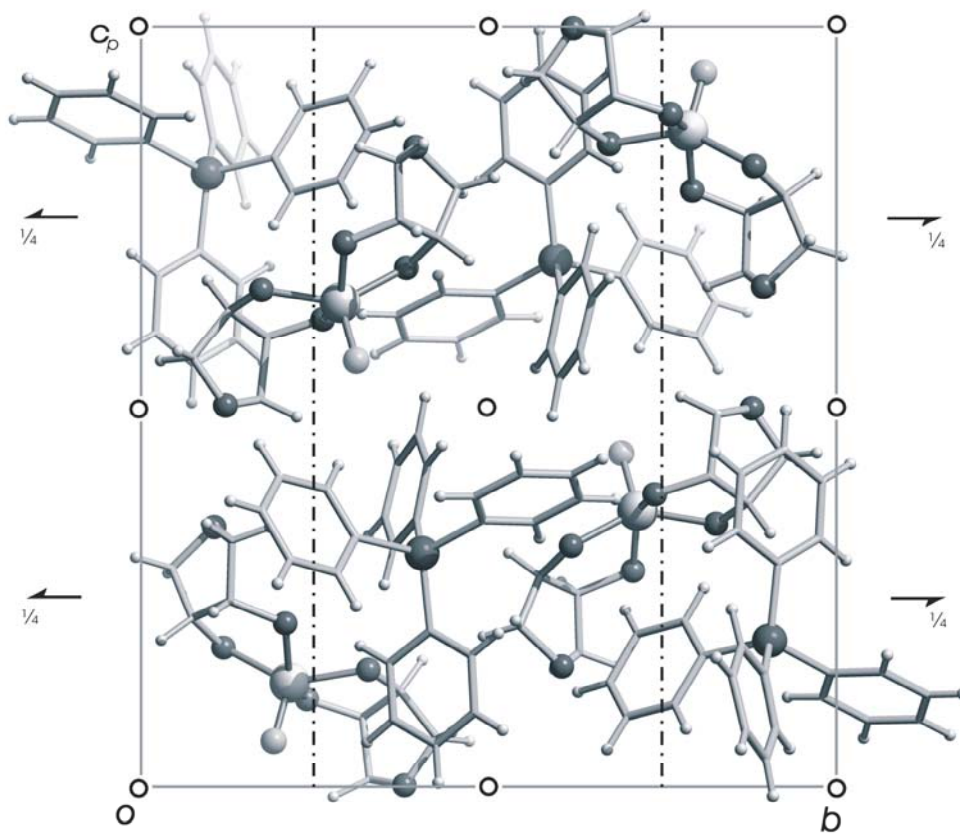


Abbildung 6.14: Die Kristallstruktur von **21** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1} 0 0]$. Symmetrieelemente der Raumgruppe in $P 2_1/n$ sind in dem Zellplot abgebildet. Os (große, hellgraue Kugeln), As (große, graue Kugeln), C (grau, nur als Verbindungspunkt), N (kleine, hellgraue Kugeln), O (mittelgroße, dunkelgraue Kugeln).

