

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

**Ein-, zwei- und dreikernige
Nitrosylruthenium-Komplexe mit
Biomolekülen und anderen
N/O/S-Chelatoren**

Anna Zangl
aus
München

2009

Erklärung:

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

Ehrenwörtliche Versicherung:

Diese Dissertation wurde selbständig, ohne unerlaubte Hilfe erarbeitet.

München, am 12.12.2009

Anna Zangl
Anna Zangl

Dissertation eingereicht am 11.08.2009
1. Gutachter Prof. Dr. P. Klüfers
2. Gutachter Prof. Dr. K. Karaghiosoff
Mündliche Prüfung am 08.10.2009

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung	1
2 Ergebnisse	7
2.1 Einkernige Nitrosylruthenium-Verbindungen	9
2.1.1 {RuNO} ⁶ -Komplexe mit L-Histidin	9
2.1.2 {RuNO} ⁶ -Komplexe mit <i>rac</i> -2,3-Diaminopropionsäure	19
2.1.3 {RuNO} ⁶ -Komplexe mit L-Methionin	29
2.1.4 {RuNO} ⁶ -Komplexe mit Kojisäure	35
2.1.5 {RuNO} ⁶ -Komplexe mit Maltol	46
2.1.6 {RuNO} ⁶ -Komplexe mit Ethylmaltol	51
2.1.7 {RuNO} ⁶ -Komplexe mit Tropolon	56
2.1.8 {RuNO} ⁶ -Komplex mit Iminodiessigsäure	61
2.1.9 {RuNO} ⁶ -Komplexe mit <i>N</i> -Methyliminodiessigsäure	63
2.1.10 {RuNO} ⁶ -Komplexe mit <i>N</i> -(2-Hydroxyethyl)-iminodiessigsäure	74
2.1.11 {RuNO} ⁶ -Komplexe mit <i>N</i> -Benzyliminodiessigsäure	82
2.1.12 {RuNO} ⁶ -Komplexe mit 2,2'-Thiodiessigsäure	90
2.1.13 {RuNO} ⁶ -Komplexe mit Tris(1-pyrazolyl)methan	102
2.1.14 {RuNO} ⁶ -Komplexe mit Bis(2-pyridylmethyl)amin	108
2.1.15 {RuNO} ⁶ -Komplexe mit 1,4,7-Trithiacyclonanon	114
2.2 Zweikernige Nitrosylruthenium-Verbindungen	121
2.2.1 {RuNO} ⁶ –{RuNO} ⁶ -Komplexe mit Pyrazol-3,5-dicarbonsäure	122
2.2.2 {RuNO} ⁷ –{RuNO} ⁷ -Komplexe mit Iminodiessigsäure	127
2.2.3 {RuNO} ⁷ –{RuNO} ⁷ -Komplexe mit 2,2'-Thiodiessigsäure	132
2.2.4 {RuNO} ⁷ –{RuNO} ⁷ -Komplexe mit Pyridin-2,6-dicarbonsäure	141
2.2.5 {RuNO} ⁷ –{RuNO} ⁷ -Komplexe mit Chelidamsäure	151
2.2.6 {RuNO} ⁷ –{RuNO} ⁷ -Komplex mit Quadratsäure	160
2.3 K ₂ [Ru ₃ (H ₂ O)(μ ₃ -N)(μ-NO)(μ-pydc) ₄] · 5 H ₂ O – eine dreikernige Nitrosylruthenium-Verbindung	165
2.4 IR-Untersuchungen an Nitrosylruthenium-Verbindungen	173
2.5 UV/Vis-Untersuchungen an Nitrosylruthenium-Verbindungen	176
2.6 PLI-Untersuchungen an Nitrosylruthenium-Verbindungen	178
2.6.1 Dynamische Differenzkalorimetrie	180
2.6.2 Tieftemperatur-IR-Spektroskopie	184

Inhaltsverzeichnis

3 Diskussion	190
3.1 Synthese von Nitrosylruthenium-Verbindungen	190
3.1.1 Ein- und zweikernige {RuNO} ⁶ -Komplexe	190
3.1.2 Zweikernige {RuNO} ⁷ -Komplexe	192
3.1.3 Dreikernige Nitrosylruthenium-Komplexe	194
3.2 Struktur und Spektroskopie von Nitrosylruthenium-Verbindungen	195
3.2.1 Strukturelle, IR- und UV/Vis-spektroskopische Merkmale ein- und zweikerniger {RuNO} ⁶ -Komplexe	195
3.2.2 Strukturelle und IR-spektroskopische Merkmale zwei- und dreikerniger {RuNO} ⁷ -Komplexe	211
3.2.3 NMR-Spektroskopie von Nitrosylruthenium-Komplexen	215
3.3 PLI-Untersuchungen	219
4 Zusammenfassung	220
5 Experimenteller Teil	227
5.1 Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechnik	227
5.2 Verwendete Geräte	227
5.2.1 NMR-Spektroskopie	228
5.2.2 Röntgenstrukturanalyse	228
5.2.3 Massenspektrometrie	230
5.2.4 Quantenmechanische Rechnungen	231
5.3 Ausgangsstoffe, Lösemittel und Reagenzien	232
5.4 Darstellung der Edukte	234
5.4.1 Dikaliumhydroxidotetrานitronitrosylruthenat (K ₂ [Ru(NO)(NO ₂) ₄ (OH)])	234
5.4.2 Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat (K ₂ [Ru(NO)Cl ₅])	235
5.4.3 Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat (K ₂ [Ru(NO)Br ₅])	235
5.4.4 Dikaliumpentaiodidonitrosylruthenat (K ₂ [Ru(NO)I ₅])	236
5.4.5 Tris(1-pyrazolyl)methan (tpm)	237
5.4.6 Bis(2-pyridylmethyl)amin (bpma)	238
5.4.7 <i>rac</i> -2,3-Diaminopropionsäuremonohydrogennitrat (<i>rac</i> -dapH · HNO ₃)	239
5.4.8 Dichlorido(L-methioninato)nitrosylruthenium ([Ru(NO)Cl ₂ (L-met)])	240
5.5 Darstellung der Produkte	242
5.5.1 [Ru(NO)Cl ₂ (L-his)] (1)	242
5.5.2 [Ru(NO)Br ₂ (L-his)] (2)	243
5.5.3 [Ru(NO)I ₂ (L-his)] (3)	244
5.5.4 [Ru(NO)Cl ₂ (<i>rac</i> -dap)] (4)	246
5.5.5 [Ru(NO)Br ₂ (<i>rac</i> -dap)] (5)	247
5.5.6 [Ru(NO)Br ₃ (<i>rac</i> -dapH)] · H ₂ O (6)	248
5.5.7 [Ru(NO)I ₂ (<i>rac</i> -dap)] (7)	249
5.5.8 [Ru(NO)Br ₂ (L-met)] (8)	251

Inhaltsverzeichnis

5.5.9	[Ru(NO)I ₂ (L-met)] (9)	252
5.5.10	K[Ru(NO)Cl ₃ (koj)] (10)	254
5.5.11	Cs[Ru(NO)Br ₃ (koj)] (11) (K[Ru(NO)Br ₃ (koj)] (12))	255
5.5.12	Cs[Ru(NO)I ₃ (koj)] · 0.5 H ₂ O (13)	257
5.5.13	K[Ru(NO)Cl ₃ (mal)] · H ₂ O (14)	258
5.5.14	Cs[Ru(NO)Br ₃ (mal)] (15)	259
5.5.15	K[Ru(NO)Cl ₃ (emal)] · 2 MeOH (16)	261
5.5.16	Cs[Ru(NO)Br ₃ (emal)] (17)	262
5.5.17	K[Ru(NO)Cl ₃ (trop)] · tropH (18)	263
5.5.18	K[Ru(NO)Br ₃ (trop)] (19)	265
5.5.19	K[Ru(NO)Cl ₂ (ida)] (20)	266
5.5.20	K[Ru(NO)Cl ₂ (mida)] · 0.5 H ₂ O (21)	267
5.5.21	K[Ru(NO)Br ₂ (mida)] · 2 H ₂ O (22)	268
5.5.22	K[Ru(NO)I ₂ (mida)] · 1.25 H ₂ O (23)	270
5.5.23	K[Ru(NO)Cl ₂ (heida)] · H ₂ O (24)	271
5.5.24	K[Ru(NO)Br ₂ (heida)] · 0.5 H ₂ O (25)	272
5.5.25	K[Ru(NO)I ₂ (heida)] (26)	273
5.5.26	K[Ru(NO)Cl ₂ (bzida)] · H ₂ O (27)	275
5.5.27	K[Ru(NO)Br ₂ (bzida)] · 0.5 H ₂ O (28)	276
5.5.28	K[Ru(NO)I ₂ (bzida)] (29)	277
5.5.29	K[Ru(NO)Cl ₂ (tda)] · H ₂ O (30)	279
5.5.30	K[Ru(NO)Br ₂ (tda)] · 2 H ₂ O (31)	280
5.5.31	K[Ru(NO)I ₂ (tda)] · 1.25 H ₂ O (32)	281
5.5.32	[Ru(NO)Cl ₂ (tpm)]PF ₆ (33) ([Ru(NO)Cl ₂ (tpm)]BF ₄ · Aceton (34))	282
5.5.33	[Ru(NO)Br ₂ (tpm)]PF ₆ (35)	284
5.5.34	[Ru(NO)Cl ₂ (bpma)]Cl · H ₂ O (36)	285
5.5.35	[Ru(NO)Br ₂ (bpma)]Br (37)	287
5.5.36	[Ru(NO)Cl ₂ (ttcn)][Ru(NO)Cl ₄ (H ₂ O)] _{0.5} Cl _{0.5} (38)	288
5.5.37	[Ru(NO)Br ₂ (ttcn)]Br (39)	289
5.5.38	K ₂ [{Ru(NO)Cl} ₂ (μ-pzdc) ₂] (40)	290
5.5.39	K ₂ [{Ru(NO)Br} ₂ (μ-pzdc) ₂] (41)	291
5.5.40	[{Ru(NO)(H ₂ O)} ₂ (μ-pzdc) ₂] · 4 H ₂ O (42)	293
5.5.41	K ₂ [{RuCl(ida)} ₂ (μ-NO) ₂] · 2 H ₂ O (43)	294
5.5.42	K ₂ [{RuBr(ida)} ₂ (μ-NO) ₂] (44)	295
5.5.43	K ₂ [{RuCl(tda)} ₂ (μ-NO) ₂] · H ₂ O (45)	296
5.5.44	K ₂ [{RuBr(tda)} ₂ (μ-NO) ₂] (46)	298
5.5.45	[{Ru(H ₂ O)(tda)} ₂ (μ-NO) ₂] · 2 H ₂ O (47)	299
5.5.46	K ₂ [{RuCl} ₂ (μ-NO) ₂ (μ-pydc) ₂] · 4 DMF (48)	300
5.5.47	K ₂ [{RuBr} ₂ (μ-NO) ₂ (μ-pydc) ₂] (49)	302
5.5.48	[{Ru(H ₂ O)} ₂ (μ-NO) ₂ (μ-pydc) ₂] · 5 H ₂ O (50)	303

Inhaltsverzeichnis

5.5.49 K ₂ [{RuCl} ₂ (μ-NO) ₂ (μ-chelH) ₂] · 6 H ₂ O (51)	305
5.5.50 K ₂ [{RuBr} ₂ (μ-NO) ₂ (μ-chelH) ₂] · 6 H ₂ O (52)	306
5.5.51 [{Ru(H ₂ O) ₂ } ₂ (μ-NO) ₂ (μ-sq) ₂] · 5 H ₂ O (53)	308
5.5.52 K ₂ [Ru ₃ (H ₂ O)(μ ₃ -N)(μ-NO)(μ-pydc) ₄] · 5 H ₂ O (54)	309
6 Anhang	311
6.1 Abbildungen zu den Kristallstrukturen	311
6.2 Angaben zu den Strukturbestimmungen	347
7 Literaturverzeichnis	359

Abbildungsverzeichnis

1.1 Schematische Darstellung von GS, S1 und S2	3
1.2 MO-Diagramm von NO	4
1.3 Enemark–Feltham-Notation	5
2.1 Strukturformeln der eingesetzten Liganden	8
2.2 Strukturformeln von 1 , 2 und 3	9
2.3 ORTEP-Darstellung von 1	10
2.4 ORTEP-Darstellung von 2	11
2.5 ORTEP-Darstellung von 3	12
2.6 SCHAKAL-Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in 1	15
2.7 SCHAKAL-Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in 2	16
2.8 SCHAKAL-Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in 3	17
2.9 Strukturformeln von 4 , 5 , 6 und 7	19
2.10 ORTEP-Darstellung von 4	20
2.11 ORTEP-Darstellung von 6	21
2.12 ORTEP-Darstellung von 7	22
2.13 SCHAKAL-Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in 4	23
2.14 SCHAKAL-Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in 6	25
2.15 SCHAKAL-Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in 7	27
2.16 Strukturformeln von 8 und 9	30
2.17 ORTEP-Darstellung von 8	31
2.18 SCHAKAL-Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in 8	33
2.19 Strukturformeln von 10 , 11 , 12 und 13	36
2.20 ORTEP-Darstellung von 10	37
2.21 ORTEP-Darstellung von 12	38
2.22 ORTEP-Darstellung von 13	39
2.23 SCHAKAL-Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in 10	40
2.24 SCHAKAL-Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in 12	41
2.25 SCHAKAL-Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in 13	44
2.26 Strukturformeln von 14 und 15	46
2.27 ORTEP-Darstellung von 14	47
2.28 SCHAKAL-Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in 14	49
2.29 Strukturformeln von 16 und 17	51
2.30 ORTEP-Darstellung von 16	52

Abbildungsverzeichnis

2.31 SCHAKAL-Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in 16	54
2.32 Strukturformeln von 18 und 19	56
2.33 ORTEP-Darstellung von 18	57
2.34 SCHAKAL-Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in 18	59
2.35 Strukturformel von 20	62
2.36 Strukturformeln von 21 , 22 und 23	63
2.37 ORTEP-Darstellung von 21	64
2.38 ORTEP-Darstellung von 22	65
2.39 ORTEP-Darstellung von 23	66
2.40 SCHAKAL-Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in 21	68
2.41 SCHAKAL-Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in 22	69
2.42 SCHAKAL-Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in 23	71
2.43 Strukturformeln von 24 , 25 und 26	74
2.44 ORTEP-Darstellung von 24	75
2.45 ORTEP-Darstellung von 25	76
2.46 SCHAKAL-Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in 24	77
2.47 SCHAKAL-Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in 25	79
2.48 Strukturformeln von 27 , 28 und 29	82
2.49 ORTEP-Darstellung von 27	83
2.50 ORTEP-Darstellung von 28	84
2.51 SCHAKAL-Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in 27	85
2.52 SCHAKAL-Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in 28	87
2.53 Strukturformeln von 30 , 31 und 32	90
2.54 ORTEP-Darstellung von 30	91
2.55 ORTEP-Darstellung von 31	92
2.56 ORTEP-Darstellung von 32	93
2.57 SCHAKAL-Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in 30	95
2.58 SCHAKAL-Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in 31	97
2.59 SCHAKAL-Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in 32	99
2.60 Strukturformeln von 33 , 34 und 35	103
2.61 ORTEP-Darstellung von 34	104
2.62 SCHAKAL-Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in 34	106
2.63 Strukturformeln von 36 und 37	108
2.64 ORTEP-Darstellung von 36	109
2.65 SCHAKAL-Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in 36	112
2.66 Strukturformeln von 38 und 39	114
2.67 ORTEP-Darstellung des Komplexkations in Kristallen von 38	115
2.68 ORTEP-Darstellung des Komplexanions in Kristallen von 38	116
2.69 SCHAKAL-Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in 38	118
2.70 Strukturformeln von 40 , 41 und 42	122

Abbildungsverzeichnis

2.71 ORTEP-Darstellung von 42	123
2.72 SCHA-KAL-Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in 42	125
2.73 Strukturformeln von 43 und 44	127
2.74 ORTEP-Darstellung von 43	128
2.75 SCHA-KAL-Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in 43	130
2.76 Strukturformeln von 45 , 46 und 47	133
2.77 ORTEP-Darstellung von 45	134
2.78 ORTEP-Darstellung von 47	135
2.79 SCHA-KAL-Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in 45	136
2.80 SCHA-KAL-Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in 47	138
2.81 Strukturformeln von 48 , 49 und 50	141
2.82 ORTEP-Darstellung von 48	142
2.83 ORTEP-Darstellung von 50	143
2.84 SCHA-KAL-Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in 48	145
2.85 SCHA-KAL-Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in 50	147
2.86 Strukturformeln von 51 und 52	151
2.87 ORTEP-Darstellung von 51	152
2.88 ORTEP-Darstellung von 52	153
2.89 SCHA-KAL-Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in 51	155
2.90 SCHA-KAL-Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in 52	157
2.91 Strukturformel von 53	160
2.92 ORTEP-Darstellung von 53	161
2.93 SCHA-KAL-Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in 53	163
2.94 Strukturformel von 54	167
2.95 ORTEP-Darstellung von 54	168
2.96 SCHA-KAL-Darstellung der intermolekularen Wechselwirkungen in 54	170
2.97 ORTEP-Darstellung des SNP-Anions in GS, S1 und S2	179
2.98 Zerfallskurven der metastabilen Zustände S1 und S2 in 4	182
2.99 IR-Spektren der metastabilen Zustände S1 und S2 in 4	185
3.1 Histogramme zu Ru–NO- und N–O-Bindungslängen und Ru–N–O-Winkeln	198
3.2 Korrelation zwischen Ru–NO- und N–O-Bindungslängen	199
3.3 Korrelationen von Strukturparametern in μ -Nitrosylruthenium-Komplexen	214
3.4 Korrelation zwischen N–O-Bindungslängen und $\nu(\text{NO})$	215
5.1 Schematische Darstellung von Ruthenium-Isotopenmustern	230
6.1 Kristallstruktur von 1	311
6.2 Kristallstruktur von 2	312
6.3 Kristallstruktur von 3	313
6.4 Kristallstruktur von 4	314

Abbildungsverzeichnis

6.5 Kristallstruktur von 6	315
6.6 Kristallstruktur von 7	316
6.7 Kristallstruktur von 8	317
6.8 Kristallstruktur von 10	318
6.9 Kristallstruktur von 12	319
6.10 Kristallstruktur von 13	320
6.11 Kristallstruktur von 14	321
6.12 Kristallstruktur von 16	322
6.13 Kristallstruktur von 18	323
6.14 Kristallstruktur von 21	324
6.15 Kristallstruktur von 22	325
6.16 Kristallstruktur von 23	326
6.17 Kristallstruktur von 24	327
6.18 Kristallstruktur von 25	328
6.19 Kristallstruktur von 27	329
6.20 Kristallstruktur von 28	330
6.21 Kristallstruktur von 30	331
6.22 Kristallstruktur von 31	332
6.23 Kristallstruktur von 32	333
6.24 Kristallstruktur von 34	334
6.25 Kristallstruktur von 36	335
6.26 Kristallstruktur von 38	336
6.27 Kristallstruktur von 42	337
6.28 Kristallstruktur von 43	338
6.29 Kristallstruktur von 45	339
6.30 Kristallstruktur von 47	340
6.31 Kristallstruktur von 48	341
6.32 Kristallstruktur von 50	342
6.33 Kristallstruktur von 51	343
6.34 Kristallstruktur von 52	344
6.35 Kristallstruktur von 53	345
6.36 Kristallstruktur von 54	346

Tabellenverzeichnis

2.1	Intermolekulare Wechselwirkungen in 1	13
2.2	Intermolekulare Wechselwirkungen in 2	13
2.3	Intermolekulare Wechselwirkungen in 3	14
2.4	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten zu 1 , 2 und 3	18
2.5	Intermolekulare Wechselwirkungen in 4	24
2.6	Intermolekulare Wechselwirkungen in 6	26
2.7	Intermolekulare Wechselwirkungen in 7	28
2.8	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten zu 4 , 5 , 6 und 7	29
2.9	Intermolekulare Wechselwirkungen in 8	32
2.10	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten zu 8 und 9	34
2.11	Intermolekulare Wechselwirkungen in 10	42
2.12	Intermolekulare Wechselwirkungen in 12	42
2.13	Intermolekulare Wechselwirkungen in 13	43
2.14	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten zu 10 , 11 und 13	45
2.15	Intermolekulare Wechselwirkungen in 14	48
2.16	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten zu 14 und 15	50
2.17	Intermolekulare Wechselwirkungen in 16	53
2.18	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten zu 16 und 17	55
2.19	Intermolekulare Wechselwirkungen in 18	58
2.20	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten zu 18 und 19	61
2.21	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten zu 20	62
2.22	Intermolekulare Wechselwirkungen in 21	67
2.23	Intermolekulare Wechselwirkungen in 22	70
2.24	Intermolekulare Wechselwirkungen in 23	72
2.25	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten zu 21 , 22 und 23	73
2.26	Intermolekulare Wechselwirkungen in 24	78
2.27	Intermolekulare Wechselwirkungen in 25	80
2.28	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten zu 24 , 25 und 26	81
2.29	Intermolekulare Wechselwirkungen in 27	86
2.30	Intermolekulare Wechselwirkungen in 28	88
2.31	$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten zu 27 , 28 und 29	89
2.32	Intermolekulare Wechselwirkungen in 30	94
2.33	Intermolekulare Wechselwirkungen in 31	98
2.34	Intermolekulare Wechselwirkungen in 32	100

Tabellenverzeichnis

2.35 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten zu 30 , 31 und 32	101
2.36 Intermolekulare Wechselwirkungen in 34	105
2.37 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten zu 33 und 35	107
2.38 Intermolekulare Wechselwirkungen in 36	111
2.39 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten zu 36 und 37	113
2.40 Intermolekulare Wechselwirkungen in 38	117
2.41 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten zu 38 und 39	119
2.42 Literaturbekannte Komplexe mit Ru(μ -NO) ₂ Ru-Motiv	121
2.43 Intermolekulare Wechselwirkungen in 42	126
2.44 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten zu 40 , 41 und 42	127
2.45 Intermolekulare Wechselwirkungen in 43	131
2.46 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten zu 43 und 44	132
2.47 Intermolekulare Wechselwirkungen in 45	137
2.48 Intermolekulare Wechselwirkungen in 47	139
2.49 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten zu 45 und 46	140
2.50 Intermolekulare Wechselwirkungen in 48	144
2.51 Intermolekulare Wechselwirkungen in 50	148
2.52 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten zu 48 , 49 und 50	150
2.53 Intermolekulare Wechselwirkungen in 51	156
2.54 Intermolekulare Wechselwirkungen in 52	158
2.55 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten zu 51	159
2.56 Intermolekulare Wechselwirkungen in 53	162
2.57 $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Daten zu 53	164
2.58 Literaturbekannte Komplexe mit Ru(μ -NO)Ru-Motiv	166
2.59 Intermolekulare Wechselwirkungen in 54	171
2.60 IR-Daten zu 1–42	174
2.61 IR-Daten zu 43–54	175
2.62 UV/Vis-Daten zu 1–42	177
2.63 DSC-Messungen	183
2.64 Tieftemperatur-IR-Spektroskopie	186
2.65 Energetische Lage von S1 und S2	187
3.1 Struktur und Spektroskopie von {RuNO} ⁶ -Komplexen	196
3.2 Struktur und Spektroskopie von {RuNO} ⁷ -Komplexen	212
3.3 CIS-Bereiche von 1–54	216
4.1 Synthetisierte Nitrosylruthenium-Komplexe 1–54	221
6.1 Angaben zu den Strukturbestimmungen von 1 , 2 und 3	347
6.2 Angaben zu den Strukturbestimmungen von 4 , 6 und 7	348
6.3 Angaben zu den Strukturbestimmungen von 8 , 10 und 12	349

Tabellenverzeichnis

6.4	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 13, 14 und 16	350
6.5	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 18, 21 und 22	351
6.6	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 23, 24 und 25	352
6.7	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 27, 28 und 30	353
6.8	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 31, 32 und 34	354
6.9	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 36, 38 und 42	355
6.10	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 43, 45 und 47	356
6.11	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 48, 50 und 51	357
6.12	Angaben zu den Strukturbestimmungen von 52, 53 und 54	358

Verzeichnis der Verbindungen (* = kristalliner Komplex)

- 1*** [Ru(NO)Cl₂(L-his)]
2* [Ru(NO)Br₂(L-his)]
3* [Ru(NO)I₂(L-his)]
4* [Ru(NO)Cl₂(rac-dap)]
5 [Ru(NO)Br₂(rac-dap)]
6* [Ru(NO)Br₃(rac-dapH)] · H₂O
7* [Ru(NO)I₂(rac-dap)]
8* [Ru(NO)Br₂(L-met)]
9 [Ru(NO)I₂(L-met)]
10* K[Ru(NO)Cl₃(koj)]
11 Cs[Ru(NO)Br₃(koj)]
12* K[Ru(NO)Br₃(koj)]
13* Cs[Ru(NO)I₃(koj)] · 0.5 H₂O
14* K[Ru(NO)Cl₃(mal)] · H₂O
15 Cs[Ru(NO)Br₃(mal)]
16* K[Ru(NO)Cl₃(emal)] · 2 MeOH
17 Cs[Ru(NO)Br₃(emal)]
18* K[Ru(NO)Cl₃(trop)] · tropH
19 K[Ru(NO)Br₃(trop)]
20 K[Ru(NO)Cl₂(ida)]
21* K[Ru(NO)Cl₂(mida)] · 0.5 H₂O
22* K[Ru(NO)Br₂(mida)] · 2 H₂O
23* K[Ru(NO)I₂(mida)] · 1.25 H₂O
24* K[Ru(NO)Cl₂(heida)] · H₂O
25* K[Ru(NO)Br₂(heida)] · 0.5 H₂O
26 K[Ru(NO)I₂(heida)]
27* K[Ru(NO)Cl₂(bzida)] · H₂O
28* K[Ru(NO)Br₂(bzida)] · 0.5 H₂O
29 K[Ru(NO)I₂(bzida)]
30* K[Ru(NO)Cl₂(tda)] · H₂O
31* K[Ru(NO)Br₂(tda)] · 2 H₂O
32* K[Ru(NO)I₂(tda)] · 1.25 H₂O
33 [Ru(NO)Cl₂(tpm)]PF₆
34* [Ru(NO)Cl₂(tpm)]BF₄ · Aceton

35	[Ru(NO)Br ₂ (tpm)]PF ₆
36*	[Ru(NO)Cl ₂ (bpma)]Cl · H ₂ O
37	[Ru(NO)Br ₂ (bpma)]Br
38*	[Ru(NO)Cl ₂ (ttcn)][Ru(NO)Cl ₄ (H ₂ O)] _{0.5} Cl _{0.5}
39	[Ru(NO)Br ₂ (ttcn)]Br
40	K ₂ [{Ru(NO)Cl} ₂ (μ-pzdc) ₂]
41	K ₂ [{Ru(NO)Br} ₂ (μ-pzdc) ₂]
42*	[{Ru(NO)(H ₂ O)} ₂ (μ-pzdc) ₂] · 4 H ₂ O
43*	K ₂ [{RuCl(ida)} ₂ (μ-NO) ₂] · 2 H ₂ O
44	K ₂ [{RuBr(ida)} ₂ (μ-NO) ₂]
45*	K ₂ [{RuCl(tda)} ₂ (μ-NO) ₂] · H ₂ O
46	K ₂ [{RuBr(tda)} ₂ (μ-NO) ₂]
47*	[{Ru(H ₂ O)(tda)} ₂ (μ-NO) ₂] · 2 H ₂ O
48*	K ₂ [{RuCl} ₂ (μ-NO) ₂ (μ-pydc) ₂] · 4 DMF
49	K ₂ [{RuBr} ₂ (μ-NO) ₂ (μ-pydc) ₂]
50*	[{Ru(H ₂ O)} ₂ (μ-NO) ₂ (μ-pydc) ₂] · 5 H ₂ O
51*	K ₂ [{RuCl} ₂ (μ-NO) ₂ (μ-chelH) ₂] · 6 H ₂ O
52*	K ₂ [{RuBr} ₂ (μ-NO) ₂ (μ-chelH) ₂] · 6 H ₂ O
53*	[{Ru(H ₂ O) ₂ } ₂ (μ-NO) ₂ (μ-sq) ₂] · 5 H ₂ O
54*	K ₂ [Ru ₃ (H ₂ O)(μ ₃ -N)(μ-NO)(μ-pydc) ₄] · 5 H ₂ O

Abkürzungen

A	Akzeptor
A/B/C	translationsäquivalente Schichten (Schrägverschiebung möglich)
acac	Acetylacetonat
aliph.	aliphatisch
äq	äquatorial
arom.	aromatisch
as. E.	asymmetrische Einheit
ATR	<i>attenuated total reflection</i>
bel. E.	beliebige Einheit
ax	axial
ber.	berechnet
BO	Bindungsordnung
bpma	Bis(2-pyridylmethyl)amin
bpy	2,2'-Bipyridin
br	<i>broad</i>
Bu	Butyl
bzidaH ₂	<i>N</i> -Benzyliminodiessigsäure
c ₀ (Ru)	Rutheniumedukt-Konzentration vor Beginn der Reaktion
CCDC	<i>Cambridge Crystallographic Data Centre</i>
Cg	Zentroid
chelH ₃	Chelidamsäure
CIS	<i>coordination induced shift</i>
cod	Cycloocta-1,5-dien
COSY	<i>correlated spectroscopy</i>
Cp	Cyclopentadienyl
Cp*	Pentamethylcyclopentadienyl
CSD	<i>Cambridge Structural Database</i>
D	Donor
d	Dublett
dapH	2,3-Diaminopropionsäure, 3-Aminoalanin
dcpe	1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan
dd	Dublett von Dubletts
ddd	Dublett von Dubletts von Dubletts
dddd	Dublett von Dubletts von Dubletts von Dubletts

ddpt	Dublett von Dubletts von Pseudotriplets
DEPT	<i>distortionless enhancement by polarization transfer</i>
DFT	Dichtefunktionaltheorie
DMF	<i>N,N</i> -Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
DNA	Desoxyribonukleinsäure
dphg	Diphenylglyoximat
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
dppm	Bis(diphenylphosphino)methan
dppn	Benzo[<i>i</i>]dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazin
dppz	Dipyrido[3,2-a:2',3'-c]phenazin
dpt	Dublett von Pseudotriplets
dpvp	Diphenylvinylphosphan
DSC	<i>differential scanning calorimetry</i>
d. Th.	der Theorie
<i>E</i>	Energie, energetische Lage
<i>E_A</i>	Aktivierungsenergie
edta	Ethyldiamintetraacetat
emalH	2-Ethyl-3-hydroxy-4-pyron (Ethylmalton)
en	Ethylendiamin
ESI	Elektrospray-Ionisation
ESR	<i>electron spin resonance</i>
EtOH	Ethanol
<i>fac</i>	facial
FE	Formeleinheit
FT	<i>Fourier transform</i>
gef.	gefunden
GS	Grundzustand
Hb	Hämoglobin
heidaH ₂	<i>N</i> -(2-Hydroxyethyl)-iminodiessigsäure
hisH	L-Histidin
HMBC	<i>heteronuclear multiple bond coherence</i>
HMQC	<i>heteronuclear multiple quantum coherence</i>
HOMO	<i>highest occupied molecular orbital</i>
HOMO-0,1,2	HOMO, HOMO-1, HOMO-2
<i>H</i> _{tot}	Gesamtenthalpie
Hvi	2,4,5,6(1 <i>H</i> ,3 <i>H</i>)-Pyrimidintetron-5-oximat
ICP-AES	<i>inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy</i>
idaH ₂	Iminodiessigsäure
im	Imidazol

IR	<i>infrared</i>
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
<i>k</i>	Geschwindigkeitskonstante
k_B	Boltzmann-Konstante
kojH	5-Hydroxy-2-(hydroxymethyl)-4-pyron (Kojisäure)
konz.	konzentriert
L	Ligand
L_{aq}	äquatorialer Ligand
L_{ax}	axialer Ligand
LMCT	<i>ligand metal charge transfer</i>
LUMO	<i>lowest unoccupied molecular orbital</i>
LUMO+0,1,2,3	LUMO, LUMO+1, LUMO+2, LUMO+3
m	Multiplett (bei NMR-Signalen); <i>medium</i> (bei IR-Banden)
M	Metall
malH	3-Hydroxy-2-methyl-4-pyron (Maltol)
Me	Methyl
MeCN	Acetonitril
MeOH	Methanol
<i>mer</i>	meridional
metH	L-Methionin
midaH ₂	<i>N</i> -Methyliminodiessigsäure
MLCT	<i>metal ligand charge transfer</i>
MO	Molekülorbital
MS	Massenspektrometrie
<i>n</i>	Brechungsindex
nbd	Norbornadien
Nd:YAG	Neodym-dotierter Yttrium-Aluminium-Granat
NMR	<i>nuclear magnetic resonance</i>
NOS	Stickstoffmonoxid-Synthase
<i>P</i>	Population
<i>p</i>	<i>para</i>
<i>p</i> -cym	<i>p</i> -Cymol
PDT	<i>photodynamic tumour therapy</i>
pdta	Propylendiamintetraacetat
pH	negativer dekadischer Logarithmus der H ₃ O ⁺ -Konzentration
Ph	Phenyl
pH _A	pH-Wert vor Beginn der Reaktion
pH _E	pH-Wert nach beendeter Reaktion
PLI	<i>photoinduced linkage isomerism</i>
ppm	<i>parts per million</i>

pq	Pseudoquartett
pquint	Pseudoquintett
<i>i</i> Pr	<i>iso</i> -Propyl
pt	Pseudotriplett
ptpt	Pseudotriplett von Pseudotriplets
py	Pyridin
pydcH ₂	Pyridin-2,6-dicarbonsäure
pz	Pyrazin
pzdcH ₃	Pyrazol-3,5-dicarbonsäure
q	Quartett
<i>q</i>	Heizrate
quint	Quintett
R	Alkylrest
<i>rac</i>	racemisch
RT	Raumtemperatur
s	Singulett (bei NMR-Signalen); <i>strong</i> (bei IR-Banden)
S1	metastabiles S1-Strukturisomer (Isonitrosylkomplex)
S2	metastabiles S2-Strukturisomer (<i>side-on</i> -Komplex)
sh	<i>shoulder</i>
SNP	<i>sodium nitroprusside</i>
sqH ₂	3,4-Dihydroxy-3-cyclobuten-1,2-dion (Quadratsäure)
<i>T</i>	Temperatur
t	Triplett
τ	Lebensdauer
<i>T_d</i>	Zerfallstemperatur
tdaH ₂	2,2'-Thiodiessigsäure
terpy	2,2':6',2"-Terpyridin
TG	Thermogravimetrie
TMS	Tetramethylsilan
tpm	Tris(1-pyrazolyl)methan
tropH	Tropolon
TT	Tieftemperatur
ttcn	1,4,7-Trithiacyclonanonan
ttp	<i>meso</i> -Tetratolylporphyrinat
UV/Vis	<i>ultraviolet/visible</i>
verd.	verdünnt
vs	<i>very strong</i>
vw	<i>very weak</i>
w	<i>weak</i>
Z	Frequenzfaktor