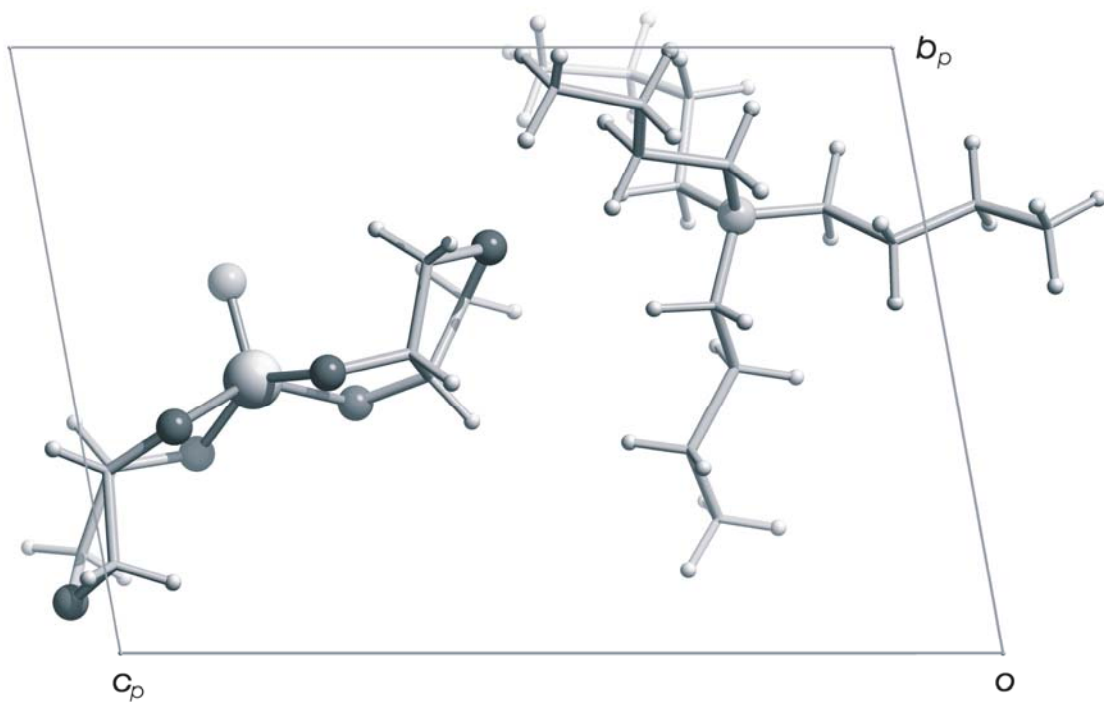


Abbildung 6.15: Die Kristallstruktur von **22** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1} 0 0]$. Os (große, hellgraue Kugeln), C (grau, nur als Verbindungspunkt), N (mittelgroße, hellgraue Kugeln), O (mittelgroße, dunkelgraue Kugeln).

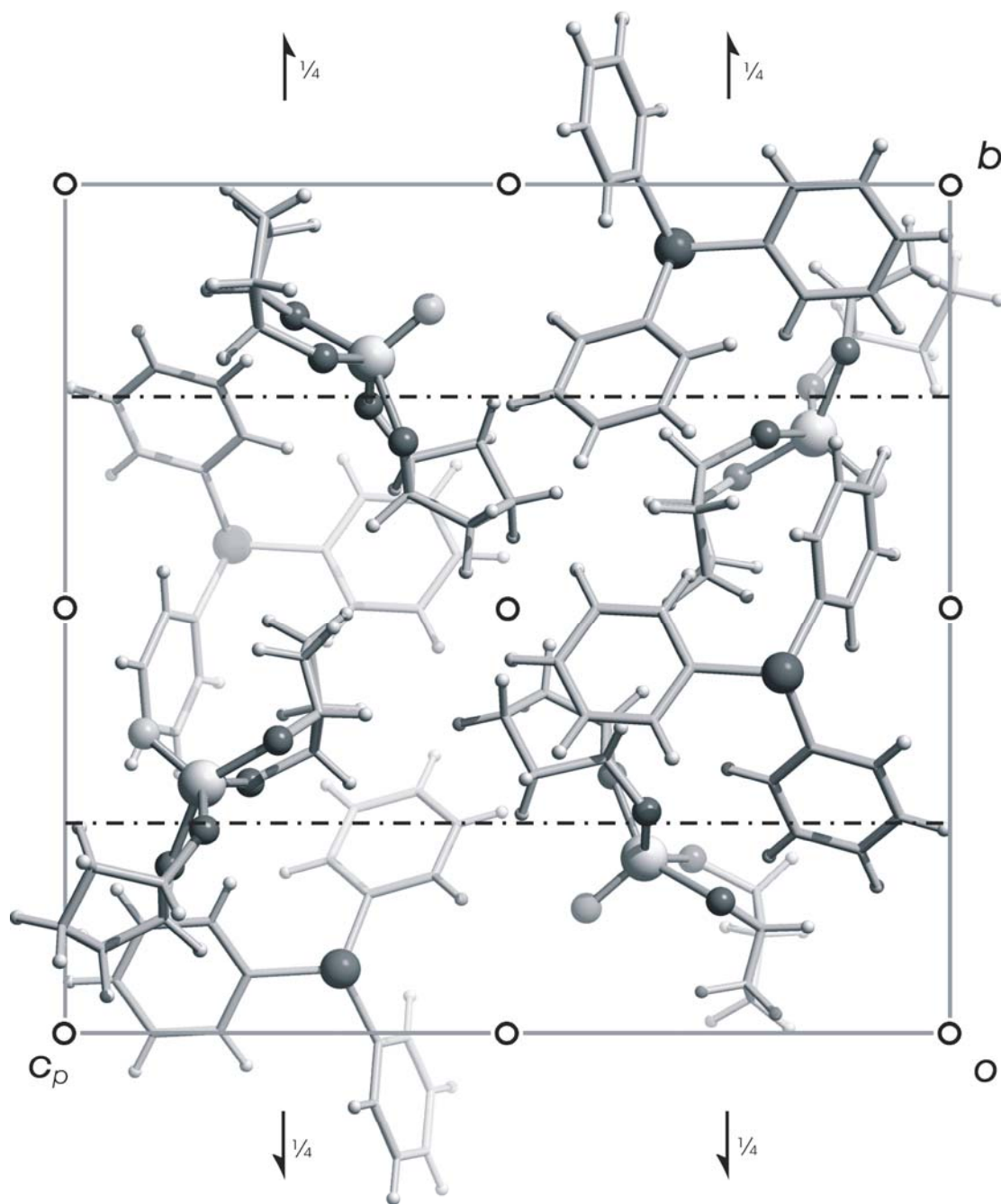


Abbildung 6.16: Die Kristallstruktur von **23** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1} 0 0]$. Symmetrieelemente der Raumgruppe in $P 2_1/n$ sind in dem Zellplot abgebildet. Os (große, hellgraue Kugeln), As (große, graue Kugeln), C (grau, nur als Verbindungspunkt), N (kleine, hellgraue Kugeln), O (mittelgroße, dunkelgraue Kugeln).

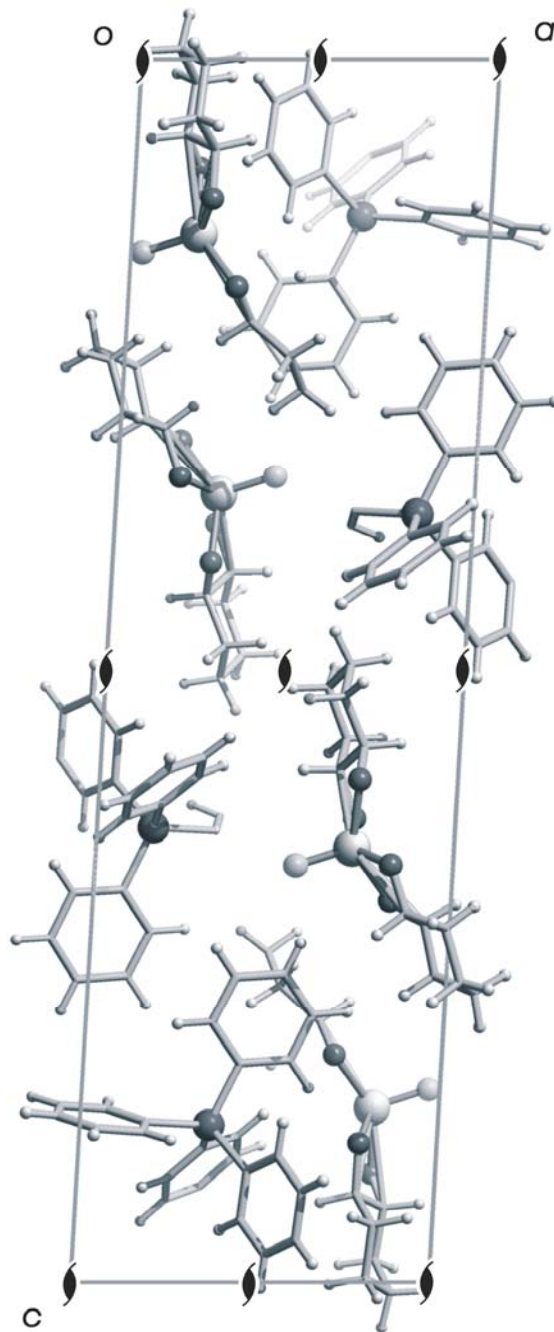


Abbildung 6.17: Die Kristallstruktur von **24** mit Blickrichtung entlang $[0 \bar{1} 0]$. Symmetrieelemente der Raumgruppe in $P 2_1$ sind in dem Zellplot abgebildet. Os (große, hellgraue Kugeln), As (große, graue Kugeln), C (grau, nur als Verbindungspunkt), N (kleine, hellgraue Kugeln), O (mittelgroße, dunkelgraue Kugeln).