Konventionen

- Bei der Untersuchung der intermolekularen Wechselwirkungen in den Kristallstrukturen dieser Arbeit werden nur Kontakte zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 Å unterschreitet. Die Betrachtung kurzer Nichtwasserstoffkontakte um Kalium- und Cäsiumionen beschränkt sich auf Abstände, die mindestens 0.2 Å kleiner als die Summe der van-der-Waals-Radien sind. π - π -Wechselwirkungen werden nur für $Cg \cdots Cg$ -Abstände < 4.0 Å und C–H \cdots π -Wechselwirkungen nur für H \cdots Cg-Abstände < 3.0 Å betrachtet (Cg = Zentroid) (Kontaktradien (Å): [1] C 1.70, H 1.20, B 1.63, Br 1.85, Cl 1.75, Cs: 2.47, F 1.47, I 1.98, K: 2.13, N 1.55, O 1.52, Ru 2.30, S 1.80).
- Elektronegativitäten werden der Allred–Rochow-Skala [2] entnommen (C: 2.50, H: 2.10, B: 2.01, Br: 2.74, Cl: 2.83, Cs: 0.86, F: 4.17, I: 2.21, K: 0.91, N: 3.07, O: 3.50, P: 2.06, S 2.44).
- Formale und physikalische (spektroskopische) Oxidationsstufen in Nitrosylruthenium-Komplexen: Die *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) betrachtet NO als neutralen 3-e⁻-Donor mit der formalen Oxidationsstufe 0. In {RuNO}⁶⁻ und {RuNO}⁷⁻-Verbindungen liegen die Zentralmetalle demnach in der formalen Oxidationsstufe +3 beziehungsweise +2 vor. Bei der Festlegung der physikalischen (spektroskopischen) Oxidationsstufe wird in der Regel davon ausgegangen, dass linear gebundene Nitrosylliganden als NO⁺ in der Oxidationsstufe +1 vorliegen ({Ru^{II}NO}⁶), während gewinkelt gebundene Nitrosylliganden die Oxidationsstufe –1 (NO[–]) besitzen ({Ru^{III}NO}⁷). Alternativ werden die NO-Streckschwingungsfrequenzen betrachtet.
- Auf Grundlage der ¹³C{¹H}-NMR-chemischen Verschiebungen (in ppm) von freiem Liganden und zugehöriger Komplexverbindung werden die *coordination induced shifts* (CISs) der Kohlenstoffatome von Koordinationsprodukten gemäß $\delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{freier Ligand}}$ ($\Delta\delta$) berechnet.
- In Abbildungen der intermolekularen Wechselwirkungen in den Kristallstrukturen dieser Arbeit ist der Ursprung (*origin*) der Elementarzelle mit dem Symbol  gekennzeichnet.
- Bei der NMR-, IR- und UV/Vis-spektroskopischen sowie massenspektrometrischen Untersuchung der Nitrosylruthenium-Komplexe dieser Arbeit wird stets von dem Feststoffprodukt ausgegangen, das zur elementaranalytischen Charakterisierung der jeweiligen Substanz herangezogen wird (siehe Kapitel 5.5, Seite 242). In einigen Fällen unterscheidet sich die kristallstrukturanalytisch ermittelte Zusammensetzung einer Verbindung in Bezug auf den Lösemittelgehalt von der für die Elementaranalyse herangezogenen Probe, da sich bei Trocknungsprozessen der Lösemittelgehalt ändern kann. Werden aus Kristallisierungsansätzen nur geringe Kristallmengen erhalten, dann muss bei der weiteren Charakterisierung das amorphe Produkt eingesetzt werden, das sich ebenfalls

hinsichtlich des Lösemittelgehalts von der kristallinen Zusammensetzung unterscheiden kann. Die Bezeichnung der Nitrosylruthenium-Komplexe dieser Arbeit mit den Ziffern **1–54** orientiert sich an der kristallstrukturanalytischen Zusammensetzung. Produkte, die nicht in kristalliner Form anfallen, werden ohne Lösemittelgehalt beziffert. Die Verbindung $K_2[\{RuCl\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2]$ kann beispielsweise in geringen Mengen als $K_2[\{RuCl\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 4 \text{ DMF}$ (**48**) aus einem Kristallisationsansatz des in DMF gelösten amorphen Feststoffprodukts gewonnen werden. Die elementaranalytische Charakterisierung des Komplexes erfolgt – unterstützt durch thermogravimetrische Messungen – ausgehend von dem in größeren Mengen angefallenen amorphen Pulver und ergibt eine Zusammensetzung von $K_2[\{RuCl\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2] + 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**48** – 4 DMF + 2 H₂O). Die weiteren NMR-, IR- und UV/Vis-spektroskopischen sowie massenspektrometrischen Untersuchungen des Komplexes werden an der elementaranalytisch charakterisierten Substanz (**48** – 4 DMF + 2 H₂O) durchgeführt. Der Übersichtlichkeit halber wird die Verbindung in Abbildungen, Tabellen und im Text aber durchgängig als **48*** oder **48** ($K_2[\{RuCl\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 4 \text{ DMF}$) bezeichnet. Dieses Prinzip wird auf alle Nitrosylruthenium-Komplexe angewendet.

1 Einleitung

Das metastabile freie Radikal Stickstoffmonoxid (NO), eines der einfachsten Moleküle in der Chemie, rückte bereits vor einigen Jahrzehnten in den Fokus des Interesses. Seit den 1980er Jahren ist bekannt, dass NO als Regulator im Körper eine Schlüsselrolle bei Signalübertragung, kardiovaskulärer Kontrolle und Cytotoxizität spielt.^[3–10] Die Beteiligung von NO an einer Vielfalt physiologischer Prozesse führte auch dazu, dass Stickstoffmonoxid 1992 von der Fachzeitschrift *Science* zum Molekül des Jahres gewählt wurde.^[5] 1998 erhielten die drei US-amerikanischen Wissenschaftler Robert F. Furchtgott, Louis J. Ignarro und Ferid Murad den Medizin-Nobelpreis für ihre Forschungsergebnisse auf dem Gebiet des freien NO-Radikals.^[4, 11, 12] In den Zellen des menschlichen Körpers katalysiert die NO-Synthase (NOS) die Bildung von Stickstoffmonoxid aus der Aminosäure L-Arginin.^[13–15] Der Botenstoff NO ist dabei in seinen Funktionsbereichen (z. B. Neurotransmission, Vasodilatation, Blutgerinnung, Blutdruckkontrolle) nicht auf spezifische Transportkanäle angewiesen. Die cytotoxischen Eigenschaften befähigen Stickstoffmonoxid zur Aktivierung des Immunsystems und tragen zur Zerstörung von Tumorzellen und intrazellulären Parasiten bei.^[13] Die wichtige Rolle von NO im menschlichen Körper führte zur Entwicklung von Medikamenten, die entweder NO freisetzen oder als NO-Fänger (Scavenger) fungieren.^[16] So kann der arterielle Blutdruck durch den Vasodilator $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (Natriumnitroprussid, *sodium nitroprusside*, SNP, Nipruss[®]) gesenkt werden. Setzt man Nipruss[®] bei Operationen oder Herzinfarkten ein, lässt das aus dem Komplex freigesetzte NO die glatte Muskulatur der Blutgefäße erschlaffen und der Blutdruck wird kurzzeitig abgesenkt. Das Medikament wird intravenös und zusammen mit Natriumthiosulfat verabreicht, so dass Cyanidvergiftungen vermieden werden.^[13] Rutheniumkomplexe wie $[\text{Ru}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^-$ (edta = Ethyldiamintetraacetat) werden in Hinblick auf ihre Eigenschaften als NO-Scavenger untersucht. In dieser Funktion können sie Zellschäden verhindern, die bei einer Sepsis auftreten. Als Antwort auf die Anwesenheit von Pathogenen im Blut produziert das Immunsystem bei einem toxischen Schock einen Überschuss an NO, der von $[\text{Ru}(\text{edta})(\text{H}_2\text{O})]^-$ unter Bildung von $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{edta})]^-$ aufgefangen werden kann.^[17–19] Im menschlichen Körper wechselwirkt Stickstoffmonoxid mit verschiedenen Häm-Gruppen, deren Eisenzentren NO gewinkelt binden (Enemark-Feltham-Notation:^[20] $\{\text{FeNO}\}^7$ -Spezies). Wird NO über die Atmung aufgenommen, dann koordiniert es nach dem Eintritt in den Blutkreislauf unter Bildung von HbNO an Hämoglobin (Hb). Obwohl NO ungefähr 10^5 -mal besser an Hb bindet als Disauerstoff (O_2), treten unter normalen physiologischen Bedingungen keine NO-Vergiftungen auf, da der NO-Ligand im HbNO-Komplex rasch zu NO_2^- und NO_3^- oxidiert wird.^[13]

Am Beispiel von Nipruss[®] wird deutlich, dass Metall-Nitrosyl-Verbindungen potentielle NO-Lieferanten sind. Thermisch stabile Nitrosylkomplexe, die bei Bestrahlung mit Licht im sichtbaren oder nahen infraroten Bereich NO freisetzen, sind deshalb für den Einsatz in der Tumorphototherapie (*photodynamic tumour therapy*, PDT) interessant. Durch Kontrolle von Bestrahlungszonen und -intensitäten

während der Photodissoziation ist eine spezifische Zielerkennung (Targeting) möglich.^[16,21–27] Nitrosylkomplexe, in denen Ruthenium als Zentralatom vorliegt, sind thermisch stabiler als Eisen-Nitrosyl-Verbindungen und deshalb besser für klinische Anwendungen geeignet.^[22,23] Von vielen NO-freien Rutheniumverbindungen ist bereits bekannt, dass sie signifikante Antitumoreigenschaften besitzen.^[28] In den letzten Jahrzehnten wurden insbesondere Rutheniumkomplexe mit Polypyridinliganden wie 2,2'-Bipyridin (bpy) und 2,2':6',2''-Terpyridin (terpy) erfolgreich auf Antitumoraktivitäten hin untersucht.^[16,28] Von dem Ruthenium-Imidazol-Komplex ($\text{imH}\{\text{trans}-[\text{RuCl}_4(\text{im})_2]\}$) (im = Imidazol) und seinem Indazol-Analogon ist bekannt, dass sie gegen kolorektale Karzinome wirksam sind,^[29–32] und die DMSO-Verbindung ($\text{imH}\{\text{trans}-[\text{RuCl}_4(\text{DMSO})(\text{im})]\}$) besitzt antimetastatische Eigenschaften.^[33] In Bezug auf den Aminocarboxylato-Komplex $[\text{Ru}(\text{pdtaH}_2)\text{Cl}_2]^-$ (pdta = Propyldiamintetraacetat) konnten *in vivo* Antitumoreigenschaften nachgewiesen werden,^[34] während die Nitrosylruthenium-Verbindung $\text{cis}-(\text{Cl},\text{Cl})[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{terpy})]\text{Cl}$ *in vitro* Antitumoraktivität und DNA-Bindungsvermögen zeigt.^[16] Zwischen den meisten Platin-basierten Antitumormedikamenten und Verbindungen auf Rutheniumbasis besteht ein struktureller Unterschied: Rutheniumkomplexe, die Antitumoraktivität zeigen, besitzen in der Regel oktaedrische Geometrie, während in Cisplatin oder Carboplatin eine quadratisch-planare Ligandenanordnung vorliegt. Die beiden zusätzlichen Koordinationsstellen in Rutheniumkomplexen ermöglichen neue Bindungsarten zu intrazellulären Zielmolekülen und erleichtern die Bereitstellung chiraler Muster, die eine enantioselektive DNA-Erkennung ermöglichen. Dies lässt vermuten, dass Ruthenium-basierte Medikamente geeignete Alternativen zu Cisplatin und Carboplatin darstellen.^[28] Es ist bekannt, dass Rutheniumverbindungen mit Ammin-, Chlorido- und Polyaminocarboxylatoliganden nicht nur Antitumoreigenschaften besitzen, sondern auch gezielt in Tumorzellen angereichert werden.^[17,34–36] In Hinblick auf einen Einsatz in der Tumorphototherapie stellen biokompatible Nitrosylruthenium-Verbindungen mit Liganden dieser Art deshalb eine vielversprechende Zielgruppe dar.^[17,37]

Eine weitere interessante Eigenschaft von Nitrosylruthenium-Komplexen ist ihre Fähigkeit zur Ausbildung langlebiger metastabiler Zustände durch Photoinduktion. Das Phänomen der photoinduzierten Bindungsisomerie (*photoinduced linkage isomerism*, PLI) zweiatomiger Liganden war über viele Jahre hinweg mit kristallinem SNP verknüpft.^[38] Unterhalb von 100 K führt die Bestrahlung von SNP mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 350\text{--}580\text{ nm}$ (blauer bis grüner Bereich) zu den metastabilen Zuständen S1 und S2, die sich ungefähr 1 eV über dem Grundzustand (GS) befinden.^[39,40] 1997 gelang Carducci *et al.*^[41] der röntgenographische Nachweis, dass es sich bei S1 und S2 um Strukturisomere des Grundzustandskomplexes handelt. Im S1-Zustand liegt der NO-Ligand $\eta^1\text{-}\kappa O$ -gebunden vor (Isonitrosylkomplex), während im S2-Zustand eine *side-on*-Koordination im Sinne von $\eta^2\text{-}\kappa^2 N,O$ auftritt (Abbildung 1.1).^[40,41] Mössbauer-^[42] und ESR-Spektroskopie^[43] zeigen, dass GS, S1 und S2 diamagnetisch sind und keine Triplettzustände darstellen.^[44]

Seit Hauser *et al.*^[38] 1977 durch Mössbauer-Spektroskopie die Existenz von S1 in bestrahltem SNP nachwiesen, wurden eine Vielzahl weiterer Nitrosylkomplexe mit PLI-Eigenschaften entdeckt. Es zeigte sich, dass PLI ein weitverbreitetes Phänomen ist, das nicht auf $\{\text{FeNO}\}^6$ -Komplexe beschränkt ist. Auch Nitrosylruthenium-Verbindungen mit $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragment zeigen unter Bestrahlung mit grünem

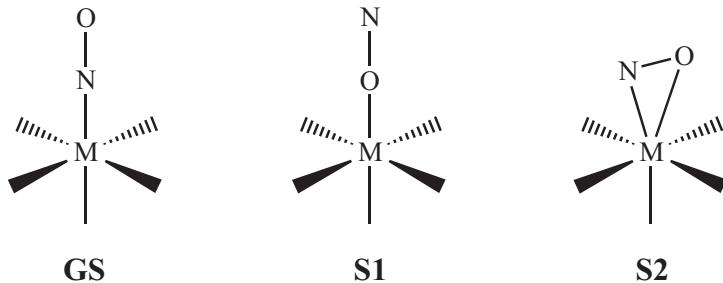


Abbildung 1.1: Schematische Darstellung der GS-, S1- und S2-Bindungssituation in $\{M(NO)\}^6$ -Komplexen ($M = Fe, Ru, Os$).

bis blauem Licht bei tiefen Temperaturen in der Regel PLI. Die erzeugten metastabilen Spezies S1 und S2 sind unterhalb ihrer spezifischen Zerfallstemperaturen T_d extrem langlebig und können unter anderem mit Hilfe von dynamischen DSC-Messungen und IR-spektroskopischen Experimenten nachgewiesen werden. [45–53]

Bei den meisten der bisher bekannten und NO-basierten PLI-Substanzen handelt es sich um $\{FeNO\}^6$ - und $\{RuNO\}^6$ -Komplexe. Aber auch in der $\{OsNO\}^6$ -Verbindung $Na_2[Os(NO)(CN)_5] \cdot 2 H_2O$,^[54] den $\{NiNO\}^{10}$ -Komplexen $[Ni(NO)(\eta^5-Cp)]$ ^[55] ($Cp = Cyclopentadienyl$) und $[Ni(NO)(\eta^5-Cp^*)]$ ^[56] ($Cp^* = Pentamethylcyclopentadienyl$) sowie den $\{MnNO\}^{10}$ - beziehungsweise $\{MnNO\}^8$ -Verbindungen $[Mn(CO)(NO)_3]$ ^[57] und $[Mn(CO)_4(NO)]$ ^[58] konnte PLI nachgewiesen werden.

Führt man DSC-Messungen durch, ergibt sich die Zerfallstemperatur T_d der metastabilen Strukturisomere aus dem Maximum der thermischen S1- und S2-Zerfallskurven. Bei Temperaturen, die deutlich geringer als T_d sind, kann kein thermischer Zerfall stattfinden. Die S1- und S2-Isomere sind dann beliebig langlebig, können aber in der Regel durch Absorption von rotem Licht depopuliert und wieder in den Grundzustand transferiert werden.^[49, 50] Aufgrund der unterschiedlichen Brechungsinizes n von S1, S2 und GS ($\Delta n \approx 10^{-2}$) ist die Verwendung solcher Materialien als holographische Datenspeicher denkbar.^[49, 59] Für diese Anwendungen ist es allerdings erforderlich, Substanzen zu synthetisieren, deren S1- oder S2-Zustände bei Raumtemperatur stabil und zu mindestens 2 % populiert sind.^[49] Deshalb wurden in den letzten Jahren einige Anstrengungen unternommen, diesem Ziel näherzukommen. Durch Variation der Ligandsphäre in Nitrosylruthenium-Komplexen gelang es, die Lebensdauer τ von S1-Isomeren bei 300 K von 1.1×10^{-4} s in SNP^[39, 40] auf 46 s in *trans*- $[Ru(NO)(NH_3)_4(H_2O)]Cl_3 \cdot H_2O$ ^[47] zu erhöhen. In Bezug auf die S1- und S2-Lebensdauer bei Raumtemperatur ist *trans*- $[Ru(NO)(NH_3)_4(H_2O)]Cl_3 \cdot H_2O$ ^[47] momentan einer der Spitzenreiter in der Nitrosylruthenium-Chemie. Mit $\tau_{S1} = 46$ s ($P(S1) = 15\%$) und $\tau_{S2} = 0.013$ s ($P(S2) = 9\%$) bei 300 K sind S1 und S2 so temperaturbeständig, dass technische Anwendungen des PLI-Phänomens in greifbare Nähe rücken. Die bislang höchsten S1- und S2-Populationen (P) aller Nitrosylruthenium-Verbindungen konnten in *trans*- $[Ru(NO)(py)_4Cl](PF_6)_2 \cdot 0.5 H_2O$ ^[46] ($py = Pyridin$) erzielt werden ($P(S1) = 76\%$, $P(S2) = 56\%$). Mit $\tau_{S1} = 0.29$ s und $\tau_{S2} = 3.5 \times 10^{-4}$ s ist die 300-K-Lebensdauer der S1- und S2-Strukturisomere in *trans*- $[Ru(NO)(py)_4Cl](PF_6)_2 \cdot 0.5 H_2O$ jedoch deutlich geringer als in *trans*- $[Ru(NO)(NH_3)_4(H_2O)]Cl_3 \cdot H_2O$.

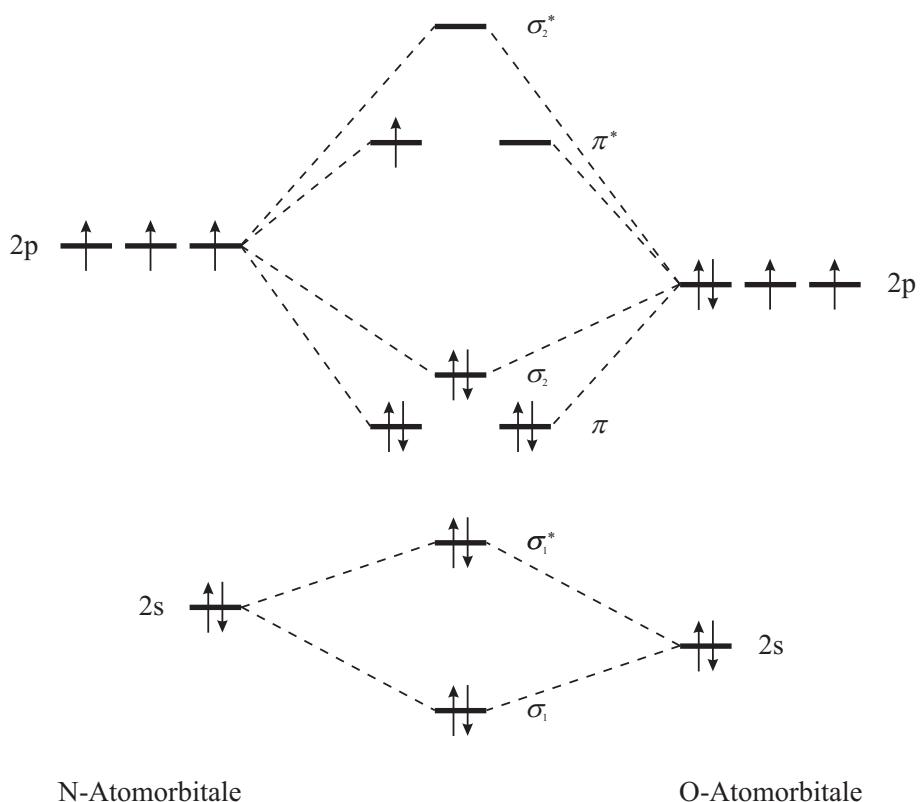


Abbildung 1.2: Molekülorbitaldiagramm des neutralen NO-Radikals.^[3]

Unter Normalbedingungen binden Nitrosylliganden über das Stickstoffatom an Übergangsmetalle, wobei der M–N–O-Winkel (M = Übergangsmetall) Werte zwischen 180 und 120° annehmen kann. In seltenen Fällen verbrückt die NO-Funktion auch zwei oder drei Metallzentren. Prinzipiell kann die Nitrosylgruppe in Übergangsmetallkomplexen als NO^+ -, NO- oder NO^- -Ligand betrachtet werden. Die Annahme, dass Nitrosylverbindungen mit linearem M–N–O-Fragment NO^+ enthalten, während in gewinkelten M–N–O-Anordnungen NO[−] vorliegt, erwies sich manchmal als irreführend. Auch der Versuch, die Bindungssituation zwischen NO und Übergangsmetallen mit der $\nu(\text{NO})$ -Schwingungsfrequenz zu korrelieren, führte nicht immer zu zuverlässigen Ergebnissen.^[3] Aufgrund der Schwierigkeit, dem Zentralmetall und NO physikalische Oxidationsstufen zuzuordnen, schlugen Enemark und Feltham^[20] bereits 1974 einen Formalismus vor, der das Metall-Nitrosyl-Fragment als $\{\text{M}(\text{NO})_x\}^n$ -Einheit betrachtet. In dieser Formulierung gibt x die Zahl der bindenden NO-Liganden an, während n die Gesamtzahl an Elektronen von Metall-d- und $\pi^*(\text{NO})$ -Orbitalen repräsentiert. In Abbildung 1.3 wird die Anwendung der Enemark–Feltham-Notation am Beispiel des einkernigen Nitrosylkomplexes $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{idc})]$ und der zweikernigen μ -Nitrosylverbindung $\text{K}_2[\{\text{RuCl(idc)}\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ (idc = Iminodiessigsäure) illustriert. Zum besseren Verständnis des Formalismus ist das Molekülorbitalschema des freien NO-Radikals in Abbildung 1.2 dargestellt.^[3]

Die medizinische Komponente und der PLI-Aspekt der Nitrosylruthenium-Chemie sind zwei Bereiche, die fast keine Schnittstellen besitzen. Über Verbindungen mit Antitumoreigenschaften liegen

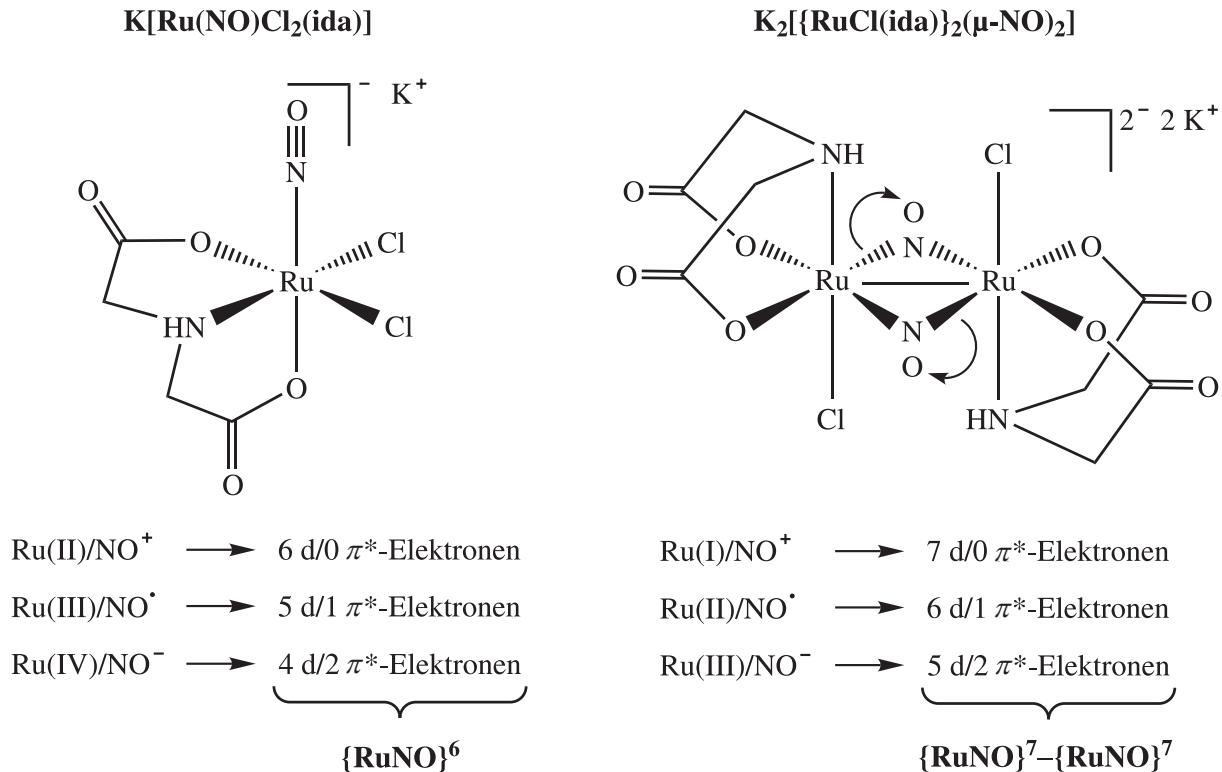


Abbildung 1.3: Anwendung der Enemark–Feltham-Notation^[20] auf den einkernigen Nitrosylkomplex $\mathbf{K}[\mathbf{Ru}(\mathbf{NO})\mathbf{Cl}_2(\mathbf{id}\mathbf{a})]$ und die zweikernige μ -Nitrosylverbindung $\mathbf{K}_2[\{\mathbf{RuCl}(\mathbf{id}\mathbf{a})\}_2(\mu\text{-}\mathbf{NO})_2]$ (MO-Schema von NO: Abbildung 1.2). Die beiden Pfeile in der Strukturformel von $\mathbf{K}_2[\{\mathbf{RuCl}(\mathbf{id}\mathbf{a})\}_2(\mu\text{-}\mathbf{NO})_2]$ geben an, welchem Rutheniumfragment die jeweilige Bindung beim Zählen der Elektronen zugeordnet werden soll.

in der Regel kaum PLI-Informationen vor. Umgekehrt existieren nur selten medizinische Daten zu $\{\mathbf{RuNO}\}^6$ -Komplexen, die in Bezug auf PLI gut charakterisiert sind, da die eingesetzten Liganden meist nicht biokompatibel sind. In der vorliegenden Arbeit wurden deshalb eine Reihe von $\{\mathbf{RuNO}\}^6$ -Halogenidokomplexen mit Bioliganden (L-Histidin, *rac*-2,3-Diaminopropionsäure, L-Methionin, Kojisäure, Maltol) und verwandten N/O/S-Chelatoren (Ethylmaltol, Tropolon, Iminodiessigsäure, *N*-Methyliminodiessigsäure, *N*-(2-Hydroxyethyl)-iminodiessigsäure, *N*-Benzyliminodiessigsäure, 2,2'-Thiodiessigsäure, Tris(1-pyrazolyl)methan, Bis(2-pyridylmethyl)amin, 1,4,7-Trithiacyclonanon, Pyrazol-3,5-dicarbonsäure) synthetisiert und – wenn möglich – auf PLI untersucht. Da viele Rutheniumverbindungen mit Chlorido- und Polyaminocarboxylatliganden Antitumoreigenschaften besitzen und in Tumorzellen angereichert werden,^[17,34–36] sind ein Großteil der synthetisierten Verbindungen mit biokompatiblen Liganden aus medizinischer Sicht interessant. Eine Untersuchung ausgewählter Verbindungen auf Antitumoraktivität fand noch nicht statt.

Als Nebenreaktion bei der Darstellung einiger biokompatibler $\{\mathbf{RuNO}\}^6$ -Komplexe wurde die Bildung zwei- und dreikerniger Rutheniumverbindungen mit verbrückenden Nitrosylfunktionen beobachtet. Nitrosylruthenium-Komplexe mit μ -NO-Liganden stellen eine noch relativ unerschlossene Verbindungs-klasse dar, zu der bislang zwölf strukturell aufgeklärte Komplexe zählen (CSD, Version 5.29, November 2007).^[60–70] Deshalb wurde das Themengebiet unter Einsatz der N/O/S-Chelatoren Iminodiessigsäure,

1 Einleitung

2,2'-Thiodiessigsäure, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Chelidamsäure und Quadratsäure im Rahmen dieser Arbeit weiter ausgebaut.

2 Ergebnisse

Im Laufe dieser Arbeit wurden ein-, zwei- und dreikernige Nitrosylruthenium-Komplexe mit Biomolekülen und anderen N/O/S-Chelatliganden synthetisiert. In Abbildung 2.1 sind die eingesetzten Liganden in neutraler Form dargestellt. Die verwendeten Abkürzungen sind jeweils in Klammern angegeben.

Die Aminosäuren L-Histidin (L-hisH), *rac*-2,3-Diaminopropionsäure (*rac*-dapH) und L-Methionin (L-metH), die Hydroxypyrrone Kojisäure (kojH), Maltol (malH) und Ethylmaltol (emalH) sowie das α -Hydroxyketon Tropolon koordinieren als Monoanionen unter Abgabe eines Protons an Nitrosylruthenium-Zentren. L-his, L-met und *rac*-dap fungieren dabei als dreizähnige Chelatoren, während koj, mal, emal und trop zweizähnige Koordinationsmuster ausbilden. *rac*-2,3-Diaminopropionsäure kann im Ausnahmefall auch als zweizähniger Neutralligand (*rac*-dapH) fungieren. Aus allen Umsetzungen resultieren einkernige $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe mit terminaler Nitrosylgruppe.

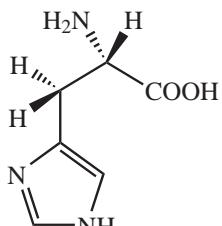
Iminodiessigsäure (idaH₂), *N*-Methyliminodiessigsäure (midaH₂), *N*-(2-Hydroxyethyl)-iminodiessigsäure (heidaH₂), *N*-Benzyliminodiessigsäure (bzidaH₂) und 2,2'-Thiodiessigsäure (tdaH₂) koordinieren als Dianionen (ida, mida, heida, bzida, tda) dreizähnig an Nitrosylruthenium-Zentren. Bei Einsatz der Chelatoren ida und tda fallen neben einkernigen $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexen mit terminaler Nitrosylgruppe auch zweikernige $\{\text{RuNO}\}^7-\{\text{RuNO}\}^7$ -Verbindungen an, die über μ -Nitrosylliganden verbrückt sind.

Bei den dreizähnigen Chelatoren Tris(1-pyrazolyl)methan (tpm), Bis(2-pyridylmethyl)amin (bpma) und 1,4,7-Trithiacyclonanon (ttcn) handelt es sich um Neutralliganden, die unter Ausbildung einkerniger Komplexe an $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragmente binden.