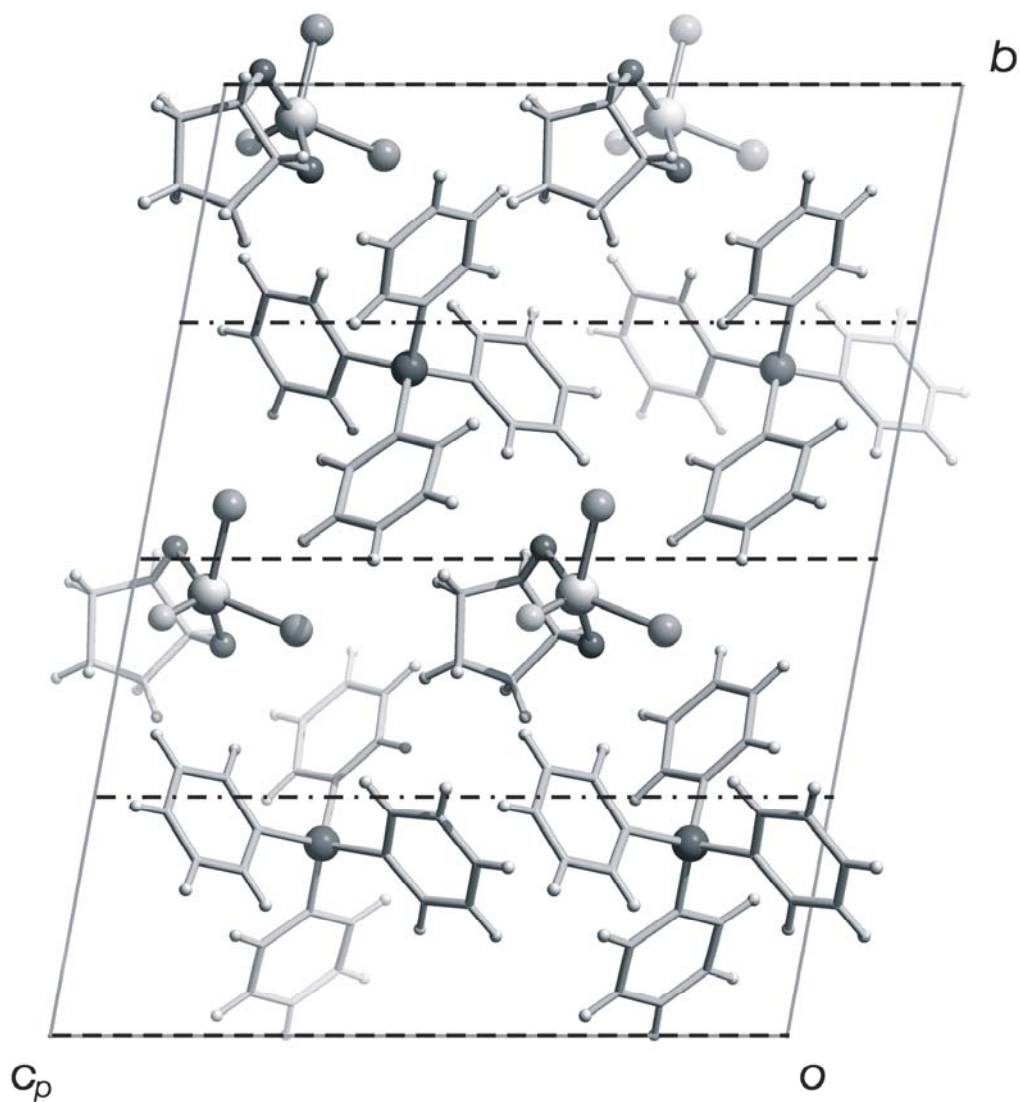


Abbildung 6.18: Die Kristallstruktur von **25** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1} 0 0]$. Symmetrieelemente der Raumgruppe in Cc sind in dem Zellplot abgebildet. Os (große, hellgraue Kugeln), As (große, graue Kugeln), Cl (mittelgroße, graue Kugeln), C (grau, nur als Verbindungspunkt), N (kleine, hellgraue Kugeln), O (mittelgroße, dunkelgraue Kugeln).