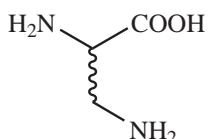
Pyrazol-3,5-dicarbonsäure (pzdcH₃), Pyridin-2,6-dicarbonsäure (pydcH₂), Chelidamsäure (chelH₃) und Quadratsäure (sqH₂) fungieren nach Deprotonierung als Brückenliganden zwischen Rutheniumzentren und ermöglichen so die Bildung zwei- oder dreikerniger Nitrosylruthenium-Cluster. Dabei koordiniert pzdc als vierzähniges Trianion, während pydc und chelH als dreizähnige Dianionen und sq als zweizähniges Dianion komplexieren. Wird von dem Brückenliganden pzdc ausgegangen, dann erhält man $\{\text{RuNO}\}^6-\{\text{RuNO}\}^6$ -Verbindungen mit terminalen Nitrosylgruppen. Die Chelatoren pydc, chelH und sq bauen – unterstützt durch μ -Nitrosylliganden – Rutheniumdimere mit $\{\text{RuNO}\}^7-\{\text{RuNO}\}^7$ -Fragmenten auf.

Bei Einsatz des O,N,O-Chelators pydc gelingt neben der Darstellung von $\{\text{RuNO}\}^7-\{\text{RuNO}\}^7$ -Verbindungen auch die Synthese eines dreikernigen Nitrosylruthenium-Komplexes, der zusätzlich zu den pydc-Brückenliganden noch über eine μ -Nitrosyl- und eine μ_3 -Nitridofunktion verfügt.

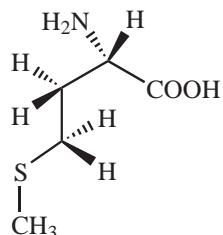
2 Ergebnisse



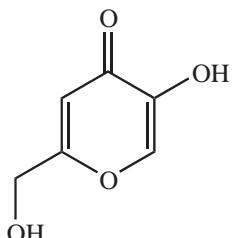
L-Histidin (L-hisH)



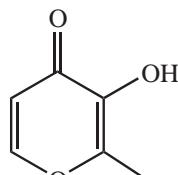
rac-2,3-Diaminopropionsäure (*rac*-dapH)



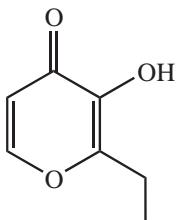
L-Methionin (L-metH)



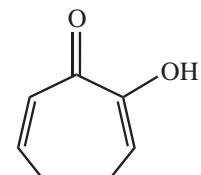
Kojisäure (kojH)



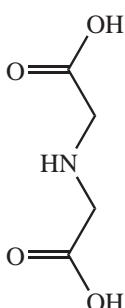
Maltol (malH)



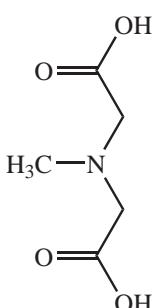
Ethylmaltol (emalH)



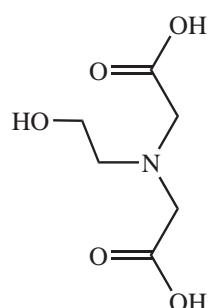
Tropolon (tropH)



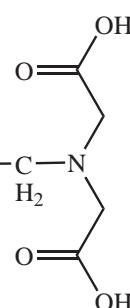
Iminodiessigsäure
(idaH₂)



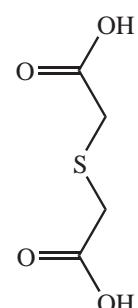
N-Methylimino-
diessigsäure (midaH₂)



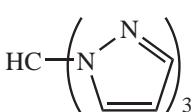
N-(2-Hydroxyethyl)-imino-
diessigsäure (heidaH₂)



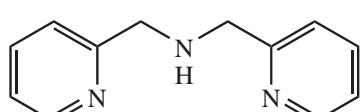
N-Benzylimino-
diessigsäure (bzidaH₂)



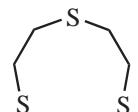
2,2'-Thiodiessigsäure
(tdaH₂)



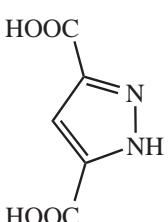
Tris(1-pyrazolyl)methan
(tpm)



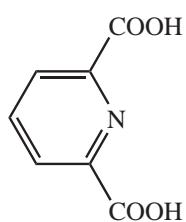
Bis(2-pyridylmethyl)amin
(bpma)



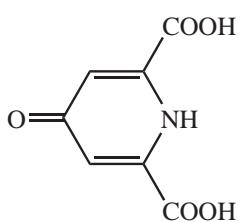
1,4,7-Tri thiacyclononan
(ttcn)



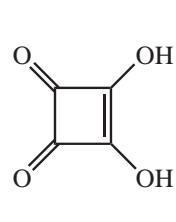
Pyrazol-3,5-dicarbonsäure
(pzdcH₃)



Pyridin-2,6-dicarbonsäure
(pydcH₂)



Chelidamsäure
(chelH₃)



Quadratsäure
(sqH₂)

Abbildung 2.1: Strukturformeln der eingesetzten Liganden in ihrer neutralen Form. In Klammern sind die jeweiligen Abkürzungen angegeben.

2.1 Einkernige Nitrosylruthenium-Verbindungen

Alle in dieser Arbeit dargestellten einkernigen Nitrosylruthenium-Verbindungen besitzen einen oktaedrischen Strukturaufbau und enthalten ein $\{\text{RuNO}\}^6$ -Motiv, in dem die Nitrosylliganden terminal an die Rutheniumzentren koordinieren. Die Durchsuchung der *Cambridge Structural Database* (CSD, Version 5.29, November 2007) nach $\{\text{RuNO}\}^n$ -Komplexen mit terminalen Nitrosylliganden ergibt 315 Einträge, von denen sich die meisten auf $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe beziehen. Diese Gruppe zeigt eine große Bandbreite bezüglich der Ru–NO- und N–O-Bindungslängen sowie der Ru–N–O-Winkel. Berücksichtigt man nur oktaedrische $\{\text{RuNO}\}^6$ -Verbindungen, dann bewegt sich der Ru–NO-Abstand zwischen 1.67 (*mer*-[Ru(NO)Cl₃(acac)](NBu₄);^[71] acac = Acetylacetonat) und 1.96 Å (*mer*-[Ru(NO)Cl₃(dcpe)];^[72] dcpe = 1,2-Bis(dicyclohexylphosphino)ethan). Die N–O-Bindungslänge liegt zwischen 0.83 (*mer*-[Ru(NO)Cl₃(dcpe)])^[72] und 1.232(4) Å (Na₂[Ru(NO)(NO₂)(Hvi)₂];^[73] Hvi = 2,4,5,6(1*H*,3*H*)-Pyrimidintetron-5-oximat). Am stärksten schwanken die Werte des Ru–N–O-Winkels: In dem Nitrosylporphyrin-Komplex [Ru(NO)(C₆H₄F-*p*)(ttp)]^[74] (ttp = *meso*-Tetratolyloporphyrinat) koordiniert der NO-Ligand mit 152.1(4)° gewinkelt an das Rutheniumzentrum, während in *trans*-[Ru(NO)Cl(dpgh)₂]^[75] (dpgh = Diphenylglyoximat) aus Symmetriegründen ein vollständig lineares $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragment vorliegt.

2.1.1 $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe mit L-Histidin

Ausgehend von K₂[Ru(NO)Cl₅], K₂[Ru(NO)Br₅] und K₂[Ru(NO)I₅] können durch Umsetzung mit äquimolaren Mengen L-Histidin (L-hisH) die $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe [Ru(NO)Cl₂(L-his)] (**1**), [Ru(NO)Br₂(L-his)] (**2**) und [Ru(NO)I₂(L-his)] (**3**) synthetisiert werden (Abbildung 2.2).

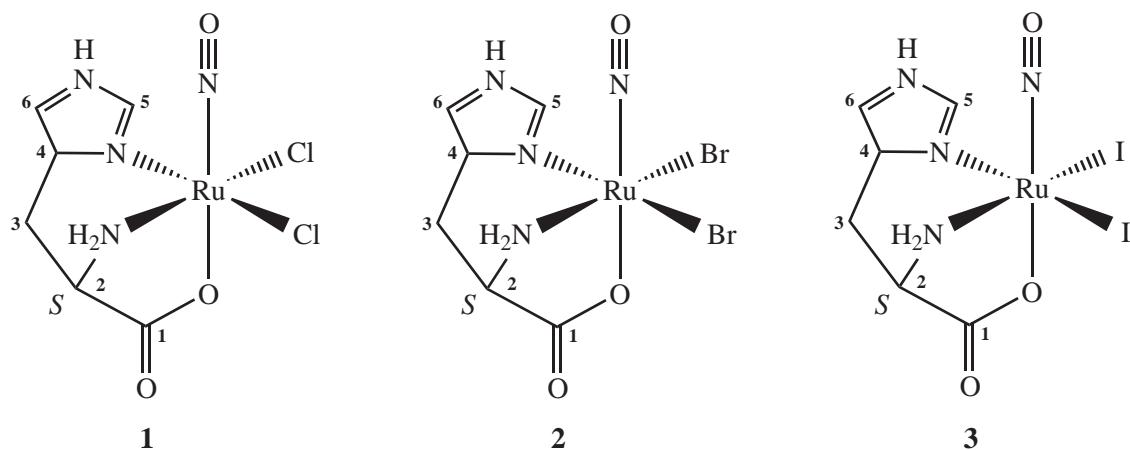


Abbildung 2.2: Strukturformeln von [Ru(NO)Cl₂(L-his)] (**1**), [Ru(NO)Br₂(L-his)] (**2**) und [Ru(NO)I₂(L-his)] (**3**). Die Ziffern geben die verwendete Nummerierung der Kohlenstoffatome des Liganden an.

Die Reaktionen laufen in wässrigem Milieu bei pH-Werten von 4–5 und einer Temperatur von 100 °C ab. Nach einer Reaktionsdauer von zwei Stunden resultieren braune Lösungen, aus denen die Komplexe **1–3** isoliert werden können, indem man das Lösemittel vollständig entfernt und die Rückstände wiederholt in geringen Mengen Wasser suspendiert und zentrifugiert. Nach dem Trocknen im Vakuum

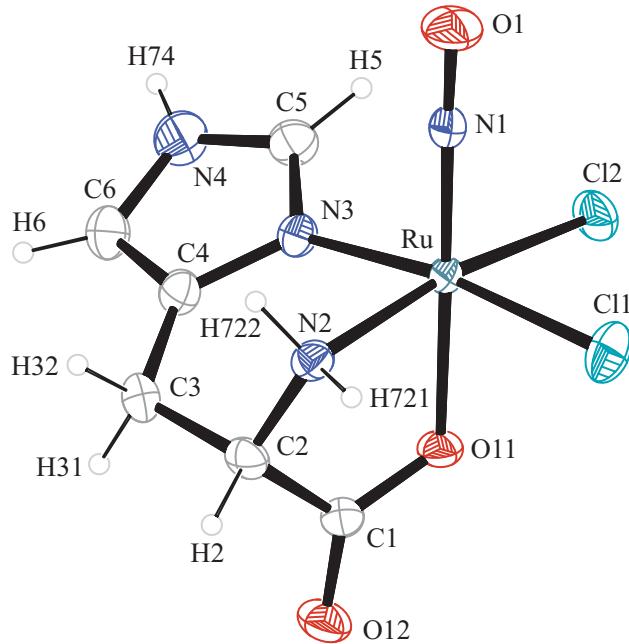


Abbildung 2.3: ORTEP-Darstellung des Komplexmoleküls $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{L-his})]$ in Kristallen von **1**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): Ru–Cl1 2.3663(10), Ru–Cl2 2.3702(9), Ru–O11 2.009(2), Ru–N1 1.730(3), Ru–N2 2.076(2), Ru–N3 2.065(2), N1–O1 1.147(4); Cl1–Ru–Cl2 90.96(3), Cl1–Ru–O11 86.99(7), Cl1–Ru–N1 93.10(11), Cl1–Ru–N2 89.65(9), Cl1–Ru–N3 171.80(7), Cl2–Ru–O11 89.05(6), Cl2–Ru–N1 92.40(10), Cl2–Ru–N2 168.78(8), Cl2–Ru–N3 91.56(7), O11–Ru–N1 178.55(11), O11–Ru–N2 79.79(9), O11–Ru–N3 85.25(9), N1–Ru–N2 98.76(12), N1–Ru–N3 94.59(13), N2–Ru–N3 86.36(11), Ru–N1–O1 178.0(3). Torsionswinkel ($^\circ$): O11–C1–C2–N2 –23.6(4). Faltungsparameter: [76–79] Ru–O11–C1–C2–N2: $Q_2 = 0.394(3)$ \AA , $\phi_2 = 149.5(5)^\circ$ (N^2E); Ru–N2–C2–C3–C4–N3: $Q = 0.687(3)$ \AA , $\theta = 129.9(3)^\circ$, $\phi = 252.4(3)^\circ$ (N^2E).

liegen die Produkte als amorphe Feststoffe vor. Kristalle von **1** bilden sich nach mehreren Wochen aus einer verdünnten wässrigen Lösung des braunen Pulvers durch langsames Verdunsten des Lösemittels bei Raumtemperatur (Abbildung 2.3). Einkristalle von **2** und **3** können innerhalb eines Tages durch Umkristallisation einer geringen Menge des orange-braunen beziehungsweise braunen Feststoffs aus Wasser respektive Wasser/DMSO (6/1) erhalten werden (Abbildung 2.4 und 2.5).

$[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{L-his})]$ (**1**), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{L-his})]$ (**2**) und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{L-his})]$ (**3**) kristallisieren in der orthorhomischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält jeweils ein Komplexmolekül $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{L-his})]$, $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{L-his})]$ und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{L-his})]$. Lösemittelmoleküle sind in den Kristallen nicht vorhanden. Bei der Strukturlösung werden die Lagen der an Kohlenstoff und Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome berechnet und die Temperaturfaktoren auf ein gemeinsames U_{iso} verfeinert.

In allen drei Neutralkomplexen liegen die Rutheniumzentren in einer verzerrt oktaedrischen Umgebung, wobei die molekulare Achse jeweils durch den Nitrosylliganden (NO) und die *trans*-NO-Carboxylatgruppe (O_{ax}) definiert ist. Die äquatoriale Ebene enthält zwei *cis*-Halogenidoliganden ($\text{Cl}/\text{Br}/\text{I}_{\text{äq}}$) und zwei *cis*-Stickstoffatome in Form einer NH_2 -Funktion ($\text{N}_{\text{aliph.,äq}}$) und eines Imidazolrings ($\text{N}_{\text{arom.,äq}}$). Die $\text{O}_{\text{ax}}\text{-Ru-NO-}$ und Ru-N-O -Winkel der molekularen Achse nehmen Werte zwischen 177.1(3) und 179.61(12) $^\circ$ an und sind damit näherungsweise linear. Mit Ausnahme von $\text{I}_{\text{äq}}$ bilden

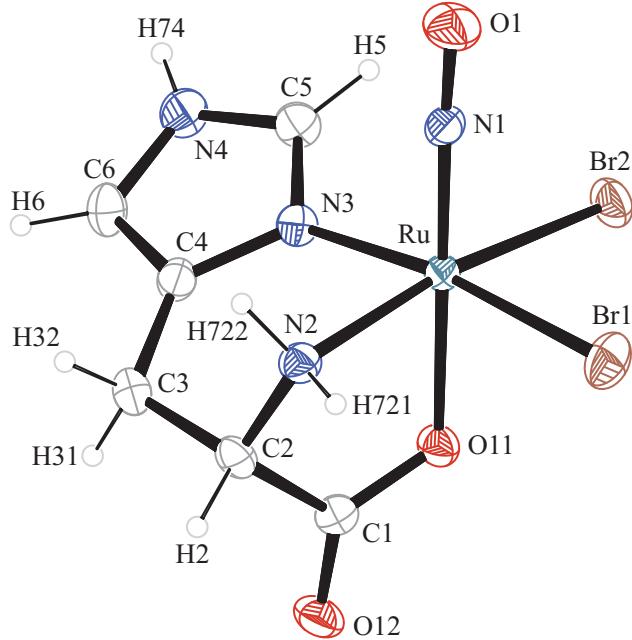


Abbildung 2.4: ORTEP-Darstellung des Komplexmoleküls $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{L-his})]$ in Kristallen von **2**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): Ru–Br1 2.5019(4), Ru–Br2 2.5025(5), Ru–O11 2.016(2), Ru–N1 1.719(3), Ru–N2 2.086(3), Ru–N3 2.078(2), N1–O1 1.154(4); Br1–Ru–Br2 91.24(1), Br1–Ru–O11 87.95(7), Br1–Ru–N1 92.06(11), Br1–Ru–N2 89.55(9), Br1–Ru–N3 172.40(7), Br2–Ru–O11 89.44(7), Br2–Ru–N1 90.96(10), Br2–Ru–N2 169.05(9), Br2–Ru–N3 91.88(7), O11–Ru–N1 179.61(12), O11–Ru–N2 79.68(11), O11–Ru–N3 85.15(10), N1–Ru–N2 99.93(13), N1–Ru–N3 94.81(13), N2–Ru–N3 86.09(11), Ru–N1–O1 177.1(3). Torsionswinkel ($^\circ$): O11–C1–C2–N2 –23.6(4). Faltungsparameter: ^[76–79] Ru–O11–C1–C2–N2: $Q_2 = 0.399(3)$ \AA , $\phi_2 = 149.8(5)^\circ$ ($^{\text{N}^2}\text{E}$); Ru–N2–C2–C3–C4–N3: $Q = 0.693(3)$ \AA , $\theta = 128.4(2)^\circ$, $\phi = 252.5(3)^\circ$ ($^{\text{N}^2}\text{E}$).

alle äquatorialen Liganden ($\text{L}_{\text{äq}}$) $\text{L}_{\text{äq}}\text{–Ru–NO}$ -Winkel $> 90^\circ$ aus (**1**: 92.40(10)–98.76(12) $^\circ$, **2**: 90.96(10)–99.93(13) $^\circ$, **3**: 95.82(17)–101.48(17) $^\circ$) und sind somit von der Nitrosylgruppe weggeneigt. Die Aminosäure L-Histidin (L-hisH) koordiniert als einfach deprotonierter, dreizähniger Ligand (L-his) facial an die $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragmente. Daraus resultieren ein Chelatfünf- und ein Chelatsechsring.

Die Ru–NO- und N–O-Bindungen von **1**, **2** und **3** liegen mit Werten zwischen 1.719(3) und 1.730(3) \AA respektive 1.146(6) und 1.154(4) \AA in einem für $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe üblichen Bereich. Die Ru–O_{ax}-Abstände der *trans* zu NO koordinierenden COO[–]-Gruppe sowie die Ru–N_{aliph.,äq}- und Ru–N_{arom.,äq}-Bindungslängen der äquatorialen Amino- und Imidazolfunktion nehmen von **1** über **2** nach **3** zu. Der Ru–NO-Abstand nimmt von **1** nach **2** und **3** ab. Die Ru–NO-Verkürzung geht nur teilweise mit einer Verlängerung des N–O-Abstands einher. Die N–O-Bindung in **2** ist zwar länger als in **1**, der kürzeste N–O-Abstand tritt aber in **3** statt **1** auf. Vergleicht man die Ru–O_{ax}-, Ru–N_{aliph.,äq}- und Ru–N_{arom.,äq}-Bindungen in **1–3** mit den entsprechenden Bindungslängen in anderen Ruthenium-Histidinato-Komplexen, zeigen sich merkliche Unterschiede: Die Ru^{II}-Verbindung $[\text{RuCl}(\text{L-his})(\text{nbd})]$ ^[80] (nbd = Norbornadien), in der L-his als facialer, dreizähniger Ligand vorliegt (NH₂-Gruppe *trans* zu Cl), besitzt beispielsweise deutlich längere Ru–NH₂- (2.114(8) \AA), Ru–N_{Imidazol}- (2.120(8) \AA) und Ru–O_{Carboxylat}-Bindungen (2.114(8) \AA) als **1–3**. Besonders stark ausgeprägt ist der Unterschied bei der Ru–O_{Carboxylat}-Bindung, da in $[\text{RuCl}(\text{L-his})(\text{nbd})]$ kein NO-*trans*-Einfluss zum Tragen kommt. Die vergleichsweise kurzen Bindungen in **1–3**

2 Ergebnisse

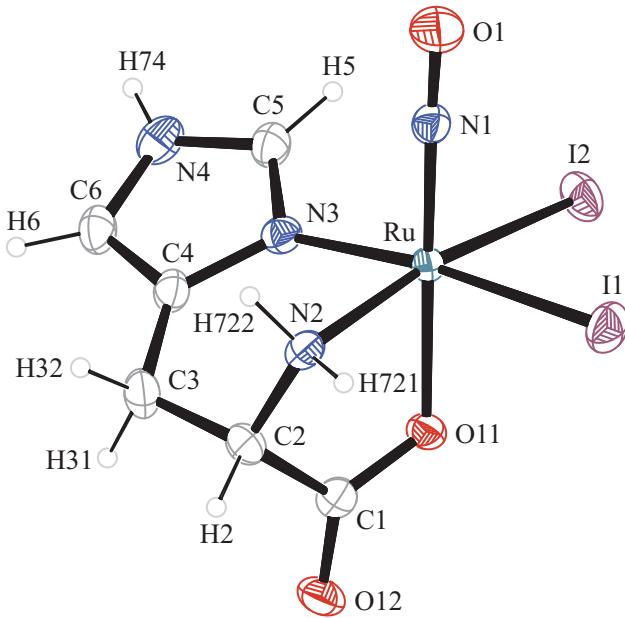


Abbildung 2.5: ORTEP-Darstellung des Komplexmoleküls $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{L-his})]$ in Kristallen von **3**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): Ru–I1 2.6862(5), Ru–I2 2.6845(5), Ru–O11 2.031(3), Ru–N1 1.719(4), Ru–N2 2.119(4), Ru–N3 2.100(3), N1–O1 1.146(6); I1–Ru–I2 90.98(2), I1–Ru–O11 89.46(9), I1–Ru–N1 89.58(14), I1–Ru–N2 90.45(11), I1–Ru–N3 173.75(11), I2–Ru–O11 90.11(9), I2–Ru–N1 89.83(14), I2–Ru–N2 168.61(10), I2–Ru–N3 92.17(11), O11–Ru–N1 179.04(17), O11–Ru–N2 78.60(13), O11–Ru–N3 85.14(14), N1–Ru–N2 101.48(17), N1–Ru–N3 95.82(17), N2–Ru–N3 85.41(15), Ru–N1–O1 178.0(4). Torsionswinkel ($^\circ$): O11–C1–C2–N2 –23.2(5). Faltungsparameter: ^[76–79] Ru–O11–C1–C2–N2: $Q_2 = 0.403(4)$ \AA , $\phi_2 = 150.9(6)^\circ$ ($^{\text{N}2}\text{E}$); Ru–N2–C2–C3–C4–N3: $Q = 0.694(4)$ \AA , $\theta = 126.7(4)^\circ$, $\phi = 251.2(4)^\circ$ ($^{\text{N}2}\text{E}$).

deuten darauf hin, dass die Rückbindung ausgehend vom Ru^{II}-Zentralmetall (spektroskopische Oxidationsstufe) in die π^* -Orbitale des linear gebundenen NO⁺-Liganden relativ stark ausgeprägt ist.

In den Strukturen von **1**, **2** und **3** sind zahlreiche intermolekulare Wechselwirkungen vorhanden. Neben klassischen (N–H···A) und nichtklassischen (C–H···A)^[81] Wasserstoffbrückenbindungen findet man auch einige kurze, intermolekulare Nichtwasserstoffkontakte (V···W). Alle Wechselwirkungen sind mit den zugehörigen Symmetrieanweisungen in den Tabellen 2.1, 2.2 und 2.3 aufgeführt. In keiner der drei Kristallstrukturen sind signifikante π – π - oder C–H··· π -Wechselwirkungen vorhanden. **1**–**3** sind isotyp.

Abbildung 2.6 zeigt einen Ausschnitt der Kristallstruktur von **1** mit Blick entlang der [010]-Richtung. Die $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{L-his})]$ -Komplexmoleküle sind in Schichten parallel zur (001)-Ebene angeordnet. Jede Schicht wird aus der vorhergehenden über eine 2_1 -Schraubenachse erzeugt, so dass eine [···ABABAB···]-Schichtfolge mit repetitiven AB-Doppelschichten resultiert. Durch die Wasserstoffbrückenbindungen innerhalb und zwischen den Schichten wird ein dreidimensionales Netzwerk aufgebaut. Alle N–H-Donoren des L-Histidinatoliganden sind in das Wasserstoffbrückenbindungssystem einbezogen. Dabei werden unter anderem zwei einfache zyklische Wasserstoffbrückenbindungsmuster ausgebildet, deren graphensatztheoretische Beschreibung^[82, 83] mit den Deskriptoren $R_1^2(4)$ (binärer Graphensatz: Ru–Cl2···H722···Cl1–Ru) und $R_3^2(6)$ (quaternärer Graphensatz: Cl2···H74···O12···H721–N2–H722···Cl2) gelingt. Ferner tritt eine nichtklassische intermolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Wasserstoffatom H6 des Imidazolrings und einem benachbarten Cl2-Atom auf. Kurze

2 Ergebnisse

Tabelle 2.1: Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) der klassischen ($\text{N}-\text{H}\cdots\text{A}$) und nichtklassischen ($\text{C}-\text{H}\cdots\text{A}$) Wasserstoffbrückenbindungen in **1** (D: Donor, A: Akzeptor). Abstände (\AA) der kurzen Nichtwasserstoffkontakte (V: Kontaktatom 1, W: Kontaktatom 2). Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage. Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 \AA unterschreitet.

D	H	A	D \cdots A	D-H	H \cdots A	D-H \cdots A
N2	H721	O12 ⁱ	2.857(4)	0.92	2.04	148
N2	H722	Cl2 ⁱⁱ	3.364(3)	0.92	2.68	131
N2	H722	Cl1 ⁱⁱ	3.571(2)	0.92	2.74	151
N4	H74	O12 ⁱⁱⁱ	2.986(4)	0.88	2.26	139
N4	H74	Cl2 ^{iv}	3.389(3)	0.88	2.80	126
C6	H6	Cl2 ⁱⁱⁱ	3.723(4)	0.95	2.78	175
<hr/>						
V	W	$\text{V}\cdots\text{W}$				
O1		O11 ⁱⁱ	2.835(3)			
Cl1		C4 ^v	3.340(4)			

Symmetrieschlüssel: ⁱ $\frac{1}{2} + x, \frac{3}{2} - y, 2 - z$; ⁱⁱ $2 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{3}{2} - z$; ⁱⁱⁱ $1 - x, \frac{1}{2} + y, \frac{3}{2} - z$; ^{iv} $-\frac{1}{2} + x, \frac{3}{2} - y, 1 - z$; ^v $2 - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{3}{2} - z$.

Nichtwasserstoffkontakte findet man innerhalb der Schichten A und B zwischen dem Sauerstoffatom O1 der Nitrosylliganden und benachbarten Carboxylat-Sauerstoffatomen O11 sowie zwischen dem quartären Kohlenstoffatom C4 des Imidazolrings und dem nächstgelegenen Cl1-Liganden.

In Abbildung 2.7 ist ein Ausschnitt der Kristallstruktur von **2** mit Blick entlang der [0 $\bar{1}$ 0]-Richtung dargestellt. Auch diese Struktur enthält Schichten von [Ru(NO)Br₂(L-his)]-Komplexmolekülen, die pa-

Tabelle 2.2: Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) der klassischen ($\text{N}-\text{H}\cdots\text{A}$) und nichtklassischen ($\text{C}-\text{H}\cdots\text{A}$) Wasserstoffbrückenbindungen in **2** (D: Donor, A: Akzeptor). Abstände (\AA) der kurzen Nichtwasserstoffkontakte (V: Kontaktatom 1, W: Kontaktatom 2). Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage. Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 \AA unterschreitet.

D	H	A	D \cdots A	D-H	H \cdots A	D-H \cdots A
N2	H721	O12 ⁱ	2.868(4)	0.92	2.05	147
N2	H722	Br2 ⁱⁱ	3.502(3)	0.92	2.80	134
N4	H74	O12 ⁱⁱⁱ	2.939(4)	0.88	2.19	143
C6	H6	Br2 ⁱⁱⁱ	3.778(4)	0.95	2.83	174
<hr/>						
V	W	$\text{V}\cdots\text{W}$				
O1		O11 ⁱⁱ	2.843(3)			
Br1		C4 ^{iv}	3.407(4)			

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

2 Ergebnisse

Tabelle 2.3: Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) der klassischen (N–H \cdots A) und nichtklassischen (C–H \cdots A) Wasserstoffbrückenbindungen in **3** (D: Donor, A: Akzeptor). Abstände (\AA) der kurzen Nichtwasserstoffkontakte (V: Kontaktatom 1, W: Kontaktatom 2). Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage. Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 \AA unterschreitet.

D	H	A	D \cdots A	D–H	H \cdots A	D–H \cdots A
N2	H721	O12 ⁱ	2.917(5)	0.92	2.10	148
N2	H722	I2 ⁱⁱ	3.809(4)	0.92	3.07	138
N4	H74	O12 ⁱⁱⁱ	2.891(5)	0.88	2.11	147
C5	H5	I2	3.556(5)	0.95	3.07	113
C6	H6	I2 ⁱⁱⁱ	3.916(5)	0.95	2.97	175
V		W	V\cdotsW			
O1		O11 ⁱⁱ	2.869(5)			
I1		C4 ^{iv}	3.566(5)			

Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; ⁱⁱ $-x, -\frac{1}{2} + y, \frac{3}{2} - z$; ⁱⁱⁱ $1 - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{3}{2} - z$; ^{iv} $-x, \frac{1}{2} + y, \frac{3}{2} - z$.

parallel zur *ab*-Ebene verlaufen und zu repetitiven AB-Doppelschichten zusammengefasst werden können. Der Zusammenhalt innerhalb und zwischen den Schichten und das resultierende dreidimensionale Netzwerk sind allerdings nicht so stark ausgeprägt wie in **1**. Jeder N–H-Donor geht mit genau einem Akzeptoratom eine Wasserstoffbrückenbindung ein. Dabei wird – unter anderem – ein einfaches zyklisches Wasserstoffbrückenbindungsmuster ausgebildet, dessen graphensatztheoretische Beschreibung^[82, 83] mit dem Deskriptor R₄³(17) (ternärer Graphensatz: Ru–N2–H722 \cdots Br2–Ru–N2–H721 \cdots O12–C1–C2–N2–H721 \cdots O12 \cdots H74–N4–C5–N3–Ru) gelingt. Neben der nichtklassischen C6–H6 \cdots Br2-Wasserstoffbrückenbindung sind wie in **1** zwei kurze Nichtwasserstoffkontakte O1 \cdots O11 und Br1 \cdots C4 vorhanden.

Vergleicht man die parallel zur (001)-Ebene verlaufenden [\cdots ABABAB \cdots]-Schichten in **3** (Abbildung 2.8) mit dem dreidimensionalen Netzwerk von Struktur **2** (Blickrichtung entlang [0 $\bar{1}0$]) und berücksichtigt man, dass in **3** die Bromido- durch Iodidoliganden substituiert sind, dann fällt auf, dass die gleichen intermolekularen Wechselwirkungen auftreten. Wie in **2** wird ein einfaches zyklisches Wasserstoffbrückenbindungsmuster ausgebildet, dessen ternärer Graphensatz mit dem Deskriptor R₄³(17) (Ru–I2 \cdots H722–N2–Ru–N3–C5–N4–H74 \cdots O12 \cdots H721–N2–C2–C1–O12 \cdots H721–N2–Ru) beschrieben werden kann.^[82, 83] Zudem findet man in der Struktur von **3** eine nichtklassische intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zwischen dem Wasserstoffatom H5 des Imidazolrings und dem Iodidoliganden I2.

In Tabelle 2.4 sind die ¹³C{¹H}-NMR-chemischen Verschiebungen des freien Liganden L-Histidin sowie der Verbindungen **1**, **2** und **3** angegeben. Die Neutralkomplexe [Ru(NO)Cl₂(L-his)], [Ru(NO)Br₂(L-his)] und [Ru(NO)I₂(L-his)] sind in DMSO gut und in protischen Lösemitteln schlecht löslich. Im Gegensatz dazu ist L-Histidin schwerlöslich in DMSO und gut löslich in protischen Lösemitteln. Für die Aufnahme der ¹³C{¹H}-NMR-Spektren werden deshalb **1**–**3** in d₆-DMSO und L-Histidin in D₂O (d₆-

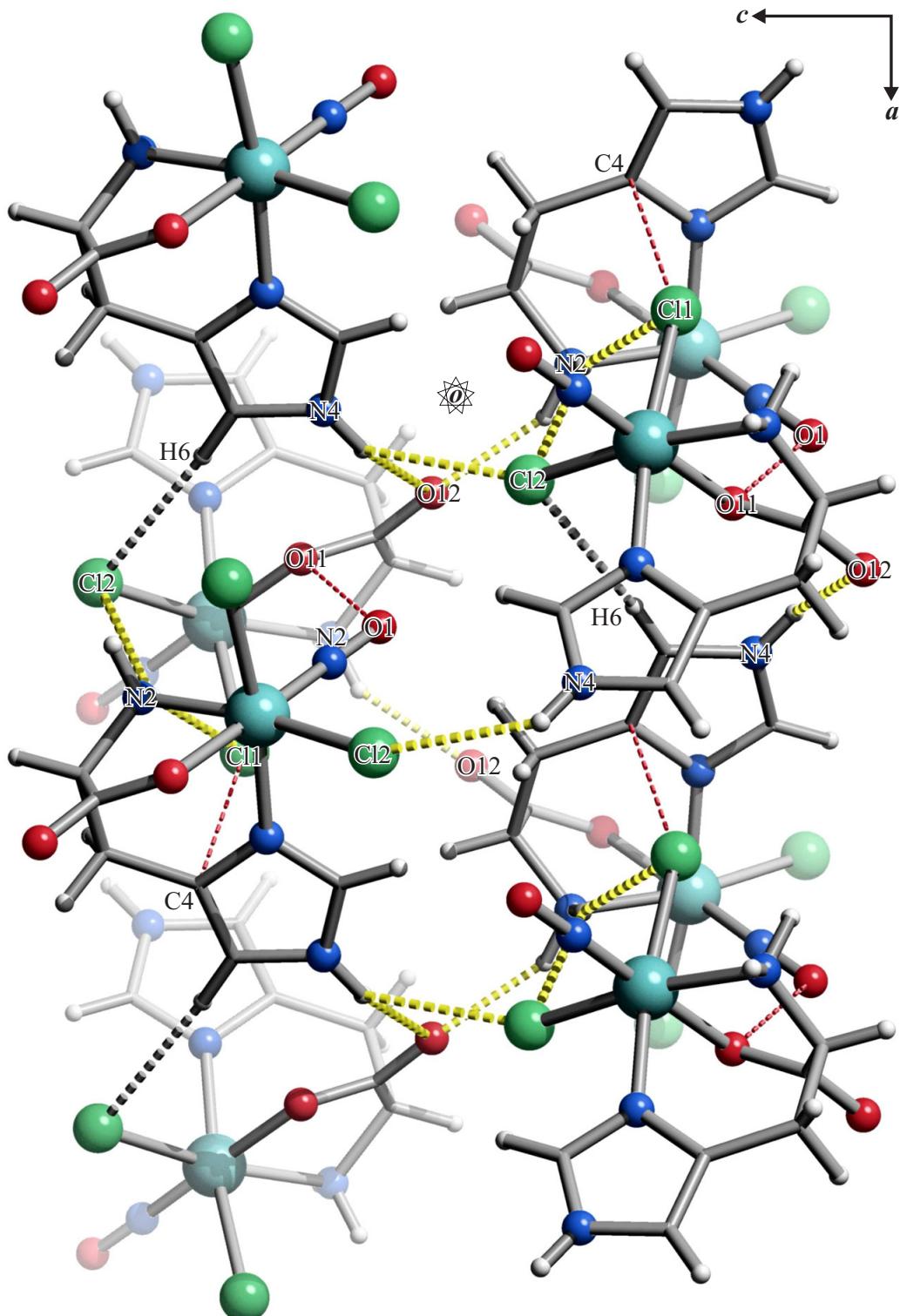


Abbildung 2.6: SCHAKAL-Darstellung der klassischen (dick gestrichelt, gelb) und nichtklassischen (dick gestrichelt, grau) Wasserstoffbrückenbindungen sowie der kurzen intermolekularen Nichtwasserstoffkontakte (dünn gestrichelt, rot) in **1** mit Blick entlang $[0\bar{1}0]$ ($-0.5 < x < 1.5$, $-0.5 < y < 0.5$, $-0.5 < z < 0.5$). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 \AA unterschreitet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Chlor (grün, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

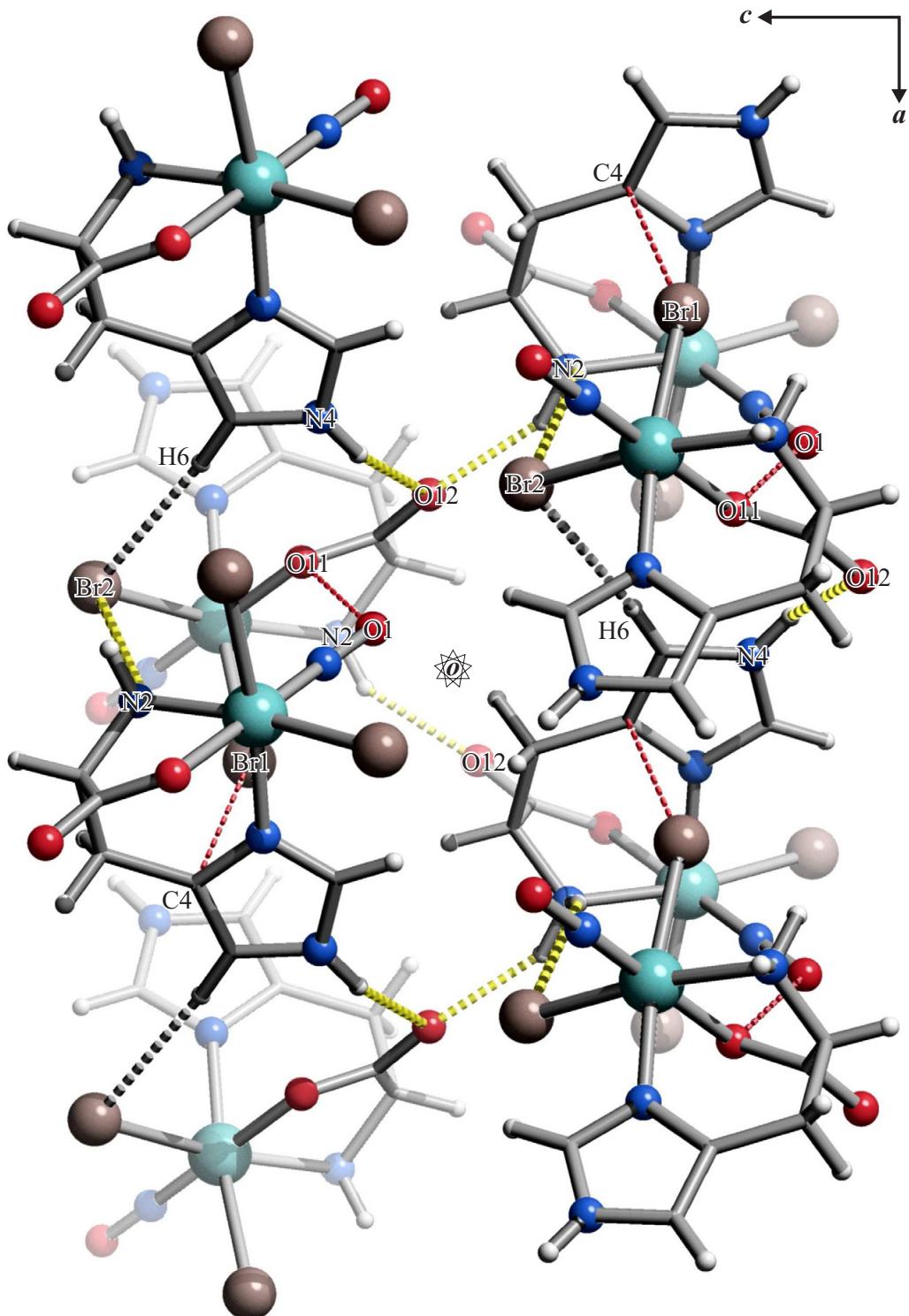


Abbildung 2.7: SCHAKAL-Darstellung der klassischen (dick gestrichelt, gelb) und nichtklassischen (dick gestrichelt, grau) Wasserstoffbrückenbindungen sowie der kurzen intermolekularen Nichtwasserstoffkontakte (dünn gestrichelt, rot) in **2** mit Blick entlang $[0\bar{1}0]$ ($-1.0 < x < 1.0$, $-0.5 < y < 0.5$, $-0.5 < z < 0.5$). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 \AA unterschreitet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Brom (rosa-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

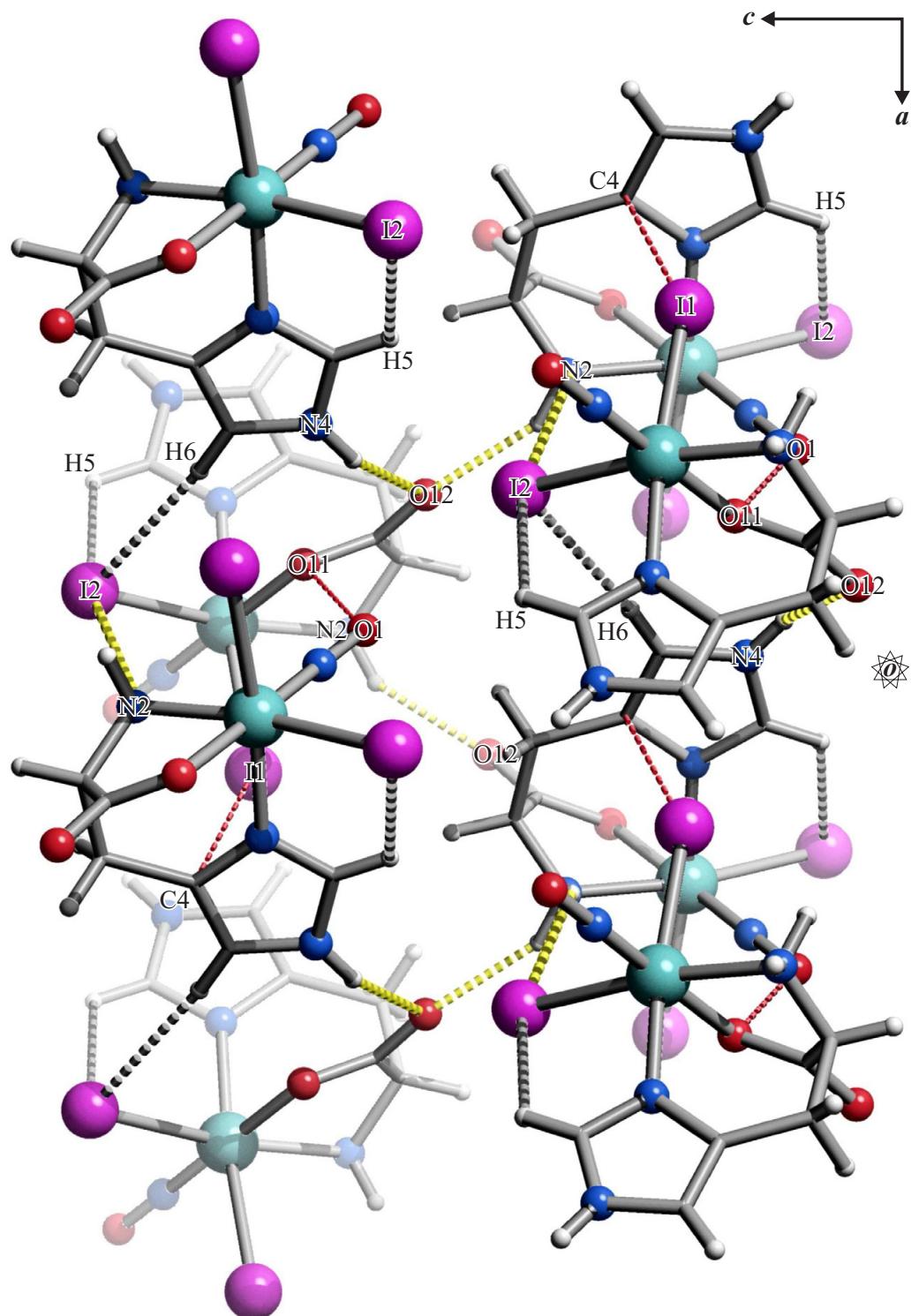


Abbildung 2.8: SCHAKAL-Darstellung der klassischen (dick gestrichelt, gelb) und nichtklassischen (dick gestrichelt, grau) Wasserstoffbrückenbindungen sowie der kurzen intermolekularen Nichtwasserstoffkontakte (dünn gestrichelt, rot) in **3** mit Blick entlang $[0\bar{1}0]$ ($-1.0 < x < 1.0$, $-0.5 < y < 0.5$, $0.0 < z < 1.0$). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 \AA unterschreitet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Iod (violett, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

2 Ergebnisse

Tabelle 2.4: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) des freien Liganden L-Histidin sowie der Komplexe $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{L-his})]$, $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{L-his})]$ und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{L-his})]$. Der *coordination induced shift* (CIS) (in ppm) der Kohlenstoffatome wird gemäß $\delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{freier Ligand}}$ berechnet (Nummerierung der Kohlenstoffatome: Abbildung 2.2).

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
L-Histidin ^a	δ	173.08	53.88	27.27	131.29	135.40	115.82
$[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{L-his})]$ ^b	δ	178.05	55.48	26.55	131.79	138.04	115.95
	$\Delta\delta$	4.97	1.60	-0.72	0.50	2.64	0.13
$[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{L-his})]$ ^c	δ	178.75	54.81	26.43	131.70	139.28	116.02
	$\Delta\delta$	5.67	0.93	-0.84	0.41	3.88	0.20
$[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{L-his})]$ ^d	δ	179.70	53.44	26.14	131.56	141.20	115.91
	$\Delta\delta$	6.62	-0.44	-1.13	0.27	5.80	0.09

^a D_2O , $\text{d}_6\text{-DMSO}$ -Siedekapillare als externer Standard, 100.53 MHz, 24 °C; ^b $\text{d}_6\text{-DMSO}$, 100.53 MHz, 25 °C;
^c $\text{d}_6\text{-DMSO}$, 100.53 MHz, 24 °C; ^d $\text{d}_6\text{-DMSO}$, 100.53 MHz, 24 °C.

DMSO-Siedekapillare als externer Standard) gelöst. Alle drei Rutheniumkomplexe sind für einen Zeitraum von mindestens acht Stunden beständig gegen Solvolyse. Der freie Ligand L-Histidin und die $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe liegen als C_1 -symmetrische Moleküle vor, so dass keine chemische Äquivalenz auftritt und insgesamt sechs $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale pro Verbindung erhalten werden. Der *coordination induced shift* (CIS) der Kohlenstoffatome von **1–3** wird gemäß $\delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{freier Ligand}}$ berechnet.

Die größten CIS-Werte treten bei C1 und C5 auf. C1 ist Teil der Carboxylatgruppe, die über O11 *trans* zu NO an das $\{\text{RuNO}\}^6$ -Zentrum koordiniert, während C5 dem komplexierenden Imidazol-Stickstoffatom N3 direkt benachbart ist. Die CIS-Werte nehmen mit 4.97–6.62 (C1) beziehungsweise 2.64–5.80 ppm (C5) von **1** nach **3** zu. C2 und C4 liegen ebenfalls direkt neben koordinierenden Donoratomen (N2 und N3), sind aber gegenüber den entsprechenden $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signalen des freien Liganden nur wenig verschoben. Anders als bei C1 und C5 nehmen die CIS-Werte von **1** nach **3** ab. Die Kohlenstoffatome C6 und C3 sind keinem koordinierenden Atom direkt benachbart und zeigen mit einem CIS zwischen 0.09 und 0.13 ppm beziehungsweise -0.72 und -1.13 ppm nur geringe $\Delta\delta$ -Werte oder Hochfeld-Verschiebungen. Verglichen mit anderen $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexen (siehe Kapitel 3.2.3, Seite 215) fällt der CIS-Bereich von **1–3** mit Werten zwischen -1.13 und 6.62 ppm eher gering aus.

2.1.2 $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe mit *rac*-2,3-Diaminopropionsäure

Die $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{rac-dap})]$ (**4**), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{rac-dap})]$ (**5**), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{rac-dapH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**6**) und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{rac-dap})]$ (**7**) werden durch Umsetzung der entsprechenden Eduktverbindungen $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$, $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_5]$ und $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_5]$ mit *rac*-2,3-Diaminopropionsäure (*rac*-dapH) dargestellt (Abbildung 2.9).

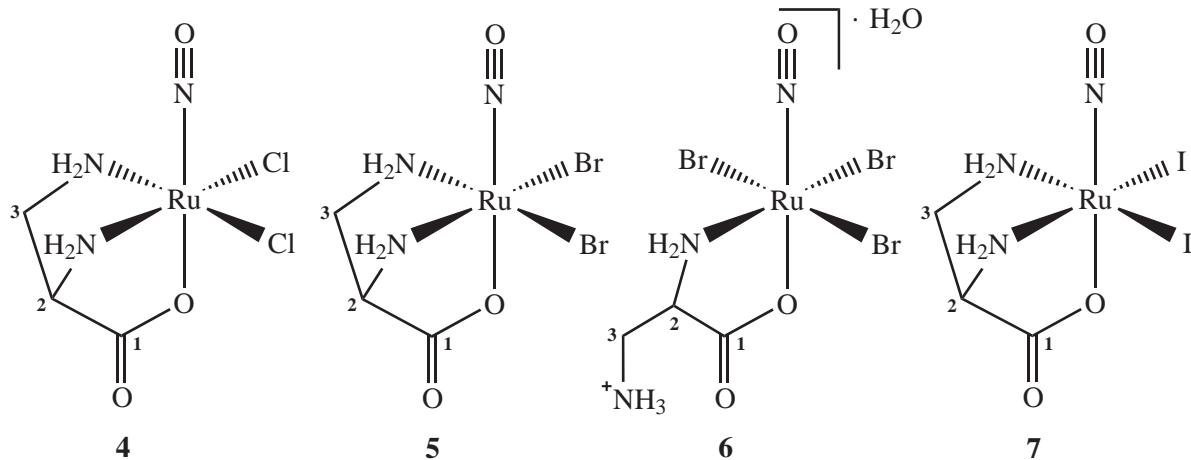


Abbildung 2.9: Strukturformeln von $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{rac-dap})]$ (**4**), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{rac-dap})]$ (**5**), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{rac-dapH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**6**) und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{rac-dap})]$ (**7**). Die Ziffern geben die verwendete Nummerierung der Kohlenstoffatome des Liganden an.

Bei dem eingesetzten Liganden *rac*-2,3-Diaminopropionsäure mit dem Trivialnamen β -Aminoalanin handelt es sich um ein racemisches Derivat der Aminosäure Alanin, das in den Komplexen **4**, **5** und **7** als dreizähniger und in Komplex **6** als zweizähniger Ligand fungiert. Alle Synthesen können innerhalb eines Zeitraums von 2–4 Stunden in wässrigem Milieu ($\text{pH} = 4–5$) bei einer Temperatur von 100 °C durchgeführt werden. Nach Entfernen des Lösemittels isoliert man die Produkte durch wiederholtes Suspensionsieren in wenig Wasser und Zentrifugation. Wird eine wässrige Suspension von $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ und *rac*-2,3-Diaminopropionsäure auf einen pH-Wert von 4–5 eingestellt und zwei Stunden bei 100 °C gerührt, so erhält man nach der Aufarbeitung ausschließlich Komplex **4**, in dem der Bioligand dreizähnig an das $\{\text{RuNO}\}^6$ -Zentrum koordiniert. Führt man die Reaktion unter gleichen Bedingungen ausgehend von $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_5]$ und *rac*-dapH durch, dann liegt nach der Aufreinigung zu 100 % $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{rac-dapH})]$ vor, das den β -Aminoalaninliganden in zweizähnig koordinierter Form enthält. Die dreizähnige Bromidoverbindung **5** kann nur durch wiederholte Anpassung des stetig sinkenden pH-Werts bei einer Gesamtreaktionsdauer von vier Stunden synthetisiert werden. Die Darstellung von **7** muss ebenfalls unter kontinuierlichem Nachregeln des pH-Werts erfolgen, um zu vermeiden, dass nach der Aufarbeitung zweizähniges Nebenprodukt als Verunreinigung vorliegt. Die Isolierung der reinen zweizähnigen Komplexe $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{rac-dapH})]$ und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_3(\text{rac-dapH})]$ gelingt nicht.

Kristalle von **4** (Abbildung 2.10) und **6** (Abbildung 2.11) erhält man innerhalb von 24 Stunden, indem man eine geringe Menge des aufgereinigten orangefarbenen beziehungsweise rot-braunen Pulvers aus Wasser umkristallisiert. Rot-braune Kristalle von **7** (Abbildung 2.12) fallen bereits an, wenn das Lösemittel während der Aufarbeitung entfernt wird. Von **5** können keine Einkristalle gewonnen werden.

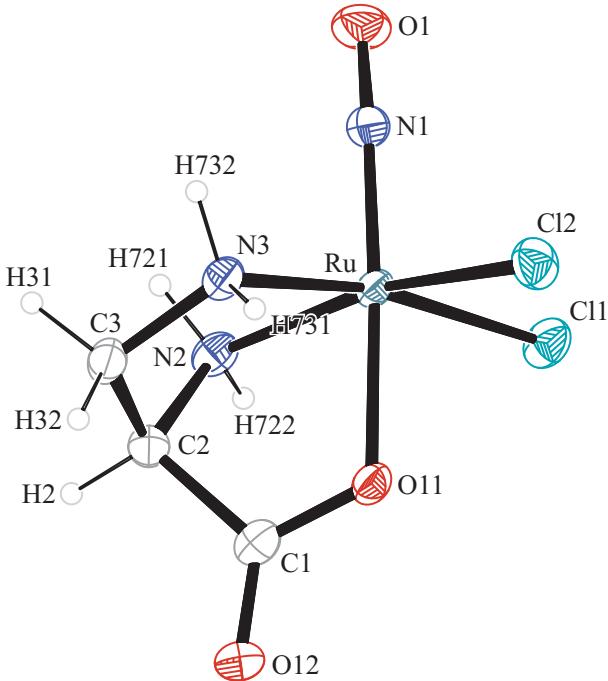


Abbildung 2.10: ORTEP-Darstellung des Komplexmoleküls $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{R-dap})]$ in Kristallen von **4**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): Ru–Cl1 2.3815(9), Ru–Cl2 2.3639(9), Ru–O11 2.018(2), Ru–N1 1.734(3), Ru–N2 2.086(3), Ru–N3 2.089(3), N1–O1 1.149(4); Cl1–Ru–Cl2 89.69(3), Cl1–Ru–O11 86.15(6), Cl1–Ru–N1 91.13(9), Cl1–Ru–N2 97.36(8), Cl1–Ru–N3 169.20(8), Cl2–Ru–O11 86.97(7), Cl2–Ru–N1 100.21(9), Cl2–Ru–N2 163.62(8), Cl2–Ru–N3 89.87(8), O11–Ru–N1 172.32(11), O11–Ru–N2 78.81(10), O11–Ru–N3 83.05(10), N1–Ru–N2 94.44(12), N1–Ru–N3 99.57(12), N2–Ru–N3 80.45(10), Ru–N1–O1 171.0(2). Torsionswinkel ($^\circ$): O11–C1–C2–N2 40.2(4); N2–C2–C3–N3 –48.8(3). Faltungsparameter: ^[76–79] Ru–O11–C1–C2–N2: $Q_2 = 0.579(3)$ \AA , $\phi_2 = 324.3(3)^\circ$ ($E_{\text{N}2}$); Ru–N2–C2–C3–N3: $Q_2 = 0.612(3)$ \AA , $\phi_2 = 41.8(3)^\circ$ ($E_{\text{N}2}$); Ru–O11–C1–C2–C3–N3: $Q = 1.148(3)$ \AA , $\theta = 99.44(15)^\circ$, $\phi = 176.61(16)^\circ$ ($B_{\text{C}2,\text{Ru}}$).

$[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{rac-dap})]$ (**4**), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{rac-dapH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**6**) und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{rac-dap})]$ (**7**) kristallisieren in den Raumgruppen $P2_1/c$ (monoklin), $P\bar{1}$ (triklin) und $Pna2_1$ (orthorhombisch). Die Elementarzellen enthalten vier, zwei und vier Formeleinheiten, die asymmetrischen Einheiten jeweils ein Komplexmolekül $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{rac-dap})]$, $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{rac-dapH})]$ und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{rac-dap})]$. In **6** ist zudem ein Kristallwassermolekül pro asymmetrischer Einheit vorhanden. Bei der Strukturlösung lassen sich die Wasserstoffatome des Kristallwassermoleküls in Differenzfouriersynthesen lokalisieren, während die Lagen der an Kohlenstoff und Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome berechnet werden. Die Temperaturfaktoren aller berechneten und frei gefundenen H-Atome einer Struktur werden auf ein gemeinsames U_{iso} verfeinert.

4, **6** und **7** liegen als Neutralkomplexe vor und besitzen einen verzerrt oktaedrischen Strukturaufbau. Die molekulare Achse wird jeweils durch den Nitrosylliganden (NO) und die Carboxylatgruppe (O_{ax}) festgelegt, wobei die $\text{O}_{\text{ax}}\text{–Ru–NO}$ - und Ru–N–O -Winkel mit Werten zwischen 171.0(2) und 179.83(16) $^\circ$ näherungsweise als linear angesehen werden können.

In Kristallen von **4** und **7** enthält die äquatoriale Ebene zwei *cis*-Halogenidoliganden (Cl/I_{aq}) und zwei *cis*-Stickstoffatome (N_{aq}) in Form von NH_2 -Funktionen. Die äquatorialen Liganden (L_{aq}) bilden

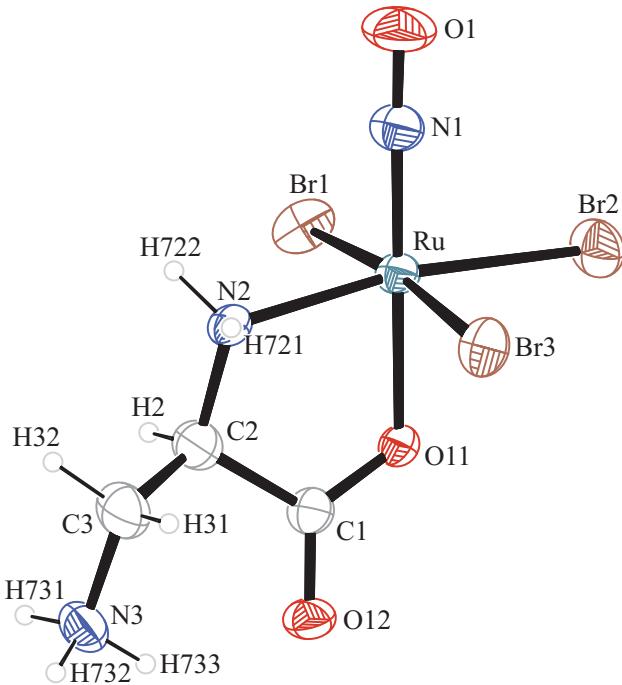


Abbildung 2.11: ORTEP-Darstellung des Komplexmoleküls $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{R-dapH})]$ in Kristallen von **6**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): Ru–Br1 2.4974(7), Ru–Br2 2.4866(7), Ru–Br3 2.5129(7), Ru–O11 2.029(4), Ru–N1 1.719(5), Ru–N2 2.112(4), N1–O1 1.151(7); Br1–Ru–Br2 90.14(2), Br1–Ru–Br3 172.83(2), Br1–Ru–O11 87.55(10), Br1–Ru–N1 92.62(16), Br1–Ru–N2 88.68(11), Br2–Ru–Br3 92.19(2), Br2–Ru–O11 89.29(10), Br2–Ru–N1 90.70(17), Br2–Ru–N2 169.92(11), Br3–Ru–O11 85.70(10), Br3–Ru–N1 94.13(16), Br3–Ru–N2 87.84(11), O11–Ru–N1 179.83(16), O11–Ru–N2 80.65(15), N1–Ru–N2 99.4(2), Ru–N1–O1 177.5(5). Torsionswinkel ($^\circ$): O11–C1–C2–N2 –26.5(6). Faltungsparameter: ^[76,77] Ru–O11–C1–C2–N2: $Q_2 = 0.220(5)$ \AA , $\phi_2 = 107.6(10)^\circ$ (E_{C2}).

$L_{\text{äq}}$ –Ru–NO-Winkel $> 90^\circ$ aus (**4**: 91.13(9)–100.21(9) $^\circ$, **7**: 93.29(19)–98.4(2) $^\circ$) und sind somit von der Nitrosylgruppe weggeneigt. Das Aminosäurederivat β -Aminoalanin (*rac*-dapH) koordiniert unter Ausbildung von zwei Chelatfünfringen und einem Chelatsechsring als einfach deprotonierter, dreizähniger Ligand (*rac*-dap) facial an die beiden $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragmente.

In der Struktur von **6** enthält die äquatoriale Ebene drei Bromidliganden ($\text{Br}_{\text{äq}}$) und ein Stickstoffatom ($\text{N}_{\text{äq}}$). Auch hier sind die äquatorialen Liganden mit $L_{\text{äq}}$ –Ru–NO-Winkeln $> 90^\circ$ (90.70(17)–99.4(2) $^\circ$) von der NO-Gruppe weggeneigt. Der β -Aminoalaninligand koordiniert über die Carboxylat- und eine NH_2 -Gruppe zweizähnig an das Rutheniumzentrum, wobei ein fünfgliedriger Chelatring ausgebildet wird. Die verbleibende funktionelle Gruppe liegt als NH_3 -Funktion im protonierten Zustand vor und bildet über sechs Bindungen eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung zum nichtkoordinierenden Sauerstoffatom O12 der Carboxylatgruppe aus.

Die Ru–NO- und N–O-Bindungen in **4**, **6** und **7** variieren zwischen 1.719(5) und 1.734(3) \AA beziehungsweise 1.149(4) und 1.159(8) \AA und liegen damit in einem für $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe typischen Bereich. Die Ru–O_{ax}-Abstände nehmen von **4** über **6** nach **7** zu. Die Ru–N2_{äq}- und Ru–N3_{äq}-Bindungen des Iodidokomplexes sind erwartungsgemäß länger als die des Chloridokomplexes, da der π -Donorcharakter in der Reihe $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ steigt. Der Ru–N2_{äq}-Abstand in **6** liegt dagegen in einer ähnlichen Größenordnung wie Ru–N2_{äq} und Ru–N3_{äq} in **7**. Grund dafür ist vermutlich das zweizähnige Koordina-

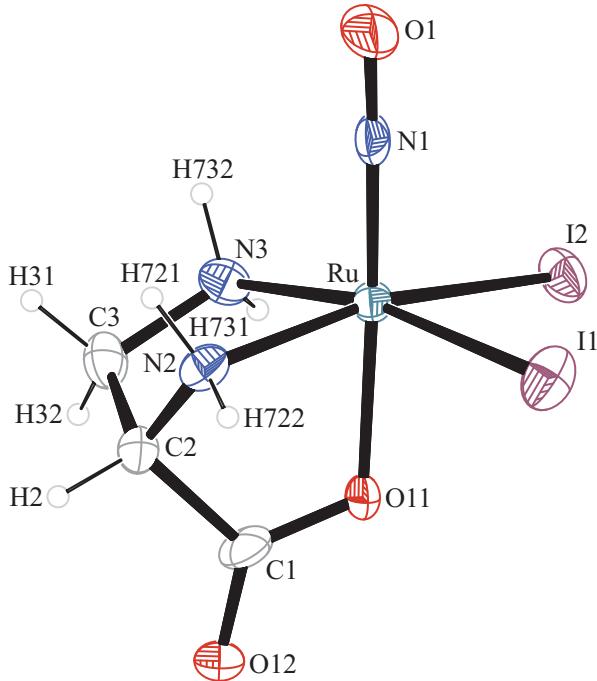


Abbildung 2.12: ORTEP-Darstellung des Komplexmoleküls $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{S-dap})]$ in Kristallen von **7**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): Ru–I1 2.6976(7), Ru–I2 2.6814(6), Ru–O11 2.041(4), Ru–N1 1.721(5), Ru–N2 2.105(5), Ru–N3 2.114(6), N1–O1 1.159(8); I1–Ru–I2 92.28(2), I1–Ru–O11 86.47(14), I1–Ru–N1 93.29(19), I1–Ru–N2 95.06(17), I1–Ru–N3 168.87(15), I2–Ru–O11 87.27(11), I2–Ru–N1 96.53(18), I2–Ru–N2 162.91(17), I2–Ru–N3 90.56(15), O11–Ru–N1 176.2(2), O11–Ru–N2 77.82(19), O11–Ru–N3 82.9(2), N1–Ru–N2 98.4(2), N1–Ru–N3 97.1(2), N2–Ru–N3 79.5(2), Ru–N1–O1 176.7(5). Torsionswinkel ($^\circ$): O11–C1–C2–N2 –37.5(8); N2–C2–C3–N3 48.2(6). Faltungsparameter: ^[76–79] Ru–O11–C1–C2–N2: $Q_2 = 0.596(5)$ \AA , $\phi_2 = 147.6(6)^\circ$ ($^{\text{N}^2}\text{E}$); Ru–N2–C2–C3–N3: $Q_2 = 0.600(6)$ \AA , $\phi_2 = 221.3(6)^\circ$ ($^{\text{N}^2}\text{E}$); Ru–O11–C1–C2–C3–N3: $Q = 1.149(5)$ \AA , $\theta = 81.2(3)^\circ$, $\phi = 355.7(3)^\circ$ ($^{\text{Ru,C}2}\text{B}$).

tionsmuster in **6**, welches bewirkt, dass drei Br^- -Liganden in der äquatorialen Ebene liegen. Auch der Ru–NO-Abstand ist in **6** mit 1.719(5) \AA ähnlich groß wie in **7** (1.721(5) \AA), während die schlechteren π -Donoreigenschaften von Cl^- in **4** zu einer längeren Ru–NO-Bindung (1.734(3) \AA) führen. Der N–O-Abstand nimmt von **4** über **6** nach **7** zu. Die CSD-Suche (Version 5.29, November 2007) nach anderen Ruthenium- β -Aminoalanin(ato)-Verbindungen mit zwei- oder dreizähnigem Koordinationsmuster ergibt keine Treffer. Deshalb ist ein Vergleich der Ru–O_{Carboxylat}- und Ru–NH₂-Bindungslängen in **4**, **6** und **7** mit bekannten Kristallstrukturdaten nicht möglich.