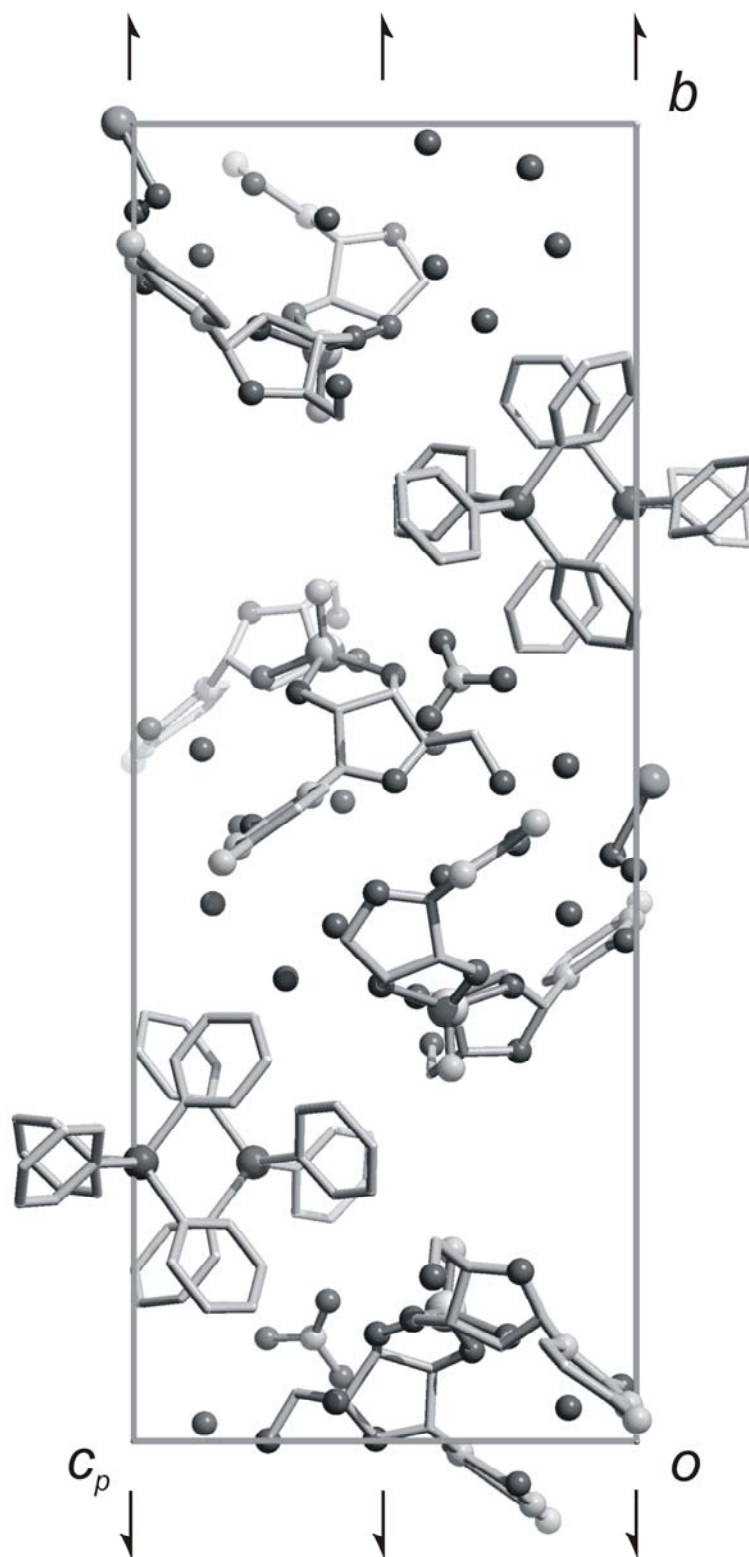


Abbildung 6.19: Die Kristallstruktur von **26** mit Blickrichtung entlang $[\bar{1} 0 0]$. Symmetrieelemente der Raumgruppe in $P 2_1$ sind in dem Zellplot abgebildet. Os (große, hellgraue Kugeln), As (große, dunkelgraue Kugeln), Na (große Kugeln), C (grau, nur als Verbindungspunkt), N (kleine, hellgraue Kugeln), O (mittelgroße, dunkelgraue Kugeln).

7 Literaturverzeichnis

- [1] J. Montreuil, *Pure Appl. Chem.* **1984**, *56*, 859–877.
- [2] D. M. Whitfield, S. Stojkovski, B. Sarkar, *Coord. Chem. Rev.* **1993**, *122*, 171–225.
- [3] *Green Chemistry* (Eds.: P. Tundo, P. Anastas), Oxford University Press, Oxford, **2000**.
- [4] P. Klüfers, T. Kunte, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 4210–4212.
- [5] R. Ahlrichs, M. Ballauff, K. Eichhorn, O. Hanemann, G. Kettenbach, P. Klüfers, *Chem. Eur. J.* **1998**, *4*, 835–844.
- [6] P. Klüfers, T. Kunte, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1285–1289.
- [7] P. Klüfers, T. Kunte, *Chem. Eur. J.* **2003**, *9*, 2013–2018.
- [8] J. Burger, C. Gack, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2950–2951; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2647–2649.
- [9] A. Geißelmann, P. Klüfers, B. Pilawa, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1181–1184; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1998**, *37*, 1119–1121.
- [10] J. Burger, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1996**, *622*, 1740–1748; J. Burger, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1547–1554.
- [11] J. Burger, P. Klüfers, *Chem. Ber.* **1995**, *128*, 75–79.
- [12] N. Habermann, M. Klaassen, P. Klüfers, *Carbohydr. Res.* **1993**, *241*, 9–23; *Chem. Ber.* **1992**, *125*, 809–814; R. Fuchs, N. Habermann, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **1993**, *105*, 895–897; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 852–854; M. Klaassen, P. Klüfers, *Acta Crystallogr. Sect. C* **1994**, *50*, 686–688; W. Burchard, N. Habermann, P. Klüfers, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 936–939; M. Klaassen, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1631–1634; P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 1839–1841; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 1742–1744; P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2290–2292; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2119–2121; P. Klüfers, H. Piotrowski, J. Schuhmacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 191–199; C. Gack, P. Klüfers, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1996**, *52*, 2972–2975; P. Klüfers, H. Piotrowski, J. Uhlendorf, *Chem. Eur. J.* **1997**, *3*, 601–608.
- [13] P. Klüfers, T. Kunte, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, *630*, 553–557.
- [14] S. Herdin, G. Kettenbach, P. Klüfers, *Z. Naturforsch. B* **2004**, *59*, 134–139.
- [15] P. Klüfers, P. Mayer, *Eur. J. Inorg. Chem.*, in press.
- [16] M. Barth, X. Kästele, P. Klüfers, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1353–1359.