Die klassischen (N–H \cdots A, O–H \cdots A) und nichtklassischen (C–H \cdots A) Wasserstoffbrückenbindungen sowie die kurzen, intermolekularen Nichtwasserstoffkontakte (V \cdots W) in **4**, **6** und **7** sind mit den zugehörigen Symmetrieanweisungen in den Tabellen 2.5, 2.6 und 2.7 aufgeführt.

Abbildung 2.13 zeigt einen Ausschnitt der Kristallstruktur von **4** mit Blick ungefähr entlang der $[00\bar{1}]$ -Richtung. Die $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{rac-dap})]$ -Moleküle sind in gewellten Schichten parallel zur bc -Ebene angeordnet. Eine Vielzahl klassischer und nichtklassischer Wasserstoffbrückenbindungen sorgt für den Zusammenhalt in und zwischen den Schichten und baut ein dreidimensionales Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk im Kristall auf. Jeder N–H-Donor geht mit mindestens einem bis maximal drei Akzeptoratomen Wasserstoffbrückenbindungen ein. Dabei werden unter anderem einige einfache zyklische

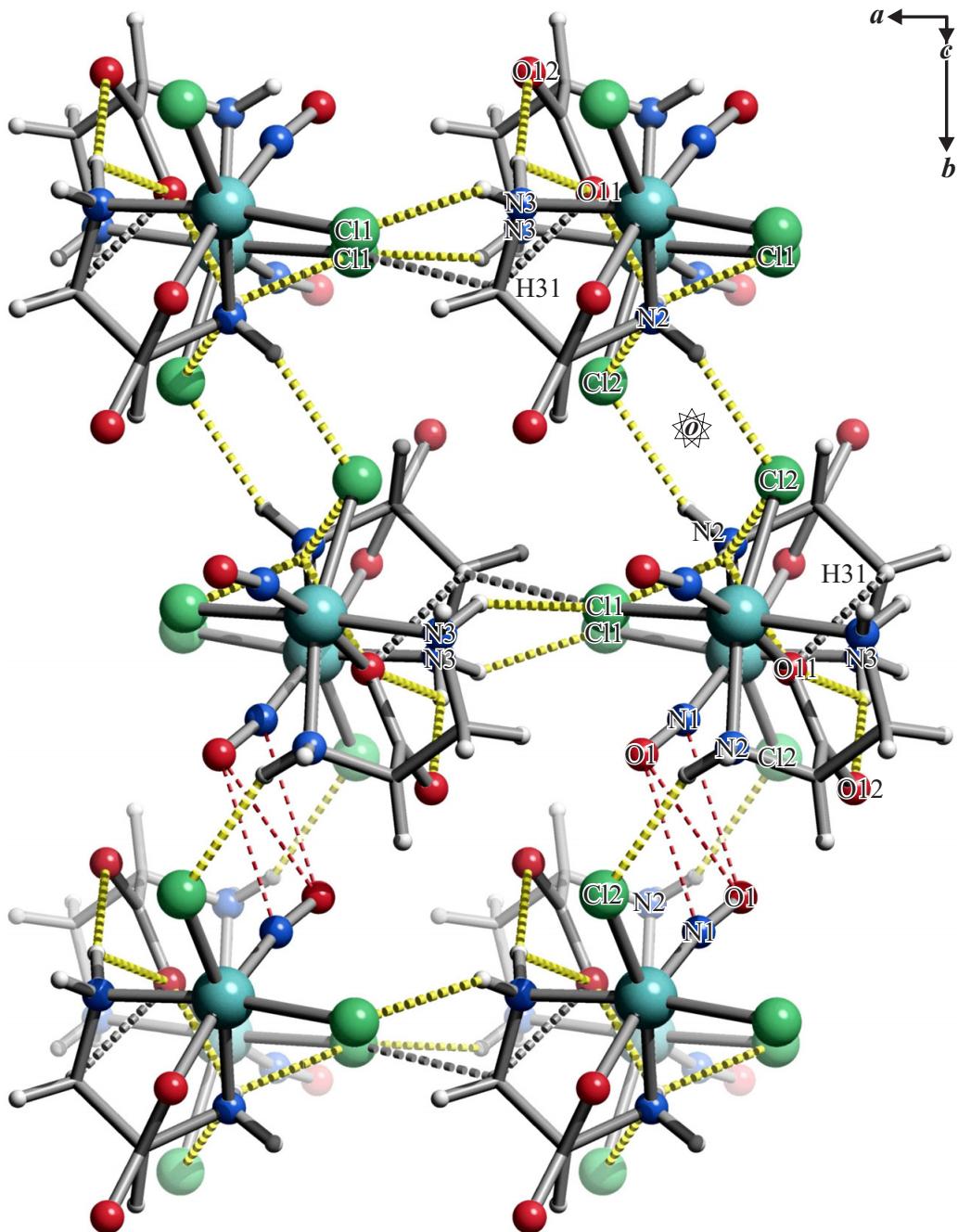


Abbildung 2.13: SCHAKAL-Darstellung der klassischen (dick gestrichelt, gelb) und nichtklassischen (dick gestrichelt, grau) Wasserstoffbrückenbindungen sowie der kurzen intermolekularen Nichtwasserstoffkontakte (dünn gestrichelt, rot) in **4** mit Blick ungefähr entlang [001] ($-0.5 < x < 1.5$, $-0.5 < y < 1.0$, $-0.5 < z < 0.5$). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 Å unterschreitet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Chlor (grün, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

2 Ergebnisse

Tabelle 2.5: Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) der klassischen (N–H \cdots A) und nichtklassischen (C–H \cdots A) Wasserstoffbrückenbindungen in **4** (D: Donor, A: Akzeptor). Abstände (\AA) der kurzen Nichtwasserstoffkontakte (V: Kontaktatom 1, W: Kontaktatom 2). Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage. Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 \AA unterschreitet.

D	H	A	D \cdots A	D–H	H \cdots A	D–H \cdots A
N2	H721	C11 ⁱ	3.600(3)	0.92	2.81	144
N2	H721	Cl2 ⁱ	3.488(3)	0.92	2.79	134
N2	H721	O11 ⁱ	3.260(4)	0.92	2.53	137
N2	H722	Cl2 ⁱⁱ	3.199(3)	0.92	2.34	155
N3	H731	C11 ⁱⁱⁱ	3.304(3)	0.92	2.49	148
N3	H732	O11 ⁱ	3.074(4)	0.92	2.52	119
N3	H732	O12 ⁱ	2.938(4)	0.92	2.02	173
C3	H31	C11 ^{iv}	3.556(3)	0.99	2.85	129
C3	H31	O11 ⁱ	3.120(4)	0.99	2.47	123
V		W	V\cdotsW			
O1		N1 ^v	2.881(4)			
O1		O1 ^v	2.791(4)			

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

Wasserstoffbrückenbindungsmuster ausgebildet, deren graphensatztheoretische Beschreibung [82, 83] mit den Deskriptoren $R_1^2(4)$ (binärer Graphensatz: H732 \cdots O12–C1–O11 \cdots H732), $R_1^2(4)$ (binärer Graphensatz: Ru–C11 \cdots H721 \cdots O11–Ru), $R_4^2(8)$ (binärer Graphensatz: Cl2 \cdots H721–N2–H722 \cdots Cl2 \cdots H721–N2–H722 \cdots Cl2) und $R_4^3(12)$ (ternärer Graphensatz: Ru–O11 \cdots H732–N3–H731 \cdots C11–Ru–N2–H721 \cdots C11 \cdots H731–N3–Ru) gelingt. Kurze intermolekulare Nichtwasserstoffkontakte treten innerhalb der gewellten Schichten zwischen den Nitrosylgruppen benachbarter $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(R\text{-dap})]$ - und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(S\text{-dap})]$ -Einheiten auf.

In Abbildung 2.14 ist ein Ausschnitt der Kristallstruktur von **6** dargestellt (Blickrichtung ungefähr entlang [100]). Man sieht, dass parallel zur *ab*-Ebene Doppelschichten von $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(rac\text{-dapH})]$ -Molekülen vorliegen. Eine Doppelschicht besteht aus zwei Einzelschichten A und B ([\cdots ABABAB \cdots]–Schichtfolge), die über Kristallwassermoleküle verknüpft sind. Die Doppelschichten selbst sind über klassische N2–H722 \cdots Br1-Wasserstoffbrücken miteinander verbunden. Dabei kommt es zur Ausbildung kurzer Nichtwasserstoffkontakte zwischen Nitrosylfunktionen und Bromidoliganden (O1 \cdots Br2) sowie zwischen aufeinander zuweisenden Nitrosylgruppen (O1 \cdots O1). Der Zusammenhalt innerhalb einer Doppelschicht ist stärker ausgeprägt als zwischen einzelnen Doppelschichten. Die $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(rac\text{-dapH})]$ - und H_2O -Moleküle werden durch klassische Wasserstoffbrückenbindungen insgesamt zu einem dreidimensionalen Netzwerk verknüpft. Neben intermolekularen Wechselwirkungen ist in **6** auch eine intramolekulare Wasserstoffbrückenbindung (N3–H733 \cdots O12) vorhanden, durch die ein sechsgliedriger Ring ausgebildet wird (S(6)). [82, 83] Alle N–H- und O–H-Donoren wechselwirken mit mindestens einem Akzeptoratom. Dabei entstehen einfache zyklische Wasserstoffbrückenbindungsmuster, die bei-

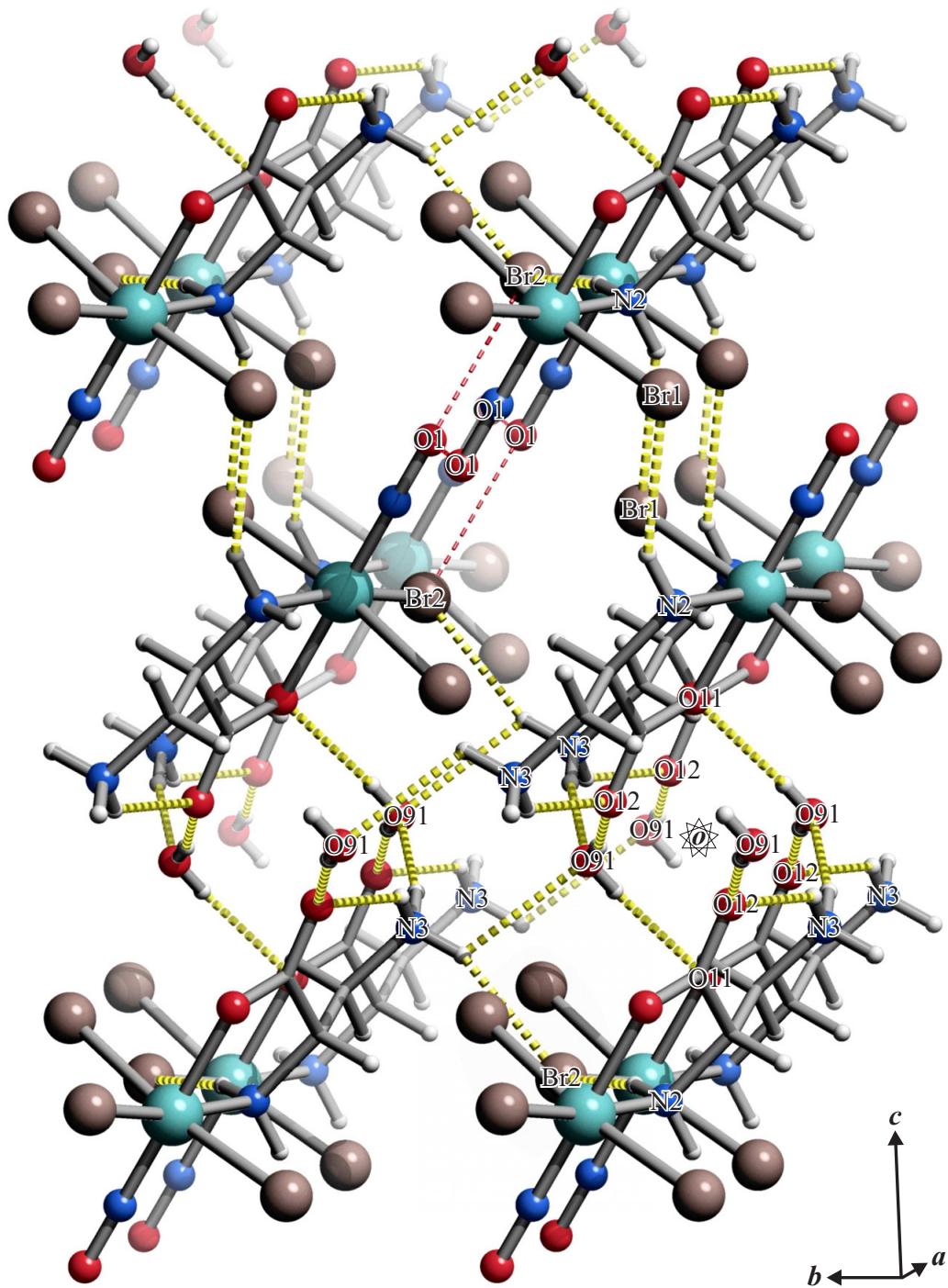


Abbildung 2.14: SCHAKAL-Darstellung der klassischen Wasserstoffbrückenbindungen (dick gestrichelt, gelb) und kurzen intermolekularen Nichtwasserstoffkontakte (dünn gestrichelt, rot) in **6** mit Blick ungefähr entlang [100] ($-1.0 < x < 1.0$, $-0.5 < y < 1.5$, $-0.5 < z < 1.0$). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 \AA unterschreitet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Brom (rosa-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

2 Ergebnisse

Tabelle 2.6: Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) der klassischen ($\text{N}-\text{H}\cdots\text{A}$, $\text{O}-\text{H}\cdots\text{A}$) Wasserstoffbrückenbindungen in **6** (D: Donor, A: Akzeptor); nichtklassische ($\text{C}-\text{H}\cdots\text{A}$) Wasserstoffbrückenbindungen liegen nicht vor. Abstände (\AA) der kurzen Nichtwasserstoffkontakte (V: Kontaktatom 1, W: Kontaktatom 2). Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage. Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 \AA unterschreitet. Lösemittelmolekül: $\text{H}_2(911/912)\text{O}(91)$.

D	H	A	D \cdots A	D-H	H \cdots A	D-H \cdots A
N2	H721	Br2 ⁱ	3.449(4)	0.92	2.55	166
N2	H722	Br1 ⁱⁱ	3.477(4)	0.92	2.66	148
N3	H731	Br2 ⁱⁱⁱ	3.381(5)	0.91	2.52	158
N3	H731	O91 ^{iv}	2.960(6)	0.91	2.48	114
N3	H732	O91 ^v	2.693(6)	0.91	1.80	167
N3	H733	O12	2.723(6)	0.91	1.99	136
O91	H911	O11 ⁱ	2.881(5)	0.66(7)	2.25(7)	163(8)
O91	H912	O12 ^{vi}	2.732(6)	0.66(7)	2.08(7)	170(8)
V		W	V\cdotsW			
O1		O1 ^{vii}	2.794(8)			
O1		Br2 ^{viii}	3.218(5)			

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

spielsweise mit den Deskriptoren $R_2^3(6)$ (ternärer Graphensatz: $\text{Ru}-\text{Br}2\cdots\text{H}731\cdots\text{O}91-\text{H}911\cdots\text{O}11-\text{Ru}$), $R_4^2(8)$ (binärer Graphensatz: $\text{N}3-\text{H}732\cdots\text{O}91\cdots\text{H}731-\text{N}3-\text{H}732\cdots\text{O}91\cdots\text{H}731-\text{N}3$), $R_4^4(12)$ (binärer Graphensatz: $\text{O}11\cdots\text{H}911-\text{O}91-\text{H}912\cdots\text{O}12-\text{C}1-\text{O}11\cdots\text{H}911-\text{O}91-\text{H}912\cdots\text{O}12-\text{C}1-\text{O}11$) und $R_4^4(12)$ (binärer Graphensatz: $\text{Ru}-\text{Br}1\cdots\text{H}722-\text{N}2-\text{H}721\cdots\text{Br}2-\text{Ru}-\text{Br}1\cdots\text{H}722-\text{N}2-\text{H}721\cdots\text{Br}2-\text{Ru}$) beschrieben werden können.^[82, 83] C–H \cdots A-Wasserstoffbrücken sind in der Struktur von **6** nicht vorhanden.

Die $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{rac-dap})]$ -Moleküle in Kristallen von **7** sind parallel zur *ab*-Ebene in gewellten Schichten angeordnet. Abbildung 2.15 zeigt einen Ausschnitt der Kristallstruktur mit Blick ungefähr entlang der $[\bar{1}00]$ -Richtung. Sowohl innerhalb als auch zwischen den Schichten findet man eine Reihe starker N–H \cdots A- und schwächerer C–H \cdots A-Wasserstoffbrücken. Die klassischen Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfen die $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{rac-dap})]$ -Moleküle zu einem dreidimensionalen Netzwerk, an dem jeder N–H-Donor beteiligt ist. Dabei werden unter anderem einige einfache zyklische Wasserstoffbrückenbindungs muster ausgebildet, deren graphensatztheoretische Beschreibung^[82, 83] mit den Deskriptoren $R_1^2(4)$ (binärer Graphensatz: $\text{Ru}-\text{I}1\cdots\text{H}721\cdots\text{O}11-\text{Ru}$), $R_4^3(14)$ (ternärer Graphensatz: $\text{Ru}-\text{N}2-\text{H}721\cdots\text{I}1\cdots\text{H}731-\text{N}3-\text{C}3-\text{C}2-\text{C}1-\text{O}12\cdots\text{H}732-\text{N}3-\text{H}731\cdots\text{I}1-\text{Ru}$) und $R_4^4(16)$ (binärer Graphensatz: $\text{Ru}-\text{N}3-\text{H}732\cdots\text{I}1-\text{Ru}-\text{I}2\cdots\text{H}722-\text{N}2-\text{Ru}-\text{I}1\cdots\text{H}731-\text{N}3-\text{Ru}-\text{N}2-\text{H}722\cdots\text{I}2-\text{Ru}$) gelingt. Zwischen den Sauerstoffatomen der Nitrosylgruppen und den Carboxylatfunktionen benachbarter Moleküle treten kurze intermolekulare Nichtwasserstoffkontakte auf ($\text{O}1\cdots\text{O}12$).

In Tabelle 2.8 sind die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-spektroskopischen Daten des freien Liganden *rac*-2,3-Diaminopropionsäure sowie der Komplexe $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{rac-dap})]$, $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{rac-dap})]$,

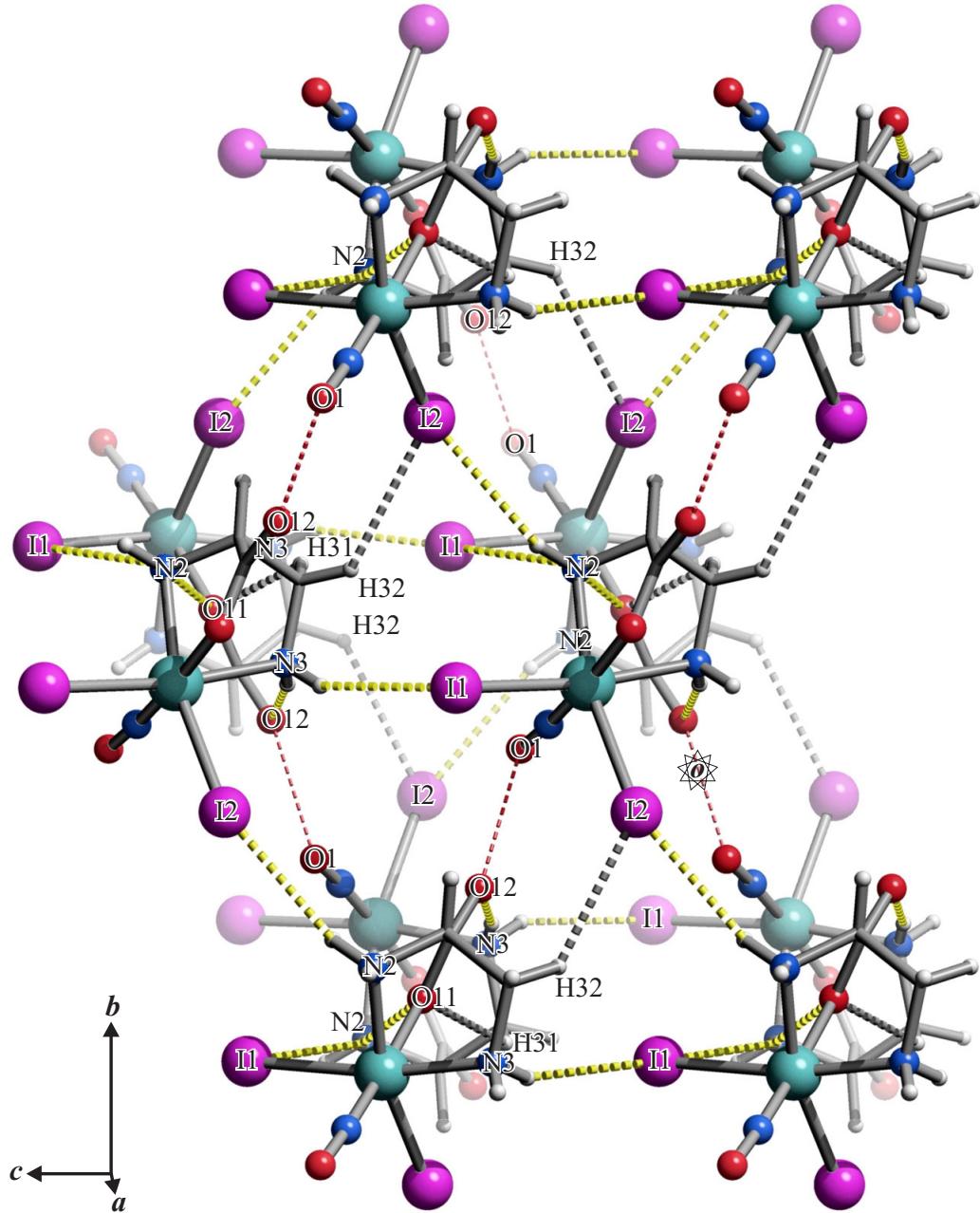


Abbildung 2.15: SCHAKAL-Darstellung der klassischen (dick gestrichelt, gelb) und nichtklassischen (dick gestrichelt, grau) Wasserstoffbrückenbindungen sowie der kurzen intermolekularen Nichtwasserstoffkontakte (dünn gestrichelt, rot) in 7 mit Blick ungefähr entlang $\langle\bar{1}00\rangle$ ($0.0 < x < 1.0$, $-0.5 < y < 1.0$, $-0.5 < z < 1.5$). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 \AA unterschreitet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Iod (violett, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

2 Ergebnisse

Tabelle 2.7: Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) der klassischen ($\text{N}-\text{H}\cdots\text{A}$) und nichtklassischen ($\text{C}-\text{H}\cdots\text{A}$) Wasserstoffbrückenbindungen in **7** (D: Donor, A: Akzeptor). Abstände (\AA) der kurzen Nichtwasserstoffkontakte (V: Kontaktatom 1, W: Kontaktatom 2). Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage. Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 \AA unterschreitet.

D	H	A	D \cdots A	D-H	H \cdots A	D-H \cdots A
N2	H721	I1 ⁱ	3.806(6)	0.92	3.03	143
N2	H721	O11 ⁱ	3.232(6)	0.92	2.47	141
N2	H722	I2 ⁱⁱ	3.802(6)	0.92	2.97	151
N3	H731	I1 ⁱⁱⁱ	3.670(6)	0.92	2.82	154
N3	H732	O12 ⁱ	2.845(7)	0.92	1.94	167
C3	H31	O11 ⁱ	3.164(8)	0.99	2.48	126
C3	H32	I2 ^{iv}	3.784(7)	0.99	3.07	130
V		W	V\cdotsW			
O1		O12 ^v	2.795(7)			

Symmetrieschlüssel: ⁱ $-\frac{1}{2}+x, -\frac{3}{2}-y, z$; ⁱⁱ $-\frac{3}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z$; ⁱⁱⁱ $x, y, -1+z$; ^{iv} $-\frac{3}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, -\frac{1}{2}+z$; ^v $-\frac{3}{2}-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}+z$.

[Ru(NO)Br₃(rac-dapH)] und [Ru(NO)I₂(rac-dap)] angegeben. Alle vier Neutralverbindungen sind leicht in DMSO löslich und so solvolysebeständig, dass in den NMR-Spektren stets nur eine Spezies zu sehen ist. In protischen Solventien sind die Produkte bei Raumtemperatur schwerlöslich. Erhitzt man verdünnte wässrige Suspensionen zum Sieden, so gehen die Feststoffe allmählich in Lösung, kristallisieren jedoch nach dem Abkühlen innerhalb weniger Stunden wieder aus. D₂O ist deshalb im Gegensatz zu d₆-DMSO kein geeignetes NMR-Lösemittel für die Rutheniumkomplexe. Da β -Aminoalanin schwerlöslich in d₆-DMSO und leichtlöslich in D₂O ist, wird das ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum des freien Liganden in D₂O mit einer d₆-DMSO-Siedekapillare als externem Standard aufgenommen.

Sowohl rac-dapH als auch die {RuNO}⁶-Komplexe sind asymmetrische Verbindungen (*C*₁), deren ¹³C{¹H}-NMR-Spektren jeweils drei Signale zeigen. Der größte *coordination induced shift* (CIS) tritt bei dem α -Kohlenstoffatom C2 der dreizähnigen Komplexe [Ru(NO)Cl₂(rac-dap)], [Ru(NO)Br₂(rac-dap)] und [Ru(NO)I₂(rac-dap)] auf und beträgt durchschnittlich 14.3 ppm. Die Carboxylat- und β -Kohlenstoffatome in **4**, **5** und **7** besitzen nur CIS-Werte von durchschnittlich 5.2 beziehungsweise 5.7 ppm. Die beiden Bromidoverbindungen [Ru(NO)Br₂(rac-dap)] und [Ru(NO)Br₃(rac-dapH)] zeigen merkliche Unterschiede bezüglich ihrer CIS-Werte. C2 und C3 sind mit $\Delta\delta$ -Werten von 14.46 gegenüber 5.26 ppm und 5.74 gegenüber 3.43 ppm im dreizähnigen Komplex deutlich stärker Richtung Tieffeld verschoben als im zweizähnigen. Im Gegensatz dazu ist das Carboxylat-Kohlenstoffatom in [Ru(NO)Br₂(rac-dap)] mit einem CIS-Wert von 5.23 ppm besser abgeschirmt als in [Ru(NO)Br₃(rac-dapH)] (8.07 ppm). Eine NMR-spektroskopische Differenzierung zwischen zwei- und dreizähnigen β -Aminoalanin(ato)komplexen ist problemlos möglich. Insgesamt deckt der *coordination induced shift* in den Verbindungen **4–7** mit Werten von 3.43–14.46 ppm einen relativ großen Bereich ab (siehe Kapitel 3.2.3, Seite 215).

2 Ergebnisse

Tabelle 2.8: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) des freien Liganden *rac*-2,3-Diaminopropionsäure sowie der Komplexe $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{rac-dap})]$, $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{rac-dap})]$, $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{rac-dapH})]$ und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{rac-dap})]$. Der *coordination induced shift* (CIS) (in ppm) der Kohlenstoffatome wird gemäß $\delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{freier Ligand}}$ berechnet (Nummerierung der Kohlenstoffatome: Abbildung 2.9).

		C1	C2	C3
<i>rac</i> -2,3-Diaminopropionsäure ^a	δ	170.12	49.34	37.83
$[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{rac-dap})]$ ^b	δ	175.05	63.71	43.55
	$\Delta\delta$	4.93	14.37	5.72
$[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{rac-dap})]$ ^c	δ	175.35	63.80	43.57
	$\Delta\delta$	5.23	14.46	5.74
$[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{rac-dapH})]$ ^d	δ	178.19	54.60	41.26
	$\Delta\delta$	8.07	5.26	3.43
$[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{rac-dap})]$ ^e	δ	175.65	63.46	43.46
	$\Delta\delta$	5.53	14.12	5.63

^a vorliegend als *rac*-2,3-Diaminopropionsäuremonohydrogennitrat, D₂O, d₆-DMSO-Siedekapillare als externer Standard, 100.53 MHz, 23 °C; ^b d₆-DMSO, 100.63 MHz, 25 °C; ^c d₆-DMSO, 100.53 MHz, 24 °C; ^d d₆-DMSO, 100.53 MHz, 24 °C; ^e d₆-DMSO, 67.93 MHz, 26 °C.

2.1.3 $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe mit L-Methionin

Setzt man die Nitrosylruthenium-Verbindungen K₂[Ru(NO)Br₅] und K₂[Ru(NO)I₅] in wässrigem Milieu (pH = 5–6) im 1:1-Verhältnis mit L-Methionin (L-metH) um, so bilden sich nach Reaktionszeiten von 1–2 Stunden bei 100 °C die $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{L-met})]$ (**8**) und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{L-met})]$ (**9**). Beide Produkte werden isoliert, indem man das Lösemittel jeweils komplett entfernt und den verbleibenden Rückstand wiederholt mit geringen Mengen Wasser aufnimmt und zentrifugiert. Nach dem Trocknen im Vakuum fallen **8** und **9** in 63%iger und 85%iger Ausbeute als orangefarbene beziehungsweise braunes Pulver an. Kristalle von **8** (Abbildung 2.17) erhält man nach mehreren Wochen aus einer verdünnten wässrigen Lösung des Pulvers durch langsames Verdunsten des Lösemittels bei Raumtemperatur. Die Chloridoverbindung $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{L-met})]$ ist bereits literaturbekannt^[84] und strukturell aufgeklärt (Kristallstrukturanalyse, IR-Spektroskopie und Elementaranalyse). Da für einen umfassenden Vergleich mit **8** und **9** auch die NMR- und UV/Vis-spektroskopischen Daten von Bedeutung sind, wird der orangefarbene Komplex $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{L-met})]$ in 28%iger Ausbeute nach Literaturvorschrift synthetisiert und vollständig charakterisiert.

In Abbildung 2.16 sind die Strukturformeln der drei L-Methioninatokomplexe mit ihren ¹H-NMR-spektroskopisch quantifizierten *anti/syn*-Diastereomerenverhältnissen dargestellt. Die Aminosäure L-Methionin koordiniert jeweils über alle drei funktionellen Gruppen an das Rutheniumzentrum, wobei die Methylgruppe der (CH₂)₂SCH₃-Seitenkette in Bezug auf NO *anti* oder *syn* orientiert sein kann. Ist der räumliche Anspruch der äquatorialen Halogenidoliganden wie in $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{L-met})]$ relativ gering, dann überwiegt sowohl im Kristall (78/22) als auch in Lösung (70/30) die *anti*-Form. Mit der Substitution von Cl gegen Br und Iod steigt jedoch der Platzbedarf in der Ebene (Cl < Br < I) und das

2 Ergebnisse

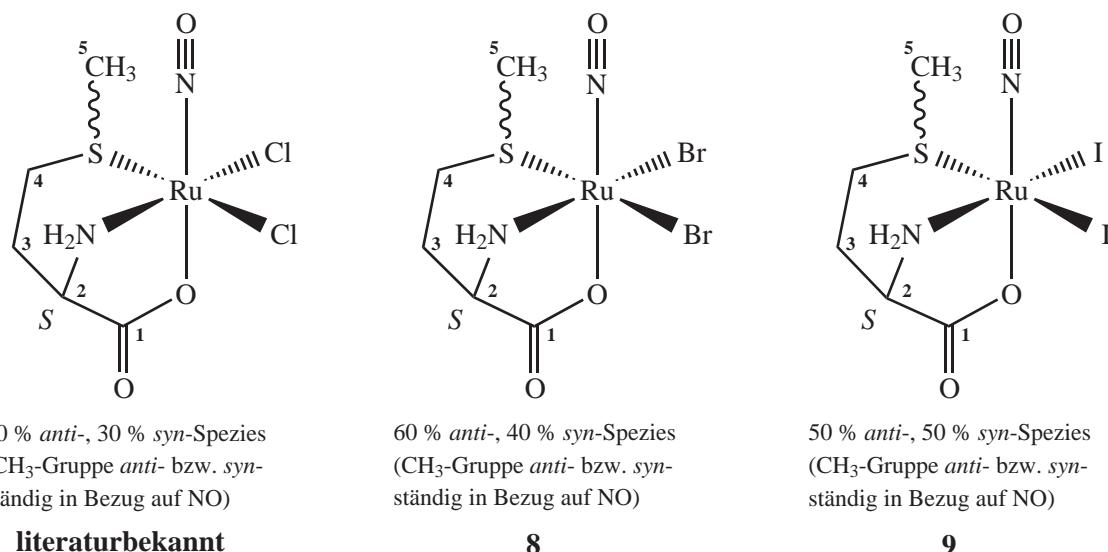


Abbildung 2.16: Strukturformeln von [Ru(NO)Cl₂(L-met)],^[84] [Ru(NO)Br₂(L-met)] (**8**) und [Ru(NO)I₂(L-met)] (**9**). Die Ziffern geben die verwendete Nummerierung der Kohlenstoffatome des Liganden an. Die angegebenen *anti*/*syn*-Diastereomerenverhältnisse beziehen sich auf ¹H-NMR-spektroskopische Daten.

syn-Diastereomer wird zunehmend konkurrenzfähig, was zu *anti*/*syn*-Diastereomerenverhältnissen von 60/40 (**8**) beziehungsweise 50/50 (**9**) in Lösung führt. In Kristallen von **8** überwiegt, im Gegensatz zur Lösung, mit 60 % bereits die *syn*-Form.