- [17] M. Handwerk, *Dissertation*, Ludwig-Maximilians-Universität, **2003**.
- [18] P. Klüfers, O. Krotz, M. Oßberger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 6, 1919–1923.
- [19] P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 19–22; *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1925–1927; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1863–1865; P. Klüfers, P. Mayer, J. Schuhmacher, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 1372–1378.
- [20] P. Klüfers, P. Mayer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1496–1498.
- [21] P. Klüfers, P. Mayer, *Acta Crystallogr., Sect. C*, **1998**, 54, 583–586.
- [22] K. Benner, P. Klüfers, J. Schuhmacher, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 783–785; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, 36, 743–745.
- [23] C. Vogler, *persönliche Mitteilung* **2005**, Ludwig-Maximilians-Universität München.
- [24] P. Klüfers, O. Labisch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 1441–1445.
- [25] J. H. Enemark, R. D. Feltham, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, 13, 339–406.
- [26] R. Asanuma, H. Tomizawa, A. Urushiyama, E. Miki, K. Mizumachi, T. Ishimori, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1994**, 67, 1274–1280.
- [27] P. G. Wang, M. Xian, X. Tang, X. Wu, Z. Wen, T. Cai, A. J. Janczuk, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 1091–1134.
- [28] T. W. Hayton, P. Legzdins, W. B. Sharp, *Chem. Rev.* **2002**, 102, 935–991.
- [29] E. Tfouni, M. Krieger, B. R. McGarvey, D. W. Franco, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 236, 57–69.
- [30] U. Hauser, H. D. Rohrweck, V. Oestreich, *Z. Phys. A* **1977**, 280, 17–25.
- [31] D. Schaniel, T. Woike, C. Boskovic, H.-U. Güdel, *Chem. Phys. Letters* **2004**, 390, 347–351.
- [32] S. Ferlay, H. W. Schmalle, G. Francese, H. Stoeckli-Evans, M. Imlau, D. Schaniel, T. Woike, *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 3500–3506.
- [33] T. Woike, *persönliche Mitteilung* **2004**, Universität zu Köln.
- [34] B. Schmidt-Brücken, *Dissertation* **2000**, Eberhard-Karls-Universität Tübingen.
- [35] R. A. Henderson, “The Mechanisms of Reactions at Transition Metal Sites”, *Oxford University Press* **1993**.

- [36] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1354–1358.
- [37] a) R. E. Shepherd, S. Zhang, F.-T. Lin, R. A. Kortés, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 1457–1462. b) S. Zhang, L. A. Holl, R. E. Shepherd, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 1012–1022.
- [38] D. Chatterjee, M. S. Ward, R. E. Shepherd, *Inorg. Chim. Acta.* **1999**, *285*, 170–177.
- [39] W. P. Griffith, D. Pawson, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1973**, 1315–1320.
- [40] F. L. Phillips, A. C. Skapski, *Acta Cryst.* **1975**, *B31*, 2667–2670.
- [41] G.-S. Fang, J.-S. Huang, N. Zhu, C.-M. Che, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 1341–1348.
- [42] M. Oßberger, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität, **2003**.
- [43] T. J. Crevier, B. K. Bennett, J. D. Soper, J. A. Bowman, A. Dehestani, D. A. Hrovat, S. Lovell, W. Kaminsky, J. M. Mayer, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 1059–1071.
- [44] H. W. Rich, K. Hegetsweiler, H. M. Streit, I. Erni, W. Schneider, *Inorg. Chim. Acta* **1991**, *187*, 9–15.
- [45] P. Klüfers, unveröffentlicht.
- [46] T. Hirano, M. Kuroda, N. Takeda, M. Hayashani, M. Mukaida, T. Oi, H. Nagao, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2002**, 2158–2162.
- [47] T. Hirano, T. Oi, H. Nagao, K. Morokuma, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6575–6583.
- [48] D. Schaniel, J. Schefer, M. Imlau, T. Woike, *Phys. Rev. B* **2003**, *68*, 104108.
- [49] O. V. Sizova, O. O. Lyubimova, *Russ. J. Gen. Chem.* **2004**, *74* (7), 996–1000.
- [50] T. Woike, *persönliche Mitteilung* **2004**, Universität zu Köln.
- [51] A. Hagenbach, *Dissertation*, Eberhard-Karls-Universität-Tübingen, **2000**.
- [52] P. Klüfers, F. Kopp, M. Vogt, *Chem. Eur. J.*, in press.
- [53] K. Dehnicke, J. Strähle, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 451–462.
- [54] A. Hagenbach, *Dissertation*, Eberhard-Karls-Universität-Tübingen, **2000**.
- [55] NUTS, “NMR Data Processing Program”, Version 5.097, Acorn NMR, **1995**.
- [56] D. M. Sheldrick, SHELXS-97: “A Program for the Solution of Crystal Structures from Diffraction Data”, Universität Göttingen, **1997**.