Komplex **8** kristallisiert wie [Ru(NO)Cl₂(L-met)]^[84] solvensfrei in der orthorhombischen Raumgruppe *P2₁2₁2₁* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält in beiden Fällen ein Komplexmolekül [Ru(NO)X₂(L-met)] (X = Cl, Br). Bei der Strukturlösung von **8** werden die Lagen der an Kohlenstoff und Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome berechnet und die Temperaturfaktoren auf ein gemeinsames *U*_{iso} verfeinert.

L-Methionin koordiniert als einfach deprotonierter, dreizähniger Ligand (L-met) in beiden Komplexen über die Carboxylat-, Amino- und Thiofunktion facial an das {RuNO}⁶-Fragment. Die molekulare Achse der verzerrt oktaedrischen Komplexe wird durch die Nitrosylfunktion (NO) und das Sauerstoffatom der *trans* zu NO koordinierenden Carboxylatgruppe (O_{ax}) definiert, während die äquatoriale Ebene von zwei *cis*-Halogenidliganden (Cl/Br_{äq}), einem Stickstoff- (N_{äq}) und einem Schwefelatom (S1a/S1b_{äq}) aufgespannt wird. Die O_{ax}–Ru–NO- und Ru–N–O-Winkel der Oktaederachsen weichen mit 178.9(2) und 179.2(5)[°] ([Ru(NO)Cl₂(L-met)]) beziehungsweise 179.23(19) und 176.6(4)[°] (**8**) kaum von der Linearität ab. Die Ligandatome der äquatorialen Ebene (L_{äq}) bilden – mit Ausnahme von S1a_{äq} – zu dem {RuNO}⁶-Fragment L_{äq}–Ru–NO-Winkel > 90[°] aus ([Ru(NO)Cl₂(L-met)]: 91.6(2)–107.7(2)[°], **8**: 90.56(15)–104.12(16)[°]) und sind damit von der Nitrosylgruppe weggeneigt. Die S1a_{äq}–Ru–NO-Winkel liegen bei 87.6(2) ([Ru(NO)Cl₂(L-met)]) beziehungsweise 82.32(16)[°] (**8**), was bedeutet, dass die S1a-Atome der NO-Funktion zugewandt sind. In der Struktur von **8** kommt es durch die Koordination des L-Methioninatliganden zur Ausbildung eines Chelatsechs- und eines Chelatfünfrings.

Das *anti*/*syn*-Diastereomerenverhältnis in der Kristallstruktur von [Ru(NO)Cl₂(met)] liegt mit 78/22 weit auf der Seite des *anti*-Isomers. Diese Tatsache spiegelt sich auch deutlich in den ¹H-NMR-

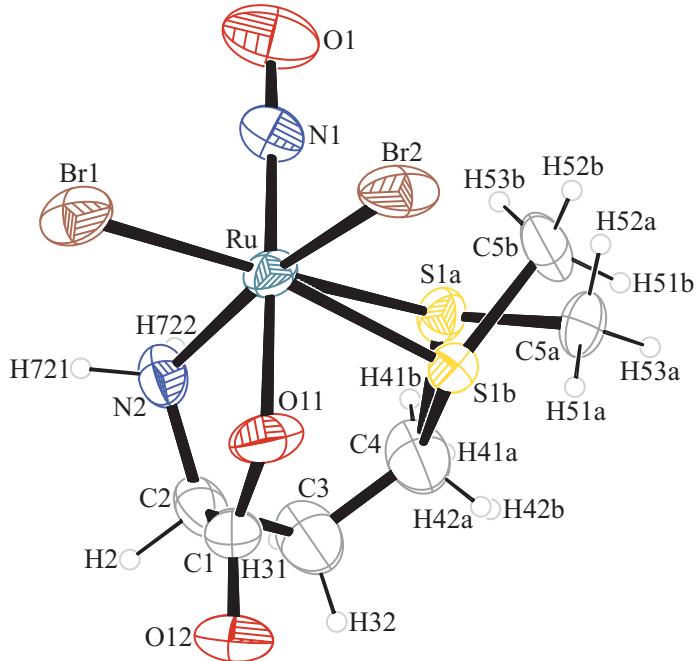


Abbildung 2.17: ORTEP-Darstellung des Komplexmoleküls $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{L-met})]$ in Kristallen von **8** (*anti/syn* = 40/60). Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (Å) und Winkel (°): Ru–Br1 2.5114(6), Ru–Br2 2.4990(6), Ru–S1a 2.466(3), Ru–S1b 2.3417(16), Ru–O11 2.013(4), Ru–N1 1.711(4), Ru–N2 2.103(4), N1–O1 1.152(6); Br1–Ru–Br2 90.92(2), Br1–Ru–S1b 164.76(5), Br1–Ru–O11 89.00(11), Br1–Ru–N1 90.56(15), Br1–Ru–N2 88.60(11), Br1–Ru–S1a 169.57(8), Br2–Ru–S1b 84.77(5), Br2–Ru–O11 89.29(12), Br2–Ru–N1 91.35(13), Br2–Ru–N2 168.24(12), Br2–Ru–S1a 96.83(7), S1b–Ru–O11 76.36(12), S1b–Ru–N1 104.12(16), S1b–Ru–N2 92.66(12), O11–Ru–N1 179.23(19), O11–Ru–N2 78.95(17), O11–Ru–S1a 98.03(14), N1–Ru–N2 100.41(17), N1–Ru–S1a 82.32(16), N2–Ru–S1a 85.22(13), Ru–N1–O1 176.6(4). Torsionswinkel (°): O11–C1–C2–N2 –25.0(6). Faltungsparameter:^[76–79] Ru–O11–C1–C2–N2: $Q_2 = 0.385(4)$ Å, $\phi_2 = 146.7(7)$ ° (${}^{\text{N}2}\text{E}$); Ru–N2–C2–C3–C4–S1a: $Q = 0.779(4)$ Å, $\theta = 138.0(4)$ °, $\phi = 221.9(6)$ ° (${}^{\text{N}2}\text{H}_{\text{Ru}}$); Ru–N2–C2–C3–C4–S1b: $Q = 0.810(5)$ Å, $\theta = 101.0(4)$ °, $\phi = 263.3(4)$ ° (${}^{\text{N}2}\text{T}_{\text{S1b}}$).

spektroskopischen Daten der Verbindung wider, die ein *anti/syn*-Verhältnis von 70/30 ergeben. In der Kristallstruktur von **8** findet man hingegen ein *anti/syn*-Diastereomerenverhältnis von 40/60 und damit eine schwache Präferenz des *syn*-Isomers. Die $^1\text{H-NMR}$ -spektroskopischen Daten des Komplexes zeigen jedoch, dass in Lösung (d_6 -DMSO) das *anti*-Isomer (60 %) gegenüber dem *syn*-Isomer (40 %) bevorzugt ist. Zu **9** liegen keine kristallstrukturanalytischen Daten vor. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum der Verbindung zeigt aber, dass in Lösung (d_6 -DMSO) beide Diastereomere zu gleichen Anteilen vertreten sind. DFT-Berechnungen zu den Komplexmolekülen $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{L-met})]$, $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{L-met})]$ und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{L-met})]$ in der Gasphase ergeben, dass das *anti*-Isomer in allen drei Fällen energetisch günstiger liegt als das *syn*-Isomer.

Die Ru–NO- und N–O-Bindungen in $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{L-met})]$ (1.722(5) und 1.152(6) Å) und **8** liegen in einem für $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe typischen Bereich. Die Ru–O_{ax}- und Ru–N_{äq}-Abstände sind in $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{L-met})]$ (1.999(4) und 2.079(4) Å) kleiner als in **8**, da Cl[–] ein schlechterer π -Donor als Br[–] ist und weder COO[–] noch NH₂ signifikante π -Akzeptoreigenschaften besitzen. Der Nitrosylligand ist jedoch ein starker π -Akzeptor, was dazu führt, dass die Ru–NO-Bindung in $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{L-met})]$ länger ist als in **8**. Die N–O-Bindungslänge liegt in beiden Komplexen bei 1.152(6) Å. Der

2 Ergebnisse

Tabelle 2.9: Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) der klassischen ($\text{N}-\text{H}\cdots\text{A}$) und nichtklassischen ($\text{C}-\text{H}\cdots\text{A}$) Wasserstoffbrückenbindungen in **8** (D: Donor, A: Akzeptor). Abstände (\AA) der kurzen Nichtwasserstoffkontakte (V: Kontaktatom 1, W: Kontaktatom 2). Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage. Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 \AA unterschreitet.

D	H	A	D \cdots A	D-H	H \cdots A	D-H \cdots A
N2	H721	O12 ⁱ	2.862(6)	0.92	2.03	149
N2	H722	Br2 ⁱⁱ	3.442(4)	0.92	2.85	124
C5b	H51b	O12 ^{iv}	3.230(12)	0.98	2.60	122
C5a	H53a	O1 ⁱⁱⁱ	3.422(14)	0.98	2.52	152
V	W	V \cdots W				
Br1	S1a ^v	3.417(3)				

Symmetrieschlüssel: ⁱ $\frac{1}{2}+x, \frac{3}{2}-y, 2-z$; ⁱⁱ $2-x, \frac{1}{2}+y, \frac{3}{2}-z$; ⁱⁱⁱ $-1+x, y, z$; ^{iv} $1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{3}{2}-z$; ^v $2-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{3}{2}-z$.

Ru-S1a-Abstand ist im Chloridokomplex mit 2.394(2) \AA deutlich kürzer als in **8**, während der Ru-S1b-Abstand mit 2.364(5) \AA länger als in der Bromidoverbindung ist. In beiden Fällen übt das koordinierende Schwefelatom einen *trans*-Einfluss auf Cl1/Br1 aus, was verglichen mit dem Ru-Cl2/Br2-Abstand (2.360(2)/2.4990(6) \AA) zu einer merklichen Verlängerung der Ru-Cl1- (2.380(2) \AA) beziehungsweise Ru-Br1-Bindung (2.5114(6) \AA) führt. Grund dafür ist die π -Donorstärke von S_{aq}, die zwischen Cl⁻ und Br⁻ einzuordnen ist. Vergleicht man die Ru-O_{Carboxylat}- und Ru-NH₂-Bindungslängen in [Ru(NO)Cl₂(L-met)] und **8** mit den entsprechenden Werten des – laut CSD-Datenbank (Version 5.29, November 2007) – bislang einzigen kristallstrukturanalytisch aufgeklärten, dreizähnigen und NO-freien Ruthenium-L-Methioninato-Komplexes, so ergibt sich folgendes Bild: Die Ru^{II}-Verbindung [RuCl(D,L-met)(nbd)]^[85] (nbd = Norbornadien), in der deprotoniertes D,L-Methionin als dreizähniger, facialer Ligand an das Rutheniumzentrum koordiniert (Carboxylatgruppe *trans* zu Cl), besitzt deutlich längere Ru-NH₂- (2.126(3)–2.143(3) \AA) und Ru-O_{Carboxylat}-Bindungen (2.096(3)–2.108(3) \AA) als [Ru(NO)Cl₂(L-met)] und **8**. Ein Vergleich der Ru-S-Bindungslängen ist nicht sinnvoll, da in [RuCl(D,L-met)(nbd)] keine *anti/syn*-Isomerie auftritt. Die vergleichsweise kurzen Bindungen in [Ru(NO)X₂(L-met)] (X = Cl, Br) deuten darauf hin, dass die Rückbindung ausgehend vom Ru^{II}-Zentralmetall (spektroskopische Oxidationsstufe) in die π^* -Orbitale des linear gebundenen NO⁺-Liganden relativ stark ausgeprägt ist.

In Tabelle 2.9 sind die klassischen ($\text{N}-\text{H}\cdots\text{A}$) und nichtklassischen ($\text{C}-\text{H}\cdots\text{A}$) Wasserstoffbrückenbindungen und die kurzen, intermolekularen Nichtwasserstoffkontakte (V \cdots W), die in Kristallen von **8** auftreten, mit den zugehörigen Symmetrieanweisungen aufgeführt.

In Abbildung 2.18 sind die intermolekularen Wechselwirkungen des *anti*- (40 %, oben) und *syn*-Diastereomers (60 %, unten) getrennt voneinander dargestellt. Die [Ru(NO)Br₂(L-met)]-Komplexmoleküle sind parallel zur *ab*-Ebene in Schichten mit [...]ABABAB...]-Schichtfolge angeordnet. Die Struktur des *anti*-Diastereomers weist einen kurzen, intermolekularen Nichtwasserstoffkontakt zwischen dem Schwefelatom des L-Methionins und einem Bromidoliganden auf. Dieser

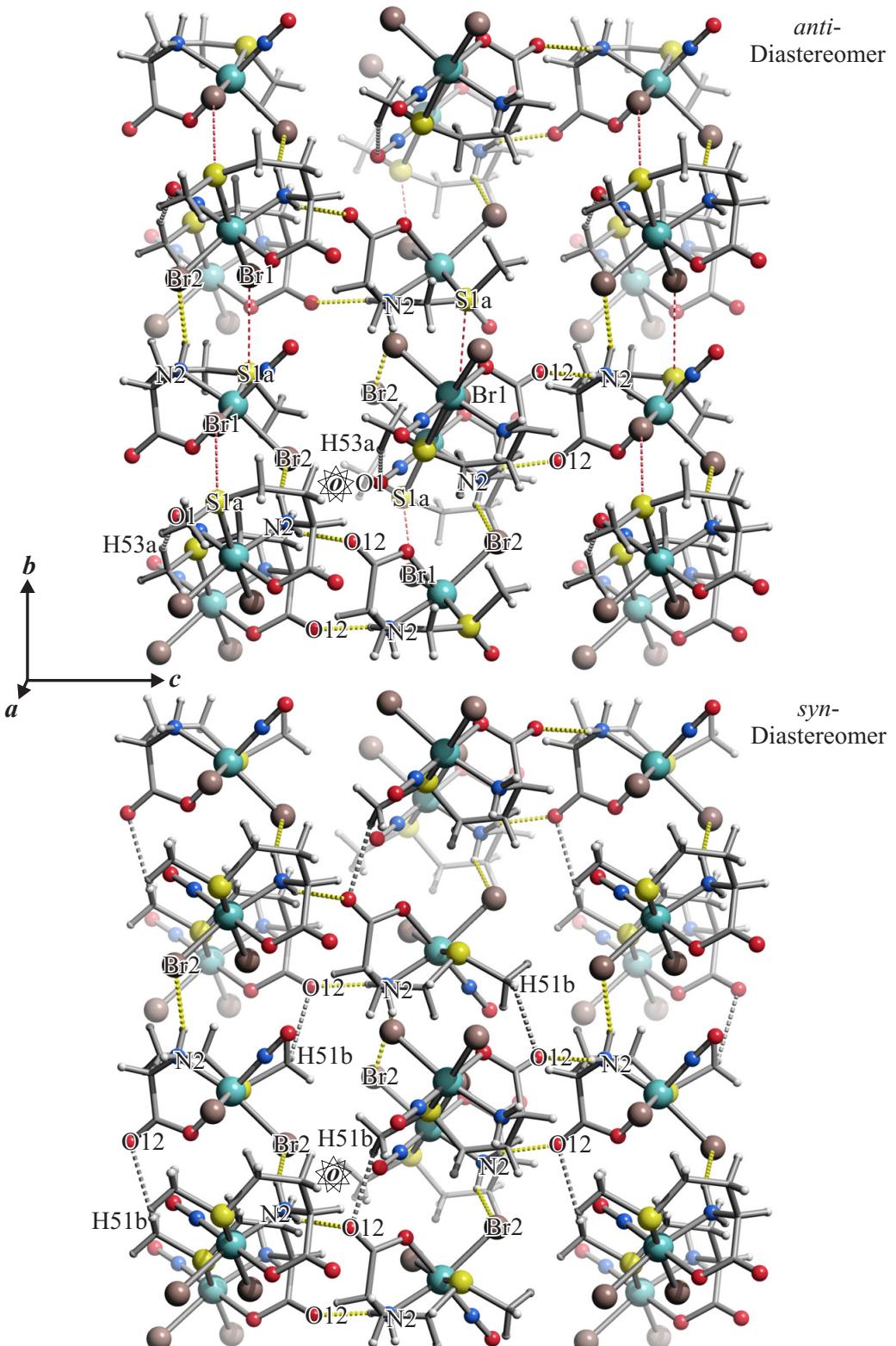


Abbildung 2.18: SCHAKAL-Darstellung der klassischen (dick gestrichelt, gelb) und nichtklassischen (dick gestrichelt, grau) Wasserstoffbrückenbindungen sowie der kurzen intermolekularen Nichtwasserstoffkontakte (dünn gestrichelt, rot) in **8** mit Blick ungefähr entlang [100] ($-0.5 < x < 1.0$, $-0.5 < y < 1.5$, $-0.5 < z < 1.0$). Anti- und syn-Diastereomer sind getrennt dargestellt. Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 Å unterschreitet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Brom (rosa-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Schwefel (gelb, groß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

2 Ergebnisse

Kontakt verläuft innerhalb der einzelnen Schichten kettenförmig entlang [010]. Jede Schicht wird in [010]-Richtung durch starke N2–H722···Br2- und in [100]-Richtung durch schwächere nichtklassische C5–H53a···O1-Wasserstoffbrücken zusammengehalten, so dass eine zweidimensionale Verknüpfung erfolgt. Zwischen den einzelnen Schichten findet man klassische N2–H721···O12-Wasserstoffbrücken, die ein dreidimensionales Netzwerk aufbauen. Die Struktur des *syn*-Diastereomers weist keine kurzen Nichtwasserstoffkontakte auf. In jeder A/B-Schicht verlaufen dort entlang der *b*-Achse N2–H722···Br2- und C5–H51b···O12-Wasserstoffbrücken in Form eindimensionalen Stränge. Der Zusammenhalt zwischen den Schichten wird wie im *anti*-Isomer durch N2–H721···O12-Wasserstoffbrückenbindungen bewirkt. Im *anti*- und *syn*-Diastereomer ist jeder N–H-Donor Teil des gleichen klassischen und dreidimensionalen Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerks, in dem unter anderem ein zirkuläres Muster auftritt, dessen graphensatztheoretische Beschreibung^[82,83] mit dem Deskriptor R₆⁶(25) (binärer Graphensatz: Ru–N2–H721···O12–C1–C2–N2–H722···Br2–Ru–N2–H722···Br2–Ru–O11–C1–O12···H721–N2–H722···Br2–Ru–N2–H722···Br2–Ru) gelingt.

In Tabelle 2.10 sind die ¹³C{¹H}-NMR-chemischen Verschiebungen des freien Liganden L-Methionin sowie der Komplexe [Ru(NO)Cl₂(L-met)], [Ru(NO)Br₂(L-met)] und [Ru(NO)I₂(L-met)] angegeben. Auf der Grundlage des bekannten *anti/syn*-Besetzungsverhältnisses (78/22) in der Kristallstruktur von [Ru(NO)Cl₂(L-met)]^[84] und unter der Annahme, dass das 70/30-Diastereomerenverhältnis des zugehörigen ¹H-NMR-Spektrums damit korreliert, ist die NMR-spektroskopische Differenzierung zwischen *anti*- und *syn*-Diastereomer bei [Ru(NO)Cl₂(L-met)] möglich. Die Signalsätze von [Ru(NO)Br₂(L-met)]

Tabelle 2.10: ¹³C{¹H}-NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) des freien Liganden L-Methionin sowie der Komplexe [Ru(NO)Cl₂(L-met)],^[84] [Ru(NO)Br₂(L-met)] und [Ru(NO)I₂(L-met)]. Der *coordination induced shift* (CIS) (in ppm) der Kohlenstoffatome wird gemäß $\delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{freier Ligand}}$ ($\Delta\delta$) berechnet (Nummerierung der Kohlenstoffatome: Abbildung 2.16).

		C1	C2	C3	C4	C5
L-Methionin ^a	δ	173.20	52.93	28.71	27.86	12.97
<i>anti</i> -[Ru(NO)Cl ₂ (L-met)] ^b	δ	178.43	55.33	25.70	31.95	19.65
	$\Delta\delta$	5.23	2.40	-3.01	4.09	6.68
<i>syn</i> -[Ru(NO)Cl ₂ (L-met)] ^b	δ	178.25	55.58	24.39	30.94	19.60
	$\Delta\delta$	5.05	2.65	-4.32	3.08	6.63
<i>anti</i> -[Ru(NO)Br ₂ (L-met)] ^c	δ	179.38	54.08	24.89	30.80	19.92
	$\Delta\delta$	6.18	1.15	-3.82	2.94	6.95
<i>syn</i> -[Ru(NO)Br ₂ (L-met)] ^c	δ	178.99	54.61	24.24	30.87	20.24
	$\Delta\delta$	5.79	1.68	-4.47	3.01	7.27
<i>anti</i> -[Ru(NO)I ₂ (L-met)] ^d	δ	181.16	52.24	23.73	29.21	19.94
	$\Delta\delta$	7.96	-0.69	-4.98	1.35	6.97
<i>syn</i> -[Ru(NO)I ₂ (L-met)] ^d	δ	180.46	53.14	24.11	30.79	21.12
	$\Delta\delta$	7.26	0.21	-4.60	2.93	8.15

^a D₂O, d₆-DMSO-Siedekapillare als externer Standard, 125.77 MHz, 27 °C; ^b d₆-DMSO, 100.53 MHz, 24 °C; ^c d₆-DMSO, 125.77 MHz, 26 °C; ^d d₆-DMSO, 125.77 MHz, 26 °C.

2 Ergebnisse

(60/40) und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{L-met})]$ (50/50) können dann mit Hilfe von 2D-NMR-Messungen und Vergleich von Kopplungsmustern und -konstanten zugeordnet werden.

Die Verbindungen $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{L-met})]$, **8** und **9** gehören, wie auch das freie L-Methionin, der Symmetriegruppe C_1 an und ergeben jeweils Sätze von fünf $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signalen pro Diastereomer. Während die neutralen Komplexmoleküle in DMSO leicht- und in Wasser schwerlöslich sind, verhält es sich mit L-Methionin genau umgekehrt. Für die Aufnahme der NMR-Spektren löst man deshalb L-metH in D_2O und gibt als externen Standard eine d_6 -DMSO-Siedekapillare zu. Die $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2(\text{L-met})]$ -Produkte ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) werden direkt in d_6 -DMSO gelöst. Die Spektren zeigen keine Anzeichen von Solvolyse.

Man sieht, dass die *anti*- und *syn*-Diastereomere einer Verbindung sehr ähnliche chemische Verschiebungen besitzen. Die größten CIS-Werte treten bei den Methyl- (6.63–8.15 ppm) und Carboxylat-Kohlenstoffatomen (5.05–7.96 ppm) auf. Die $\Delta\delta$ -Werte von C1 und C5 nehmen dabei vom Chlorido- über den Bromido- hin zum Iodidokomplex zu. Mittlere CIS-Werte erhält man für C4 und C2, wobei $\Delta\delta$ von $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{L-met})]$ über $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{L-met})]$ nach $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{L-met})]$ abnimmt. C3 ist als einziges Kohlenstoffatom keinem der drei koordinierenden Atome direkt benachbart und besitzt ausschließlich negative CIS-Werte. Mit abnehmender Elektronegativität der *cis*-Halogenidoliganden nimmt die Hochfeldverschiebung von C3 zu.

2.1.4 $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe mit Kojisäure

Kojisäure ist ein Pilzmetabolit, der in Sojasoße und japanischem Wein vorkommt. Sie wird in großem Umfang als Lebensmittelzusatzstoff eingesetzt, um enzymatische Bräunung zu verhindern und ist außerdem als hautentpigmentierendes Mittel in kosmetischen Produkten enthalten.^[86] Setzt man die Nitrosylruthenium-Verbindungen $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$, $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_5]$ und $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_5]$ mit 5-Hydroxy-2-(hydroxymethyl)-4-pyron (Kojisäure, kojH) und gegebenenfalls Cäsiumnitrat um, bilden sich die $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{koj})]$ (**10**), $\text{Cs}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{koj})]$ (**11**), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{koj})]$ (**12**) und $\text{Cs}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_3(\text{koj})] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**13**) (Abbildung 2.19).

Der Kojatokomplex $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{koj})]$ entsteht innerhalb eines Zeitraums von einer Stunde, wenn man äquimolare Mengen von Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat und Kojisäure in wässrigem Milieu ($\text{pH} = 5$) bei 100°C miteinander reagieren lässt. Das Produkt kann isoliert werden, indem man das Lösemittel komplett entfernt, den Rückstand mit wenig Wasser aufnimmt und die konzentrierte Lösung in ein offenes Kristallisierungsgefäß filtriert. Langsames Verdunsten des Lösemittels bei Raumtemperatur ergibt nach drei bis vier Wochen rot-braune Kristalle von **10** (Abbildung 2.20).

Zur Darstellung von $\text{Cs}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{koj})]$ (**11**) werden Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat und Kojisäure im 1:1-Verhältnis in Wasser gelöst ($\text{pH} = 5$) und 90 Minuten bei 100°C gerührt, wobei der kontinuierlich sinkende pH-Wert nach 60 Minuten erneut auf fünf eingestellt wird, um die Ausbeute zu erhöhen. Nach Ablauf der Reaktionszeit gibt man eine äquimolare Menge Cäsiumnitrat zu und entfernt das Lösemittel. Durch wiederholtes Aufnehmen des Rückstands mit wenig Wasser und anschließende Zentrifugation fällt das Produkt als amorpher, orange-brauner Feststoff (**11**) an. Das Komplexanion $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{koj})]^-$ kann in Form des Kaliumsalzes $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{koj})]$ (**12**) kristallin erhalten werden, wenn man $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_5]$ und Kojisäure analog der Darstellung von **10** miteinander umsetzt. Nach

2 Ergebnisse

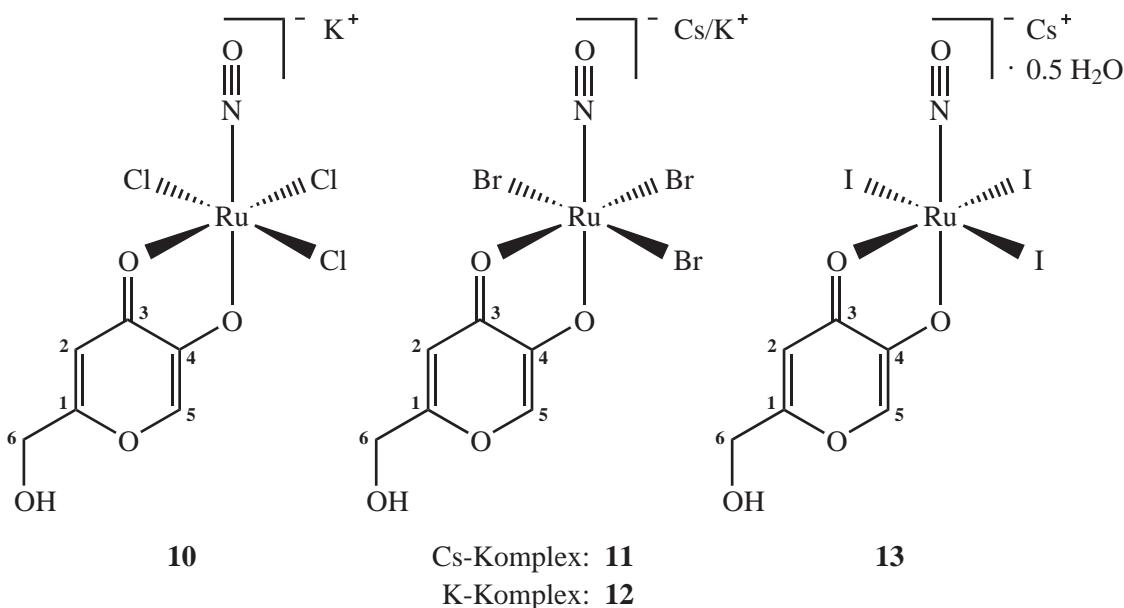


Abbildung 2.19: Strukturformeln von $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{koj})]$ (**10**), $\text{Cs}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{koj})]$ (**11**), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{koj})]$ (**12**) und $\text{Cs}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_3(\text{koj})] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (**13**). Die Ziffern geben die verwendete Nummerierung der Kohlenstoffatome des Liganden an.

einem Monat fallen aus einer konzentrierten Lösung des Produkts in Wasser wenige rot-braune Kristalle von **12** aus (Abbildung 2.21). Allerdings kann aufgrund der geringen Ausbeute mit Ausnahme der Röntgenstrukturanalyse keine Charakterisierung von **12** vorgenommen werden.

Die Synthese von $\text{Cs}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_3(\text{koj})] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ (**13**) erfolgt ausgehend von äquimolaren Mengen Dikaliumpentaiodidonitrosylruthenat und Kojisäure durch Ligandenaustausch in wässrigem Milieu bei 100°C . Nach einstündiger Reaktionszeit wird ein Äquivalent Cäsiumnitrat zugesetzt und das Lösemittel entfernt. Der Rückstand wird mehrfach in Wasser suspendiert und zentrifugiert. Aus den vereinigten Zentrifugaten kristallisieren nach drei bis vier Wochen durch langsames Verdunsten des Lösemittels bei Raumtemperatur braune Kristalle von **13** aus (Abbildung 2.22).

10, **12** und **13** kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält jeweils eine Komplexeinheit $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{koj})]$, $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{koj})]$ und $\text{Cs}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_3(\text{koj})]$. Im Fall von **13** ist außerdem ein halbes Kristallwassermolekül vorhanden. Bei der Strukturlösung werden die Lagen der an Kohlenstoff und Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome berechnet und die Temperaturfaktoren auf ein gemeinsames U_{iso} verfeinert. Das Wasserstoffatom des halben Kristallwassermoleküls von **13** wird nicht berücksichtigt und das entsprechende Sauerstoffatom isotrop verfeinert.

Die anionischen Komplexe $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_3(\text{koj})]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) besitzen einen verzerrt oktaedrischen Strukturaufbau, in dem die molekulare Achse jeweils durch den Nitrosylliganden (NO) und die deprotonierte Hydroxygruppe der Kojisäure (O_{ax}) festgelegt ist. Die äquatoriale Ebene enthält drei Halogenido- ($\text{Cl}/\text{Br}/\text{I}_{eq}$) und einen Sauerstoffliganden (O_{eq}). Es können ausschließlich Komplexe mit äquatorialer Ketogruppe und axialer, deprotonierter Hydroxyfunktion isoliert werden. $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der Reaktionsmischungen zeigen aber, dass vor der Aufarbeitung mindestens eine weitere zweizähnig koor-

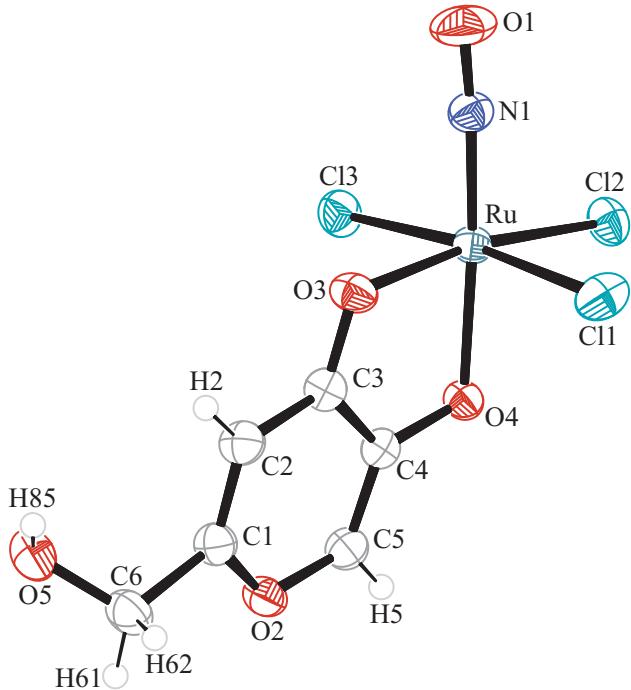


Abbildung 2.20: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{koj})]^-$ in Kristallen von **10**. Die Schwingungssellipode entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): Ru–Cl1 2.3770(9), Ru–Cl2 2.3500(8), Ru–Cl3 2.3635(9), Ru–O3 2.060(2), Ru–O4 2.017(2), Ru–N1 1.732(3), N1–O1 1.145(4); Cl1–Ru–Cl2 90.45(3), Cl1–Ru–Cl3 173.70(3), Cl1–Ru–O3 88.83(6), Cl1–Ru–O4 87.87(6), Cl1–Ru–N1 93.69(10), Cl2–Ru–Cl3 90.57(3), Cl2–Ru–O3 169.99(6), Cl2–Ru–O4 88.43(6), Cl2–Ru–N1 95.37(10), Cl3–Ru–O3 89.08(6), Cl3–Ru–O4 85.95(6), Cl3–Ru–N1 92.40(10), O3–Ru–O4 81.56(8), O3–Ru–N1 94.64(12), O4–Ru–N1 175.87(12), Ru–N1–O1 175.8(3). Torsionswinkel ($^\circ$): O3–C3–C4–O4 3.8(4). Faltungsparameter: ^[76,77] Ru–O3–C3–C4–O4: $Q_2 = 0.099(2)$ \AA , $\phi_2 = 344.5(17)^\circ$ (${}^{\text{Ru}}T_{\text{O}4}$).

dinierte Spezies in Lösung vorhanden ist. Die O_{ax} –Ru–NO- und Ru–N–O-Winkel der Oktaederachsen sind mit Werten zwischen 175.8(3) und 179.2(4) $^\circ$ näherungsweise linear. Die äquatorialen Liganden ($\text{L}_{\text{äq}}$) bilden mit den $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragmenten $\text{L}_{\text{äq}}$ –Ru–NO-Winkel $> 90^\circ$ aus (**10**: 92.40(10)–95.37(10) $^\circ$, **12**: 91.95(10)–95.04(12) $^\circ$, **13**: 91.19(14)–98.09(16) $^\circ$) und sind damit von der Nitrosylfunktion weggeneigt. In den Kristallstrukturen von **10**, **12** und **13** fungiert die Kojisäure als zweizähniger Ligand, der unter Ausbildung eines Chelatfünfrings an die $\{\text{RuNO}\}^6$ -Zentren bindet.

Die Ru–NO- und N–O-Bindungen liegen in einem Bereich von 1.723(3)–1.732(3) respektive 1.145(4)–1.152(4) \AA und nehmen damit Werte an, die für $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe typisch sind. Die Bindungslängen der deprotonierten Pyronliganden in $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_3(\text{koj})]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ähneln denen des freien 5-Hydroxy-2-(hydroxymethyl)-4-pyrons,^[87] was darauf schließen lässt, dass die Koordination kaum Delokalisierung bewirkt. Der C3–O3-Abstand der Ketogruppe (1.280(4), 1.279(4), 1.288(5) \AA) ist in allen drei Komplexen deutlich kürzer als die C–O $^-$ -Bindung von C4 zu O4 (1.334(4), 1.339(4), 1.333(5) \AA), was deutlich macht, dass die Ladung der deprotonierten Hydroxyfunktion zumindest teilweise lokalisiert ist. Die Ru–O $_{\text{ax}}$ - und Ru–O $_{\text{äq}}$ -Abstände nehmen von **10** über **12** nach **13** zu und folgen damit dem Gang der Halogenid- π -Donorstärke ($\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$). Aufgrund des *trans*-Einflusses der Ketogruppe (π -Akzeptor), ist der Ru–X2-Abstand in allen drei Komplexen gegenüber den Ru–X1/3-Bindungen deutlich verkürzt. Der Ru–NO-Abstand ist in **12** erwartungsgemäß kleiner als in **10**, nimmt

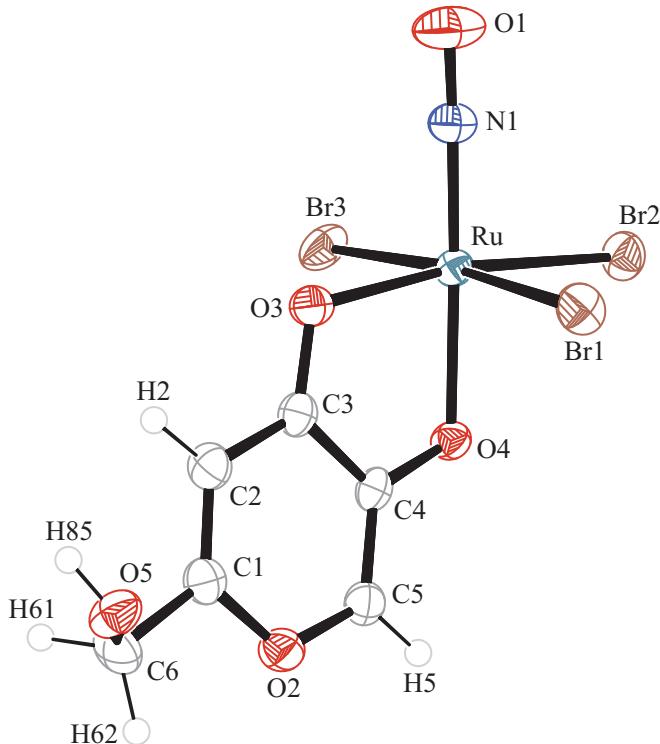


Abbildung 2.21: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{koj})]^-$ in Kristallen von **12**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): Ru–Br1 2.5072(5), Ru–Br2 2.4837(4), Ru–Br3 2.5192(5), Ru–O3 2.068(2), Ru–O4 2.033(2), Ru–N1 1.723(3), N1–O1 1.152(4); Br1–Ru–Br2 90.97(2), Br1–Ru–Br3 174.45(2), Br1–Ru–O3 89.61(7), Br1–Ru–O4 85.99(6), Br1–Ru–N1 91.95(10), Br2–Ru–Br3 89.86(1), Br2–Ru–O3 170.55(7), Br2–Ru–O4 89.24(6), Br2–Ru–N1 94.37(10), Br3–Ru–O3 88.68(7), Br3–Ru–O4 88.53(6), Br3–Ru–N1 93.47(10), O3–Ru–O4 81.39(9), O3–Ru–N1 95.04(12), O4–Ru–N1 175.87(12), Ru–N1–O1 176.1(3). Torsionswinkel ($^\circ$): O3–C3–C4–O4 –5.0(5). Faltungsparameter:^[76, 77] Ru–O3–C3–C4–O4: $Q_2 = 0.114(2)$ \AA , $\phi_2 = 162.2(16)^\circ$ (${}^{\text{O}}\text{4}T_{\text{Ru}}$).

jedoch in **13** wieder zu. Die N–O-Bindungen folgen dem gleichen Gang. Die CSD-Datenbank (Version 5.29, November 2007) enthält zum gegenwärtigen Zeitpunkt keine Einträge über andere Ruthenium-Kojato-Verbindungen. Deshalb ist ein Vergleich der Ru–O_{ax}- und Ru–O_{aq}-Bindungslängen in **10**, **12** und **13** mit bekannten Kristallstrukturdaten nicht möglich.

Die kurzen Nichtwasserstoffkontakte (V···W) der Kalium- und Cäsium-Koordinationssphären sowie die klassischen (O–H···A) und nichtklassischen (C–H···A)^[81] Wasserstoffbrückenbindungen in **10**, **12** und **13** sind mit den zugehörigen Symmetrieanweisungen in den Tabellen 2.11, 2.12 und 2.13 aufgeführt. In keiner der drei Strukturen geht der aromatische Sechsring der Kojisäure signifikante π – π - oder C–H··· π -Wechselwirkungen ein.

Abbildung 2.23 zeigt einen Ausschnitt der Kristallstruktur von **10** mit Blick ungefähr entlang der $[\bar{1}00]$ -Richtung. Eingezeichnet sind die klassischen (gestrichelt, gelb) und nichtklassischen (gestrichelt, grau) Wasserstoffbrückenbindungen. Die Komplexanionen $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{koj})]^-$ sind parallel zur *ab*-Ebene als Doppelschichten mit $[\cdots \text{AAA}\cdots]$ -Schichtfolge angeordnet. Innerhalb jeder Doppelschicht A verknüpfen klassische O5–H85···C11-Wasserstoffbrückenbindungen je zwei $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{koj})]^-$ -Einheiten zu isolierten Dimeren, die in $[100]$ -Richtung gestapelt sind. Die graphensatztheoretische

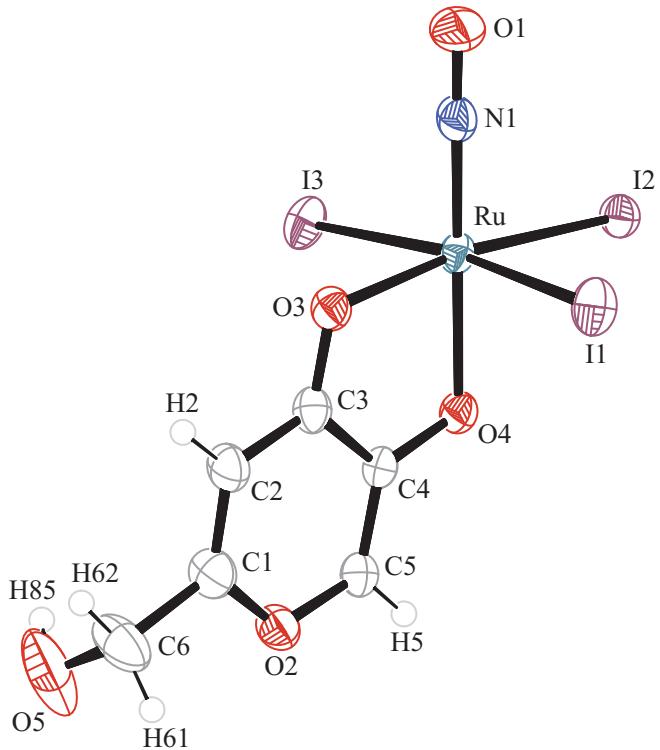


Abbildung 2.22: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_3(\text{koj})]^-$ in Kristallen von **13**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): Ru–I1 2.7042(5), Ru–I2 2.6729(4), Ru–I3 2.7179(5), Ru–O3 2.084(3), Ru–O4 2.035(3), Ru–N1 1.731(4), N1–O1 1.151(6); I1–Ru–I2 93.06(1), I1–Ru–I3 172.58(2), I1–Ru–O3 87.30(9), I1–Ru–O4 87.80(9), I1–Ru–N1 91.19(14), I2–Ru–I3 92.09(1), I2–Ru–O3 170.43(9), I2–Ru–O4 89.27(7), I2–Ru–N1 91.48(13), I3–Ru–O3 86.74(9), I3–Ru–O4 86.94(9), I3–Ru–N1 94.01(14), O3–Ru–O4 81.18(11), O3–Ru–N1 98.09(16), O4–Ru–N1 178.77(16), Ru–N1–O1 179.2(4). Torsionswinkel ($^\circ$): O3–C3–C4–O4 -0.9(6).

Beschreibung^[82,83] des zyklischen Wasserstoffbrückenbindungsmusters gelingt mit dem Deskriptor $R_2^2(18)$ (unitärer Graphensatz: Ru–Cl1···H85–O5–C6–C1–C2–C3–O3–Ru–Cl1···H85–O5–C6–C1–C2–C3–O3–Ru). Jedes der Dimere ist innerhalb der Doppelschichten über nichtklassische C6–H61···Cl3-Wasserstoffbrücken mit Dimeren benachbarter Stapel verbunden, so dass entlang [010] aufeinander gestapelte Zackenzickzakketten von $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{koj})]^-$ -Anionen vorliegen. Die Zackenzickzakketten sind in [001]-Richtung über schwache C5–H5···Cl2-Wasserstoffbrücken und starke Kaliumkontakte mit Zackenzickzakketten von Nachbardoppelschichten verbunden, so dass ein zweidimensionales Netzwerk parallel zur *bc*-Ebene ausgebildet wird. Kaliumionen verknüpfen die einzelnen, entlang der [100]-Richtung gestapelten, Zackenzickzakkettenschichten miteinander. Jedes Kaliumion ist von drei Sauerstoff- und fünf Chloratomen koordiniert, deren Abstände zu K^+ die Summe der van-der-Waals-Radien um wenigstens 0.30 \AA unterschreiten.

Die Kristallstruktur von **12** (Abbildung 2.24) ist ähnlich aufgebaut wie die von **10**. Auch hier liegen parallel zur *ab*-Ebene Doppelschichten von $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{koj})]^-$ -Anionen mit $[\cdots \text{AAA} \cdots]$ -Schichtfolge vor. Zwischen den Doppelschichten sind die Kaliumionen eingelagert. Durch klassische O5–H85···Br3- und nichtklassische C–H···Br-Wasserstoffbrücken werden zweidimensionale Wasserstoffbrückenbindungsschichten parallel zur *bc*-Ebene ausgebildet, die in [100]-Richtung gestapelt sind. Die klassi-

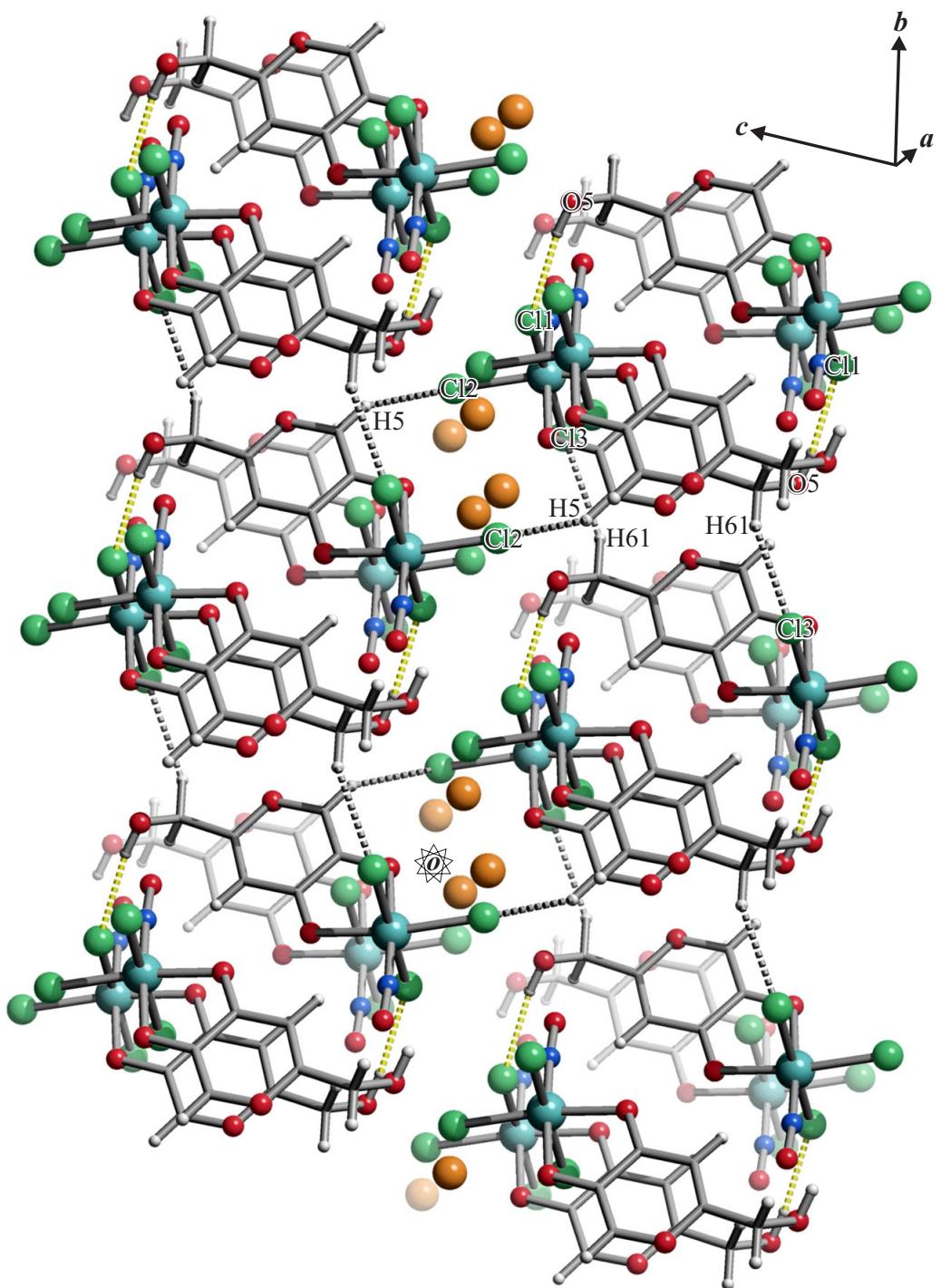


Abbildung 2.23: SCHAKAL-Darstellung der klassischen (gestrichelt, gelb) und nichtklassischen (gestrichelt, grau) Wasserstoffbrückenbindungen in **10** mit Blick ungefähr entlang [100] ($0.0 < x < 2.0$, $-0.9 < y < 1.9$, $-0.9 < z < 0.9$). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 \AA unterschreitet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Chlor (grün, groß), Kalium (orange-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

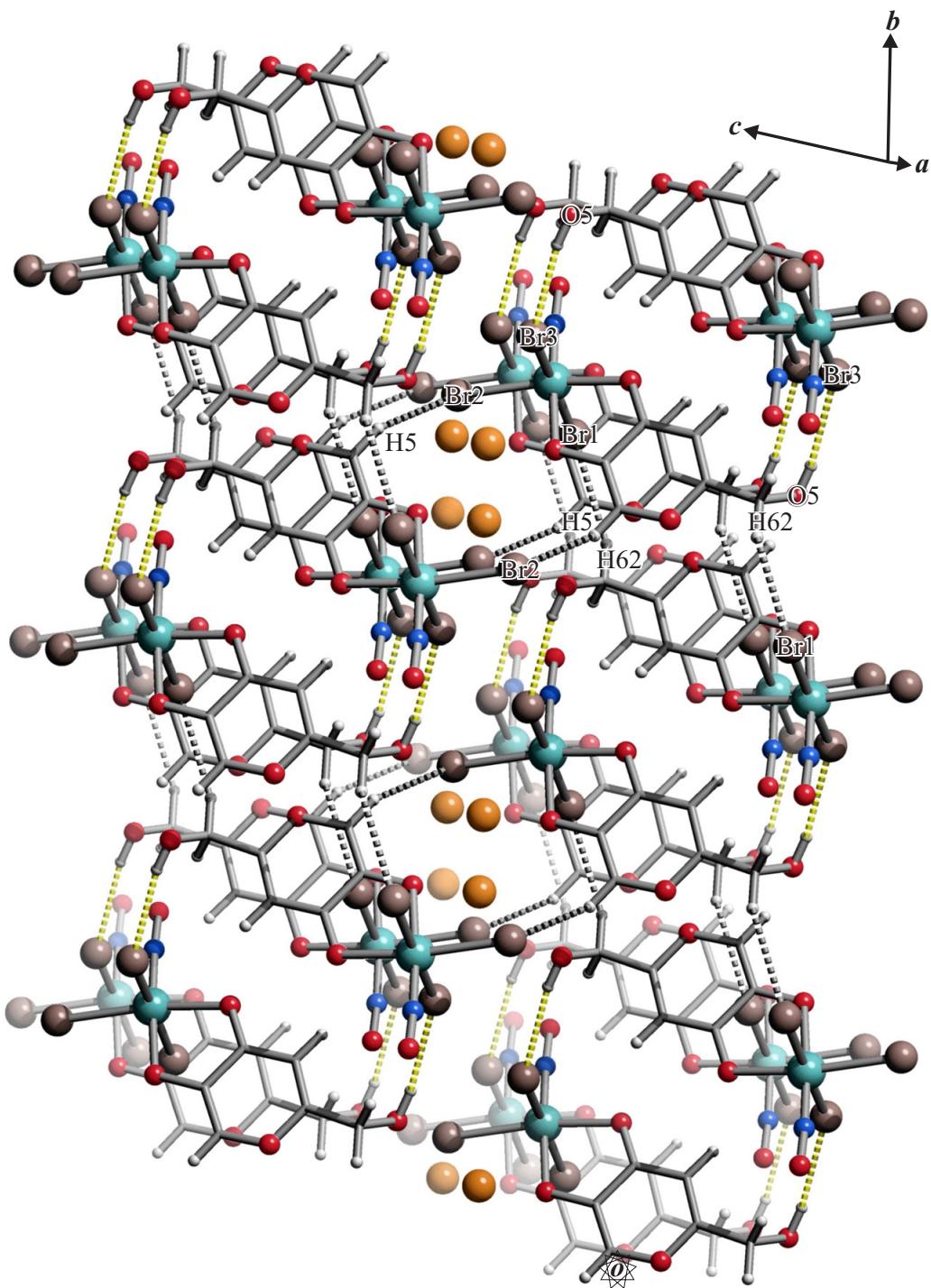


Abbildung 2.24: SCHAKAL-Darstellung der klassischen (gestrichelt, gelb) und nichtklassischen (gestrichelt, grau) Wasserstoffbrückenbindungen in **12** mit Blick ungefähr entlang $[\bar{1}00]$ ($0.0 < x < 2.0$, $0.0 < y < 3.0$, $-0.4 < z < 1.4$). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 \AA unterschreitet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Brom (rosa-braun, groß), Kalium (orange-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

2 Ergebnisse

Tabelle 2.11: Abstände (Å) und Winkel (°) der klassischen (O–H···A) und nichtklassischen (C–H···A) Wasserstoffbrückenbindungen in **10** (D: Donor, A: Akzeptor). Abstände (Å) der kurzen Nichtwasserstoffkontakte der Kalium-Koordinationssphäre (V: K, W: Kontaktatom 2). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 (Wasserstoffbrückenbindungen) oder 0.2 Å (Kalium-Koordinationssphäre) unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage.

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
O5	H85	Cl1 ⁱ	3.128(2)	0.84	2.29	172
C5	H5	Cl2 ⁱⁱ	3.523(3)	0.95	2.69	146
C6	H61	Cl3 ⁱⁱⁱ	3.716(4)	0.99	2.78	158
V	W	V···W		V	W	V···W
K	O5 ^{iv}	2.704(2)		K	Cl3	3.2290(11)
K	O4 ^v	2.796(2)		K	Cl3 ^v	3.5719(11)
K	O4 ^{vi}	2.869(2)		K	Ru ^v	3.9039(7)
K	Cl1 ^{vi}	3.0898(11)		K	Ru ^{vi}	3.9474(8)
K	Cl2 ^v	3.1835(10)		K	K ^{vii}	3.9799(10)
K	Cl2	3.2091(11)		K	K ^v	4.0563(10)

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

Tabelle 2.12: Abstände (Å) und Winkel (°) der klassischen (O–H···A) und nichtklassischen (C–H···A) Wasserstoffbrückenbindungen in **12** (D: Donor, A: Akzeptor). Abstände (Å) der kurzen Nichtwasserstoffkontakte der Kalium-Koordinationssphäre (V: K, W: Kontaktatom 2). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 (Wasserstoffbrückenbindungen) oder 0.2 Å (Kalium-Koordinationssphäre) unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage.

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
O5	H85	Br3 ⁱ	3.310(3)	0.84	2.49	166
C5	H5	Br2 ⁱⁱ	3.609(3)	0.95	2.81	142
C6	H62	Br1 ⁱⁱⁱ	3.876(5)	0.99	2.94	157
V	W	V···W		V	W	V···W
K	O5 ^{iv}	2.710(3)		K	Br1 ^v	3.4623(9)
K	O4 ⁱⁱ	2.805(2)		K	Br1 ⁱⁱ	3.7304(9)
K	O4	2.895(2)		K	K ⁱⁱ	3.9602(12)
K	Br3	3.2204(9)		K	Ru ⁱⁱ	3.9778(8)
K	Br2 ⁱⁱ	3.3001(9)		K	Ru	4.0581(9)
K	Br2 ^v	3.3301(9)				

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

2 Ergebnisse

schen O5–H85···Br3-Wasserstoffbrückenbindungen bilden ein zyklisches Muster aus, das nach der Graphensatztheorie^[82, 83] mit dem Deskriptor R₂²(18) (unitärer Graphensatz: Ru–Br3···H85–O5–C6–C1–C2–C3–O3–Ru–Br3···H85–O5–C6–C1–C2–C3–O3–Ru) beschrieben werden kann. Die Kaliumionen tragen zur Ausbildung der Wasserstoffbrückenbindungsschichten bei und sorgen außerdem für den Zusammenhalt zwischen ihnen. Die Koordinationsphäre der K⁺-Ionen besteht aus drei Sauerstoff- und fünf Bromatomen, deren Entfernung von K⁺ die van-der-Waals-Abstände um wenigstens 0.24 Å unterschreitet.

Die Struktur von **13** enthält 0.5 H₂O-Moleküle pro Rutheniumkomplex. Da die Wasserstoffatome des Kristallwassermoleküls bei der Strukturlösung nicht berücksichtigt werden, liefert Tabelle 2.13 ein unvollständiges Bild der intermolekularen Wechselwirkungen. Betrachtet man einen Kristallstrukturausschnitt, in dem die gefundenen klassischen (gestrichelt, gelb) und nichtklassischen (gestrichelt, grau) Wasserstoffbrückenbindungen eingezeichnet sind (Abbildung 2.25), so fallen die aus den Strukturen von **10** und **12** bereits bekannte Doppelschichten ins Auge, die auch hier parallel zur *ab*-Ebene ([···AAA···]-Schichtfolge) angeordnet sind. Nichtklassische C6–H62···I3-Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfen innerhalb der Doppelschichten je zwei [Ru(NO)I₃(koj)][−]-Anionen zu Dimeren, die über O5–H85···O91-Wechselwirkungen Bänder entlang der [010]-Richtung ausbilden. Die zwischen den Doppelschichten eingelagerten Cäsiumionen halten die [010]-Bänder benachbarter Doppelschichten zusammen, so dass Stapel von zweidimensionalen Netzwerken parallel zur *bc*-Ebene entstehen. Da sich die Koordinationsphäre der Cäsiumionen auch auf die Nachbarschichten im Stapel erstreckt, ergibt sich unter Berücksichtigung aller bekannten intermolekularen Wechselwirkungen ein dreidimensionales Netzwerk. Cs⁺

Tabelle 2.13: Abstände (Å) und Winkel (°) der klassischen (O–H···A) und nichtklassischen (C–H···A) Wasserstoffbrückenbindungen in **13** (D: Donor, A: Akzeptor). Abstände (Å) der kurzen Nichtwasserstoffkontakte der Cäsium-Koordinationsphäre (V: Cs, W: Kontaktatom 2). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 (Wasserstoffbrückenbindungen) oder 0.2 Å (Cäsium-Koordinationsphäre) unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage. Lösemittelmolekül: H₂O(91); Wasserstoffatome des Kristallwassermoleküls werden bei der Strukturlösung nicht berücksichtigt.

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
O5	H85	O91 ⁱ	3.119(10)	0.84	2.34	155
C6	H62	I3 ⁱⁱ	3.938(6)	0.99	2.95	177
V	W	V···W		V	W	V···W
Cs	O4 ⁱⁱⁱ	3.352(3)		Cs	I1 ⁱ	3.9830(4)
Cs	O4	3.515(3)		Cs	I2	4.0140(4)
Cs	I3	3.7934(4)		Cs	I2 ⁱ	4.1147(4)
Cs	I2 ⁱⁱⁱ	3.8481(5)		Cs	I2 ^{iv}	4.1638(5)
Cs	I3 ^{iv}	3.8810(4)		Cs	Ru ⁱⁱⁱ	4.4562(5)
Cs	I1 ⁱⁱⁱ	3.8874(4)		Cs	Cs ⁱⁱⁱ	4.7306(5)

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

2 Ergebnisse

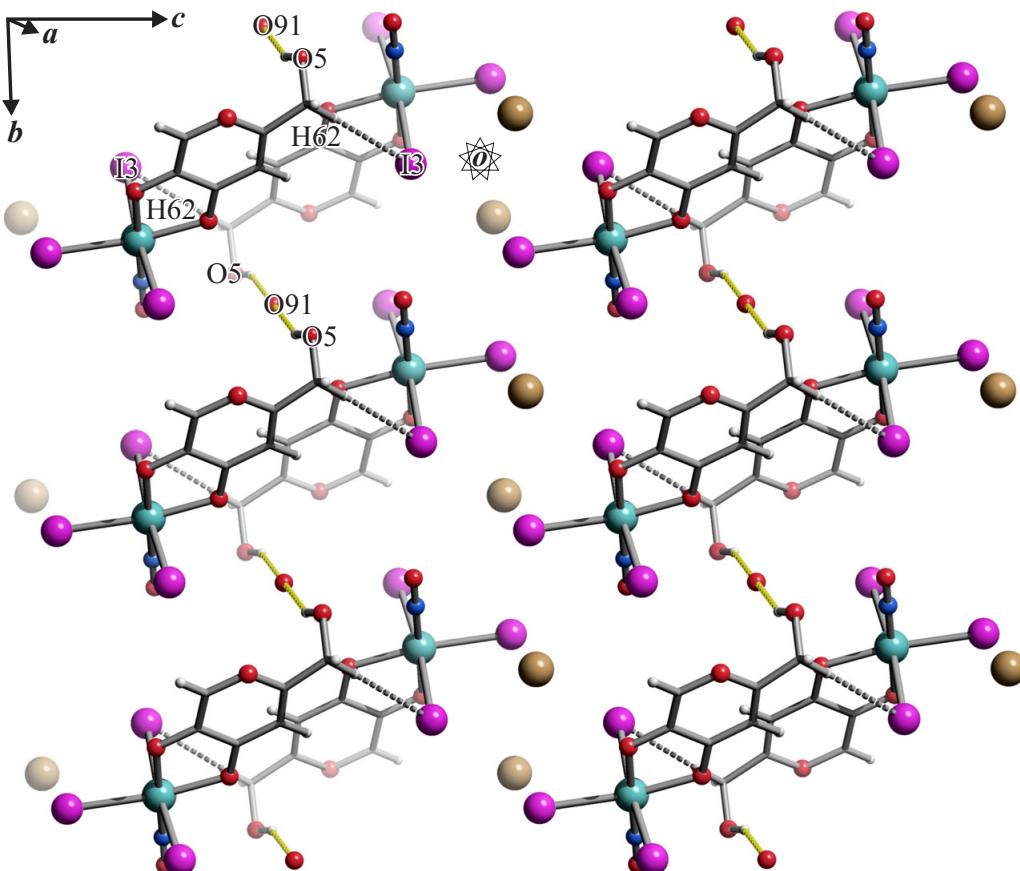


Abbildung 2.25: SCHAKAL-Darstellung der klassischen (gestrichelt, gelb) und nichtklassischen (gestrichelt, grau) Wasserstoffbrückenbindungen in **13** mit Blick ungefähr entlang $[\bar{1}00]$ ($0.0 < x < 1.0$, $-0.5 < y < 2.5$, $-1.0 < z < 1.0$). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 \AA unterschreitet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Cäsium (braun, groß), Iod (violett, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

ist von zwei Sauerstoff- und acht Iodatomen so koordiniert, dass alle Abstände die Summe der jeweiligen van-der-Waals-Radien um wenigstens 0.28 \AA unterschreiten.

In Tabelle 2.14 sind die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der freien Kojisäure und der Verbindungen $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{koj})]$, $\text{Cs}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{koj})]$ und $\text{Cs}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_3(\text{koj})]$ angegeben. Von **12** kann aufgrund der geringen Ausbeute mit Ausnahme der Röntgenstrukturanalyse keine Analytik durchgeführt werden. Die Produkte sind gut in d_6 -DMSO löslich und so solvolysebeständig, dass in den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren stets nur ein Signalsatz zu sehen ist. Auch in D_2O wird zunächst nur eine Spezies beobachtet. Nach 1–3 Tagen Wartezeit sieht man jedoch deutliche Anzeichen von Hydrolyse. Für die Aufnahme der NMR-Spektren von **10–13** ist deshalb d_6 -DMSO besser geeignet.

Die drei Komplexe und der freie Ligand besitzen die Symmetrie C_s . Die Spiegelebene liegt jeweils in der Ebene des Pyronrings. Chemische Äquivalenz von Kohlenstoffatomen tritt nicht auf, so dass insgesamt sechs $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale pro Verbindung erhalten werden. Am weitesten tieffeldverschoben ist stets das C3-Atom der Ketogruppe, gefolgt von C1. Die durchschnittlichen CIS-Werte für C3 und C1

2 Ergebnisse

Tabelle 2.14: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) des freien Liganden Kojisäure sowie der Komplexe $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{koj})]$, $\text{Cs}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{koj})]$ und $\text{Cs}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_3(\text{koj})]$. Der *coordination induced shift* (CIS) (in ppm) der Kohlenstoffatome wird gemäß $\delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{freier Ligand}}$ berechnet (Nummerierung der Kohlenstoffatome: Abbildung 2.19).

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
Kojisäure ^a	δ	168.10	109.86	173.94	145.73	139.27	59.49
$\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{koj})]^{\text{b}}$	δ	170.00	107.39	183.91	158.96	141.20	59.56
	$\Delta\delta$	1.90	-2.47	9.97	13.23	1.93	0.07
$\text{Cs}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{koj})]^{\text{c}}$	δ	169.95	107.39	183.82	159.91	141.29	59.57
	$\Delta\delta$	1.85	-2.47	9.88	14.18	2.02	0.08
$\text{Cs}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_3(\text{koj})]^{\text{d}}$	δ	169.75	107.23	183.48	161.31	141.13	59.55
	$\Delta\delta$	1.65	-2.63	9.54	15.58	1.86	0.06

^a d_6 -DMSO, 100.53 MHz, 24 °C; ^b d_6 -DMSO, 100.53 MHz, 24 °C; ^c d_6 -DMSO, 100.53 MHz, 24 °C; ^d d_6 -DMSO, 100.53 MHz, 22 °C.

weichen jedoch mit 9.8 respektive 1.8 ppm stark voneinander ab, da C1 drei Bindungen vom nächsten koordinierenden Donoratom entfernt ist, während C3 dem Sauerstoffatom der komplexierenden Keto-gruppe direkt benachbart ist. Bei beiden Kohlenstoffatomen nehmen die CIS-Werte vom Chlorido- über den Bromido- hin zum Iodidokomplex ab. Den größten *coordination induced shift* findet man bei C4, das direkt an die deprotonierte *trans*-NO-Hydroxygruppe bindet. Die $\Delta\delta$ -Werte nehmen hier von **10** über **12** nach **13** zu. C5 liegt in *ortho*-Position zum Ringsauerstoff und ist gegenüber dem freien Liganden um durchschnittlich 1.9 ppm tieffeldverschoben. Das C2-Kohlenstoffatom, das wie C5 zwei Bindungen vom nächsten komplexierenden Donoratom entfernt liegt, ist um einen ähnlichen Betrag hochfeldverschoben ($\overline{\Delta\delta} = -2.5$ ppm). Am weitesten entfernt von den koordinierenden Sauerstoffatomen ist die Hydroxymethylgruppe. Da die Lewisacidität des Rutheniumzentrums hier fast keine Auswirkungen auf die chemische Verschiebung hat, bewegen sich die CIS-Werte von C6 lediglich in einem Bereich von 0.06–0.08 ppm. Insgesamt deckt der *coordination induced shift* in den Verbindungen **10–13** mit Werten zwischen -2.63 und 15.58 ppm einen sehr großen Bereich ab (siehe Kapitel 3.2.3, Seite 215).