- [57] A. Altomare, M. C. Burla, G. M. Camalli, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, sir97: "A new Tool for Crystal Structure Determination and Refinement", Campus Universitario, Bari, 1997; *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, 32, 115–119.
- [58] D. M. Sheldrick, SHELXL-97: "A Program for Crystal Structures Determination", Universität Göttingen, **1997**.
- [59] A. L. Spek, PLATON: "A Multipurpose Crystallographic Tool", Universität Utrecht, **2002**; A. L. Spek, *Acta Crystallogr., Sect. A, Suppl. C*, **1990**, 46, 34.
- [60] C. K. Johnson, M. N. Burnett, ORTEP-III version 1.0.3: "Oak Ridge Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations", Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, **1996**; L. J. Farrugia, *J. Appl. Crystallogr.* **1997**, 30, 565.
- [61] E. Keller, SCHAKAL-99, "A Fortran Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models", Universität Freiburg, **1999**.
- [62] K. Brandenburg, DIAMOND version 2.1c, Crystal Impact GbR, **1996–1999**.
- [63] Persistence of Vision Pty. Ltd. (2004), Persistence of Vision Raytracer (Version 3.6) [Computer software]. Retrieved from <http://www.povray.org/download/>.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. P. Klüfers danke ich für die interessante Themenstellung, die ausgezeichneten Arbeitsbedingungen, die gute Atmosphäre und den gewährten wissenschaftlichen Freiraum.

Meinen Kollegen in der Röntgenabteilung Dr. Peter Mayer, Dr. Sven Herdin, Sandra Albrecht und Florian Kopp möchte herzlich für die aufgebrachte Geduld bei Fragen zur Bedienung der Röntgengeräte danken.

Allen Angestellten im Bereich Analytik vielen Dank für das Messen zahlreicher Spektren, für die gute Zusammenarbeit und ihre Freundlichkeit bei diversen Fragestellungen.

Frau Singer-Schülmers und Frau Holowatyj-den Toom danke ich für das Erledigen von vielen organisatorischen Problemen und für die zahlreichen gemeinschaftlichen Mittagessen.

Ganz besonderer Dank gilt auch Frau C. Neumann für das sofortige und unkomplizierte Erledigen aller Kleinigkeiten des Laboralltags.

Herrn X. Kästele danke ich herzlich für die Einarbeitung in diverse arbeitskreisinterne Labor- und Analytikgeräte.

Den Systemadministratoren M. Bootz, T. Hoffmann, P. Grimminger und R. Betz danke ich für die unglaubliche Geduld bei der Lösung aller grosser und kleiner Computerprobleme.

Vielen Dank auch an A. Zangl und C. Krininger für das rasche Korrekturlesen meiner Arbeit.

S. Herdin und M. Freytag haben mir sehr bei Fragen zu sämtlichen Chemie-Software-Applikationen geholfen. Danke!

PD Dr. T. Woike und Dr. D. Schaniel von der Universität zu Köln danke ich für das erfolgreiche Messen einiger DSC-Spektren.

Meine Praktikanten S. Kroll, T. Brückl und S. Zeng haben durch ihre Mitarbeit meine Arbeit bereichert.

Allen Mitarbeitern des AK Klüfers danke ich für die hervorragende Arbeitsatmosphäre, für die vielen anregenden Gespräche und Lästereien während und nach dem Mittagessen und die überwiegend unverkrampfte Einstellung zur Arbeit.

Besonderer Dank gebürt jedoch meinen Eltern, die mich während meines Studiums sehr unterstützt haben. Ohne sie wäre es nicht möglich gewesen.

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name:	Michael Barth
Geburtstag:	01.05.1976
Geburtsort:	Rosenheim
Eltern:	Peter Barth Ruth Barth (geb. Dyroff)
Staatsangehörigkeit:	deutsch
Familienstand:	verheiratet

Schulausbildung

1982–1986	Grundschule Kirchdorf am Inn
1986–1995	Ignaz-Günther-Gymnasium Rosenheim

Studium

Nov. 1995–Dez. 2001	Diplomstudiengang Chemie, Ludwig-Maximilians-Universität München Abschluss: Diplom-Chemiker Diplomarbeit: Heteroleptische Nitrosyl-Ruthenium(III)-Diolato-Komplexe
Jun. 2002–Okt. 2005	Promotion unter Anleitung von Prof. Dr. P. Klüfers Ludwig-Maximilians-Universität, München Thema: Polyolato-Komplexe mit Ruthenium(II), Ruthenium(VI) und Osmium(VI)

München, 22.08.05