2.1.5 $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe mit Maltol

Maltol ist eine natürliche organische Verbindung, die unter anderem in der Rinde der Lärche zu finden ist. Außerdem kommt sie in Lebensmitteln wie geröstetem Kaffee, Kakao und Brotkrusten vor.^[88] Als Lebensmittelzusatzstoff (beispielsweise in Brot, Kuchen und Bier) wird Maltol benutzt, um einen malzigen Geschmack und Geruch zu vermitteln.^[89] Soll 3-Hydroxy-2-methyl-4-pyron als Geschmacksverstärker dienen, wird es in kleinen Mengen eingesetzt: Bei Konzentrationen von 50–200 mg kg⁻¹ besitzt Maltol kein eigenes Aroma, sondern modifiziert oder verstärkt den Geschmack der Lebensmittelmatrix.^[90] Einige Chelatkomplexe von Maltol mit Metallen besitzen interessante physiologische und medizinische Eigenschaften:^[91] Bis(maltolato)oxovanadium(IV) fördert die Ausschüttung von Insulin,^[92] Aluminium(III)-Maltolato-Komplexe verstärken die Toxizität von Aluminium in Nervenzellen,^[93] Tris(maltolato)gallium(III) wird bereits in klinischen Versuchen als Antitumormittel getestet^[94] und Tris(maltolato)eisen(III) wird in Hinblick auf die Behandlung von Eisenarmut im Blut untersucht.^[95]

Ausgehend von den Nitrosylruthenium-Komplexen $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ und $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_5]$ können durch Umsetzung mit 3-Hydroxy-2-methyl-4-pyron (Maltol, malH) und gegebenenfalls Cäsiumnitrat die $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{mal})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**14**) und $\text{Cs}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{mal})]$ (**15**) synthetisiert werden (Abbildung 2.26).

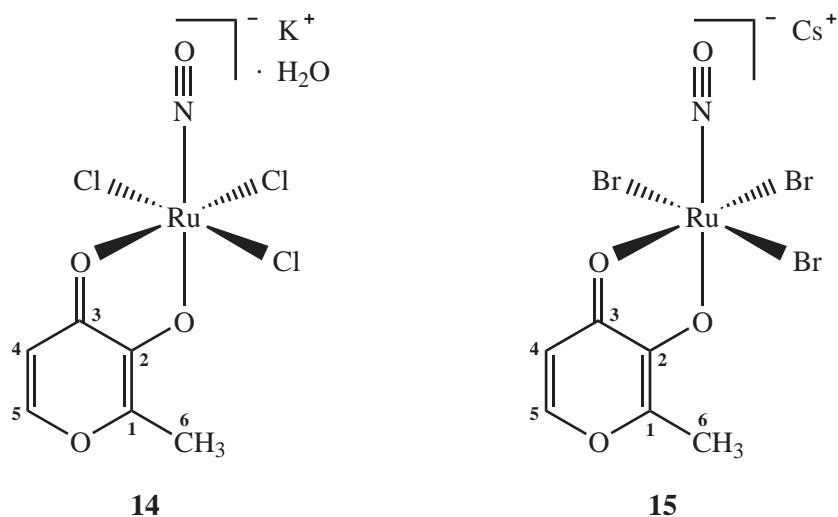


Abbildung 2.26: Strukturformeln von $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{mal})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**14**) und $\text{Cs}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{mal})]$ (**15**). Die Ziffern geben die verwendete Nummerierung der Kohlenstoffatome des Liganden an.

Erhitzt man äquimolare Mengen $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ und 3-Hydroxy-2-methyl-4-pyron eine Stunde in einem Ethanol/Wasser-Gemisch (pH = 8) unter Rückfluss und entfernt anschließend das Lösemittel, so erhält man einen braunen Rückstand, der nach mehreren Aufreinigungsschritten in 2%iger Ausbeute als amorpher Feststoff mit braunen, dunkelvioletten und weißen Anteilen anfällt. Aus NMR- und IR-spektroskopischen Untersuchungen sowie elementaranalytischen Bestimmungen (C, H, Cl, K, N, Ru) ergibt sich die Zusammensetzung des Pulvers zu **14** + 2 $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ + malH + 2 MeOH. Braune Kristalle von $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{mal})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**14**) – eingebettet in eine mikrokristalline Matrix aus Edukten (dunkelviolett, weiß) – können innerhalb von zwei Wochen aus einer verdünnten methanolischen Lö-

2 Ergebnisse

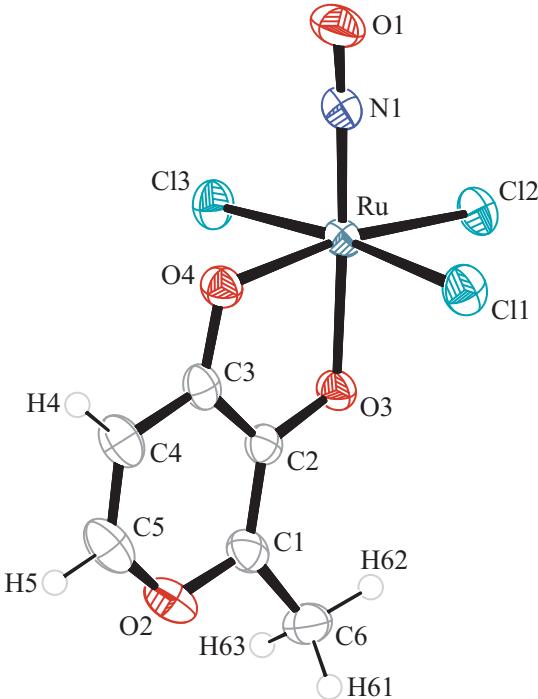


Abbildung 2.27: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{mal})]^-$ in Kristallen von **14**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): Ru–Cl1 2.3606(10), Ru–Cl2 2.3510(8), Ru–Cl3 2.3834(10), Ru–O3 1.998(2), Ru–O4 2.060(2), Ru–N1 1.735(3), N1–O1 1.149(4); Cl1–Ru–Cl2 92.59(3), Cl1–Ru–Cl3 173.97(3), Cl1–Ru–O3 87.76(7), Cl1–Ru–O4 88.39(7), Cl1–Ru–N1 91.35(10), Cl2–Ru–Cl3 89.41(3), Cl2–Ru–O3 88.46(6), Cl2–Ru–O4 170.16(7), Cl2–Ru–N1 95.69(9), Cl3–Ru–O3 86.60(7), Cl3–Ru–O4 88.67(7), Cl3–Ru–N1 94.11(10), O3–Ru–O4 81.80(9), O3–Ru–N1 175.79(10), O4–Ru–N1 94.07(11), Ru–N1–O1 174.4(2). Torsionswinkel ($^\circ$): O3–C2–C3–O4 –2.2(4).

sung des Feststoffs durch langsames Verdunsten des Lösemittels bei Raumtemperatur erhalten werden (Abbildung 2.27).

Zur Darstellung von $\text{Cs}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{mal})]$ (**15**) werden Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat und Maltol im 1:1-Verhältnis in Wasser gelöst und eine Stunde bei 100°C gerührt. Nach Ablauf der Reaktionszeit gibt man eine äquimolare Menge Cäsiumnitrat zu und entfernt das Lösemittel. Das Rohprodukt wird aus wenig Wasser umgefällt und durch Zentrifugation gereinigt. Nach dem Trocknen erhält man **15** als braunes Pulver in 10%iger Ausbeute.

14 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit einer Komplexeinheit $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{mal})]$ und einem H_2O -Molekül pro asymmetrischer Einheit. Die Elementarzelle selbst enthält zwei Formeleinheiten $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{mal})] \cdot \text{H}_2\text{O}$. Bei der Strukturlösung werden die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome berechnet. Die O–H- und H···H-Abstände des Kristallwassermoleküls werden auf 0.89(1) \AA beziehungsweise das 1.57fache dieses Wertes verfeinert. Die Verfeinerung der Temperaturfaktoren aller Wasserstoffatome erfolgt auf ein gemeinsames U_{iso} .

Der anionische Komplex $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{mal})]^-$ besitzt einen verzerrt oktaedrischen Strukturaufbau. Die molekulare Achse ist durch die Nitrosylfunktion (NO) und die deprotonierte Hydroxygruppe des Maltols (O_{ax}) festgelegt. In der äquatorialen Ebene befinden sich drei Chloridoliganden (Cl_{aq}) und die Ketogruppe des 3-Hydroxy-2-methyl-4-pyrons (O_{aq}). Produkte mit anderen Koordinationsmustern können nicht

2 Ergebnisse

isoliert werden. $^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektren der konzentrierten Reaktionslösungen zeigen jedoch, dass vor der Aufarbeitung mindestens eine weitere Komplexspezies in Lösung vorhanden ist. Die $\text{O}_{\text{ax}}-\text{Ru}-\text{NO}$ - und $\text{Ru}-\text{N}-\text{O}$ -Winkel der molekularen Achse sind mit $175.79(10)$ und $174.4(2)^\circ$ näherungsweise linear. Die äquatorialen Liganden schließen mit dem $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragment $\text{Cl}_{\text{aq}}-\text{Ru}-\text{NO}$ - und $\text{O}_{\text{aq}}-\text{Ru}-\text{NO}$ -Winkel $> 90^\circ$ ein ($91.35(10)$ – $95.69(9)^\circ$) und sind damit von der Nitrosylgruppe weggeneigt. In der Kristallstruktur von **14** fungiert Maltol als zweizähniger Ligand, der unter Ausbildung eines Chelatfünfrings an das $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragment bindet.

Die $\text{Ru}-\text{NO}$ - und $\text{N}-\text{O}$ -Bindungen liegen mit $1.735(3)$ und $1.149(4)$ Å in einem für $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe typischen Bereich. Die Bindungslängen des Pyronliganden in $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{mal})]^-$ ähneln denen des freien 3-Hydroxy-2-methyl-4-pyrons,^[96] was darauf schließen lässt, dass die Koordination kaum Delokalisierung bewirkt. Der C3–O4-Abstand der Ketogruppe ($1.293(4)$ Å) ist deutlich kürzer als die C–O[–]-Bindung von C2 zu O3 ($1.340(3)$ Å), was auf eine teilweise Lokalisierung der negativen Ladung an O3 hindeutet. Der Ru–O_{ax}-Abstand ist merklich kürzer als die Ru–O_{aq}-Bindung. Dies lässt sich durch den starken *trans*-Einfluss des Nitrosylliganden und die im Vergleich zur C3–O4-Ketogruppe stärkeren σ/π -Donoreigenschaften der C–O[–]-Funktion erklären. Aufgrund des *trans*-Einflusses der Ketogruppe (π -Akzeptor) ist der Ru–Cl2-Abstand gegenüber den Ru–Cl1/3-Bindungen verkürzt. Vergleicht man die Ru–O_{ax}- und Ru–O_{aq}-Bindungsabstände in **14** mit Ruthenium-Maltolato-Komplexen

Tabelle 2.15: Abstände (Å) und Winkel (°) der klassischen (O–H···A) und nichtklassischen (C–H···A) Wasserstoffbrückenbindungen in **14** (D: Donor, A: Akzeptor). Abstände (Å) der kurzen Nichtwasserstoffkontakte der Kalium-Koordinationssphäre (V: K, W: Kontaktatom 2). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 (Wasserstoffbrückenbindungen) oder 0.2 Å (Kalium-Koordinationssphäre) unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage. Lösemittelmolekül: H₂(911/912)O(91).

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
O91	H911	Cl3 ⁱ	3.236(3)	0.89(4)	2.46(4)	146(4)
O91	H912	Cl2	3.240(3)	0.89(4)	2.41(4)	156(4)
C5	H5	Cl3 ⁱⁱ	3.644(4)	0.95	2.76	156
C6	H61	O4 ⁱⁱⁱ	3.237(4)	0.98	2.55	127
C6	H62	O1 ⁱⁱⁱ	3.467(5)	0.98	2.59	149
C6	H62	O3	2.979(5)	0.98	2.60	103
C6	H63	Cl1 ^{iv}	3.492(4)	0.98	2.76	132
V	W	V···W		V	W	V···W
K	O91	2.801(3)		K	Cl2 ^{vii}	3.2895(12)
K	O3 ^v	2.871(2)		K	Cl3 ^v	3.3044(12)
K	O91 ^{vi}	2.896(3)		K	Cl3 ^{vii}	3.4562(11)
K	Cl2 ^v	3.1664(13)		K	Ru ^v	3.8449(9)
K	Cl1	3.2624(13)				

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

2 Ergebnisse

ohne Nitrosylligand, ergibt sich folgendes Bild: Die Ru^{II}-Komplexe [Ru(mes)Cl(mal)]^[97] (mes = 1,3,5-Trimethylbenzol) und [Ru(η^6 -*p*-cym)Cl(mal)]^[91] (*p*-cym = *p*-Cymol) besitzen Ru–O_{ax}-Abstände von 2.09 Å und Ru–O_{äq}-Abstände von 2.11 respektive 2.10 Å, während die gleichen Bindungen im Ru^{III}-Komplex [Ru(mal)₃]^[98] durchschnittlich 2.01 (Ru–O_{ax}) und 2.06 Å (Ru–O_{äq}) betragen. Alle Ru^{II}–O-Abstände in [Ru(mes)Cl(mal)] und [Ru(η^6 -*p*-cym)Cl(mal)] sind deutlich länger als die entsprechenden Bindungen in **14**. Es fällt jedoch auf, dass der Ru–O_{äq}-Abstand in **14** gut mit dem entsprechenden Wert von [Ru(mal)₃] übereinstimmt (2.060(2) versus 2.06 Å). Die Ru–O_{ax}-Bindung in **14** ist 0.012 Å kürzer als in [Ru(mal)₃]. Die vergleichsweise kurzen Bindungen in [Ru(NO)Cl₃(mal)][–] deuten darauf hin, dass die Rückbindung ausgehend vom Ru^{II}-Zentralmetall (spektroskopische Oxidationsstufe) in die π^* -Orbitale des linear gebundenen NO⁺-Liganden stark ausgeprägt ist.

Die kurzen Nichtwasserstoffkontakte (V···W) der Kalium-Koordinationssphäre sowie die klassischen (O–H···A) und nichtklassischen (C–H···A)^[81] Wasserstoffbrückenbindungen in **14** sind mit den zuge-

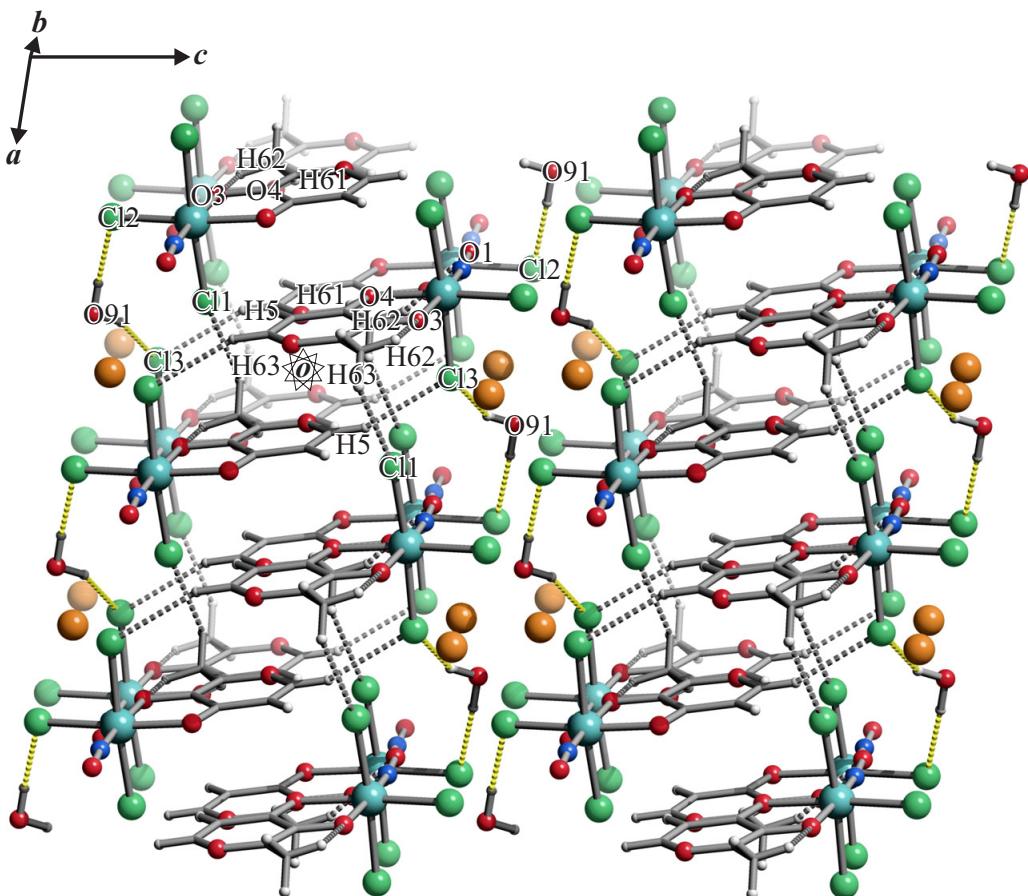


Abbildung 2.28: SCHAKAL-Darstellung der klassischen (gestrichelt, gelb) und nichtklassischen (gestrichelt, grau) Wasserstoffbrückenbindungen in **14** mit Blick ungefähr entlang [010] ($-0.8 < x < 1.8$, $-0.8 < y < 0.8$, $-0.5 < z < 1.5$). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 Å unterschreitet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Chlor (grün, groß), Kalium (orange-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

2 Ergebnisse

hörigen Symmetrieanweisungen in Tabelle 2.15 aufgeführt. Der Pyronring ist an keinen signifikanten C–H \cdots π - oder π \cdots π -Wechselwirkungen beteiligt.

Abbildung 2.28 zeigt einen Ausschnitt der Kristallstruktur von **14** mit Blick ungefähr entlang der [010]-Richtung. Eingezeichnet sind die klassischen (gestrichelt, gelb) und nichtklassischen (gestrichelt, grau) Wasserstoffbrückenbindungen. Man sieht, dass parallel zur *ab*-Ebene [\cdots AAA \cdots]-Doppelschichten von $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{mal})]^-$ -Anionen vorliegen, die über Kaliumionen miteinander verknüpft sind. Zwischen den Kaliumionen sind Kristallwassermoleküle eingelagert, die entlang [110] O–H \cdots Cl-Wasserstoffbrückenbindungsketten ausbilden. Innerhalb jeder Doppelschicht sind eine Vielzahl von C–H \cdots A-Wechselwirkungen vorhanden. H62 der Methylgruppe bildet eine intramolekulare, nichtklassische Wasserstoffbrückenbindung zum Sauerstoffatom der deprotonierten Hydroxygruppe aus. Zwischen den Doppelschichten A existieren weder klassische noch nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen, so dass der Zusammenhalt ausschließlich durch K \cdots O- und K \cdots Cl-Nichtwasserstoffkontakte bewirkt wird. In der unmittelbaren Nachbarschaft jedes Kaliumions finden sich drei Sauerstoff- und fünf Chloratome. Alle Abstände unterschreiten die Summe der jeweiligen van-der-Waals-Radien um mindestens 0.42 Å.

In Tabelle 2.16 sind die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemischen Verschiebungen des freien Liganden Maltol sowie der Verbindungen $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{mal})]$ und $\text{Cs}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{mal})]$ angegeben. Als Lösemittel wird d_6 -DMSO verwendet, da die beiden Rutheniumkomplexe darin so solvolysebeständig sind, dass in den NMR-Spektren jeweils nur ein Signalsatz beobachtet wird. Maltol und die beiden Produkte sind C_s -symmetrische Verbindungen, deren Spiegelebene in der Ebene des Pyronrings liegt. Man erhält jeweils einen Satz von sechs $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signalen, da keine chemisch äquivalenten Kohlenstoffatome vorhanden sind. Die größten CIS-Werte des Chlorido- und Bromidokomplexes treten bei C2 ($\overline{\Delta\delta} = 13.9$ ppm) und C3 ($\overline{\Delta\delta} = 8.5$ ppm) auf. Beide Kohlenstoffatome sind einem der koordinierenden Sauerstoffatome des Liganden direkt benachbart. Mittlere $\Delta\delta$ -Werte von durchschnittlich 4.0 ppm findet man bei C1, das den Methylsubstituenten trägt und neben dem Sauerstoffatom des Pyronrings, zwei Bindungen vom *trans*-NO-Donoratom entfernt, liegt. Zwischen C5 beziehungsweise C6 und dem nächsten koordinierenden Sauerstoffatom $\text{O}_{\text{ax}/\text{aq}}$ liegen drei Bindungen. Sowohl in $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{mal})]$

Tabelle 2.16: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) des freien Liganden Maltol sowie der Komplexe $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{mal})]$ und $\text{Cs}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{mal})]$. Der *coordination induced shift* (CIS) (in ppm) der Kohlenstoffatome wird gemäß $\delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{freier Ligand}}$ ($\Delta\delta$) berechnet (Nummerierung der Kohlenstoffatome: Abbildung 2.26).

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
Maltol ^a	δ	149.25	142.99	172.57	113.58	154.64	13.97
$\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{mal})]^b$	δ	153.23	156.40	181.10	110.94	155.44	14.23
	$\Delta\delta$	3.98	13.41	8.53	-2.64	0.80	0.26
$\text{Cs}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{mal})]^c$	δ	153.27	157.42	181.06	110.91	155.35	14.29
	$\Delta\delta$	4.02	14.43	8.49	-2.67	0.71	0.32

^a d_6 -DMSO, 100.53 MHz, 24 °C; ^b d_6 -DMSO, 100.53 MHz, 25 °C; ^c d_6 -DMSO, 100.53 MHz, 24 °C.

als auch in $\text{Cs}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{mal})]$ sind die beiden $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale deshalb gegenüber den entsprechenden Signalen von malH kaum tieffeldverschoben. Negative CIS-Werte treten bei C4 ($\overline{\Delta\delta} = -2.7$ ppm) auf. Insgesamt decken die *coordination induced shifts* des Chlorido- und Bromidoproducts mit Werten zwischen -2.67 und 14.43 ppm einen sehr großen Bereich ab (siehe Kapitel 3.2.3, Seite 215).

2.1.6 $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe mit Ethylmaltol

Setzt man die Nitrosylruthenium-Komplexe $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ und $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_5]$ mit 2-Ethyl-3-hydroxy-4-pyron (Ethylmaltol, emalH) und gegebenenfalls Cäsiumnitrat um, dann erhält man die $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{emal})] \cdot 2 \text{ MeOH}$ (**16**) und $\text{Cs}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{emal})]$ (**17**) (Abbildung 2.29).

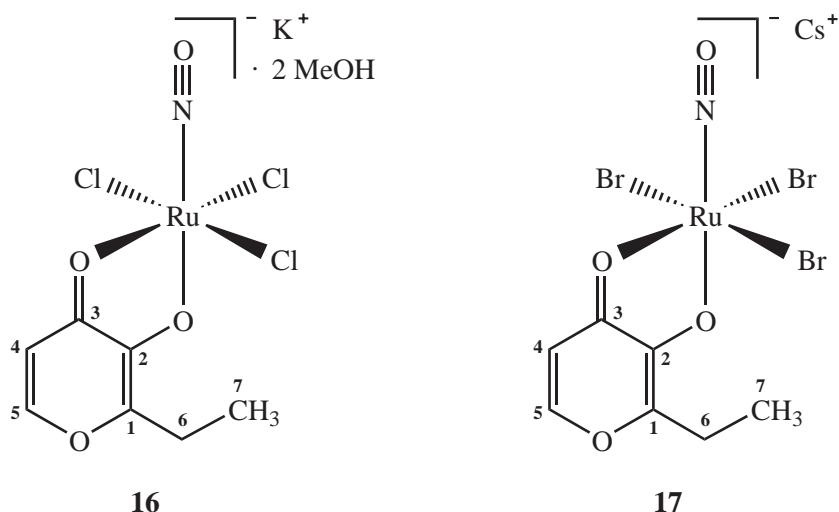


Abbildung 2.29: Strukturformeln von $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{emal})] \cdot 2 \text{ MeOH}$ (**16**) und $\text{Cs}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{emal})]$ (**17**). Die Ziffern geben die verwendete Nummerierung der Kohlenstoffatome des Liganden an.

Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat und Ethylmaltol werden im 1:1-Verhältnis in einem Ethanol/Wasser-Gemisch ($\text{pH} = 8$) eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit entfernt man das Lösemittel, nimmt das Rohprodukt mit wenig Methanol auf und filtriert die konzentrierte Lösung in ein Kristallisationsgefäß. Innerhalb von 24 Stunden bilden sich bei Raumtemperatur durch langsames Verdunsten des Lösemittels dünne braune Kristallplättchen von **16** (Abbildung 2.30). Zur Darstellung von **17** werden äquimolare Mengen Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat und Ethylmaltol in wässrigem Milieu eine Stunde bei 100°C gerührt, mit Cäsiumnitrat versetzt und von Lösemittel befreit. Das Rohprodukt wird aus einem Methanol/Wasser-Gemisch umgefällt und durch wiederholtes Aufnehmen mit Methanol beziehungsweise Wasser und anschließende Zentrifugation gereinigt. Nach dem Trocknen erhält man **17** in Form eines braunen Pulvers.

16 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit zwei Formeleinheiten $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{emal})] \cdot 2 \text{ MeOH}$ pro Elementarzelle. Bei der Strukturlösung werden die Lagen der an Kohlenstoff und Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome berechnet und die Temperaturfaktoren auf ein gemeinsames U_{iso} verfeinert.

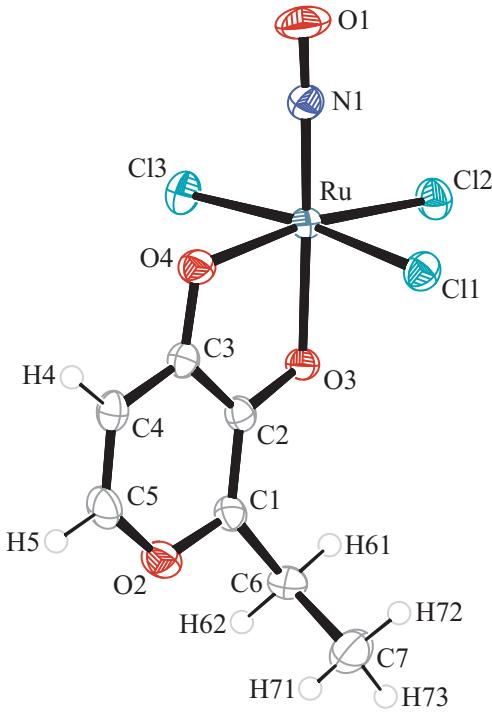


Abbildung 2.30: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{emal})]^-$ in Kristallen von **16**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): Ru–Cl1 2.3774(10), Ru–Cl2 2.3631(9), Ru–Cl3 2.3760(10), Ru–O3 2.001(2), Ru–O4 2.055(2), Ru–N1 1.729(3), N1–O1 1.150(4); Cl1–Ru–Cl2 90.02(3), Cl1–Ru–Cl3 173.57(3), Cl1–Ru–O3 86.20(8), Cl1–Ru–O4 88.70(8), Cl1–Ru–N1 93.75(10), Cl2–Ru–Cl3 92.94(3), Cl2–Ru–O3 88.83(7), Cl2–Ru–O4 170.88(8), Cl2–Ru–N1 93.67(9), Cl3–Ru–O3 88.16(8), Cl3–Ru–O4 87.47(8), Cl3–Ru–N1 91.76(10), O3–Ru–O4 82.07(10), O3–Ru–N1 177.50(11), O4–Ru–N1 95.43(12), Ru–N1–O1 178.1(3). Torsionswinkel ($^\circ$): O3–C2–C3–O4 –2.7(5).

Der Strukturaufbau des $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{emal})]^-$ -Anions ähnelt einem verzerrten Oktaeder, dessen molekulare Achse durch den Nitrosylliganden (NO) und die deprotonierte Hydroxygruppe des 2-Ethyl-3-hydroxy-4-pyrons (O_{ax}) festgelegt ist. In der äquatorialen Ebene liegen das Sauerstoffatom der Ketogruppe ($\text{O}_{\text{äq}}$) und drei Chloridoliganden ($\text{Cl}_{\text{äq}}$). Produkte mit anderen Koordinationsmustern können nicht isoliert werden. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektren der konzentrierten Reaktionslösungen zeigen aber, dass vor der Aufarbeitung mindestens eine weitere Komplexspezies in Lösung vorhanden ist. Die $\text{O}_{\text{ax}}-\text{Ru}-\text{NO}$ - und $\text{Ru}-\text{N}-\text{O}$ -Winkel der molekularen Achse sind mit 177.50(1) und 178.1(3) $^\circ$ näherungsweise linear. Die äquatorialen Liganden schließen mit dem $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragment $\text{O}_{\text{äq}}-\text{Ru}-\text{NO}$ - und $\text{Cl}_{\text{äq}}-\text{Ru}-\text{NO}$ -Winkel $> 90^\circ$ ein (91.76(10)–95.43(12) $^\circ$) und sind damit von der Nitrosylgruppe weggeneigt. Ethylmaltol, das wie Maltol als Geruchs- und Geschmacksverstärker eingesetzt wird,^[89] koordiniert unter Ausbildung eines fünfgliedrigen Chelattrings an das $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragment.

Die Ru–NO- und N–O-Bindungen in der Struktur von **16** liegen mit 1.729(3) und 1.150(4) \AA in einer für $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe üblichen Größenordnung. Die Bindungslängen des Pyronliganden in $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{emal})]^-$ ähneln denen des freien 2-Ethyl-3-hydroxy-4-pyrons,^[99] so dass anzunehmen ist, dass die Koordination kaum Delokalisierung bewirkt. Wie in den Ruthenium-Kojato- und Ruthenium-Maltolato-Komplexen ist der C3–O4-Abstand der Ketogruppe (1.290(5) \AA) deutlich kürzer als die C–O[–]-Bindung von C2 zu O3 (1.336(4) \AA), was auf eine zumindest teilweise Lokalisie-

2 Ergebnisse

rung der negativen Ladung an O₃ hindeutet. Der Ru–O_{ax}-Abstand ist merklich kürzer als die Ru–O_{äq}-Bindung. Ursache dafür sind der starke *trans*-Einfluss des Nitrosylliganden und die im Vergleich zur C₃–O₄-Ketogruppe stärkeren σ/π -Donoreigenschaften der C–O[−]-Funktion. Betrachtet man die drei Ru–Cl_{äq}-Abstände, dann fällt auf, dass die Ru–Cl₂-Bindung durchschnittlich 0.014 Å kürzer als Ru–Cl₁ und Ru–Cl₃ ist. Der Effekt ist auf den *trans*-Einfluss der äquatorialen Ketogruppe (π -Akzeptor) zurückzuführen. Die CSD-Suche (Version 5.29, November 2007) nach anderen kristallstrukturanalytisch aufgeklärten Ruthenium-Ethylmaltolato-Komplexen ergibt mit [Ru(CO)(mes)(emal)][BF₄]^[97] (mes = 1,3,5-Trimethylbenzol) nur einen Treffer. Vergleicht man die Ru–O_{ax}- und Ru–O_{äq}-Abstände des Ru^{II}-Komplexes [Ru(CO)(mes)(emal)]⁺ (2.07 und 2.09 Å) mit denen von [Ru(NO)Cl₃(emal)][−] (2.001(2) und 2.055(2) Å), so stellt man fest, dass die Bindungen des {RuNO}⁶-Anions deutlich kürzer ausfallen als die des Carbonylruthenium(II)-Kations. Dies spiegelt die Stärke der Ru^{II}→π*(NO⁺)-Rückbindung in **16** (spektroskopische Oxidationsstufen) wider.

Die kurzen Nichtwasserstoffkontakte (V···W) der Kalium-Koordinationssphäre sowie die klassischen (O–H···A) und nichtklassischen (C–H···A)^[81] Wasserstoffbrückenbindungen in **16** sind mit den zugehörigen Symmetrieanweisungen in Tabelle 2.17 aufgeführt. Der Pyronring ist an keinen signifikanten C–H···π- oder π–π-Wechselwirkungen beteiligt.

Tabelle 2.17: Abstände (Å) und Winkel (°) der klassischen (O–H···A) und nichtklassischen (C–H···A) Wasserstoffbrückenbindungen in **16** (D: Donor, A: Akzeptor). Abstände (Å) der kurzen Nichtwasserstoffkontakte der Kalium-Koordinationssphäre (V: K, W: Kontaktatom 2). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 (Wasserstoffbrückenbindungen) oder 0.2 Å (Kalium-Koordinationssphäre) unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage. Lösemittelmoleküle: C(91)H₃(911/912/913)O(91)H(91), C(92)H₃(921/922/923)O(92)H(92).

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
O91	H91	O92 ⁱ	2.749(4)	0.84	1.94	162
O92	H92	Cl1 ⁱⁱ	3.409(3)	0.84	2.69	144
O92	H92	O3 ⁱⁱ	2.955(4)	0.84	2.26	140
C4	H4	Cl1 ⁱⁱⁱ	3.740(4)	0.95	2.79	180
C5	H5	Cl3 ^{iv}	3.612(4)	0.95	2.74	154
C6	H61	O3	3.003(5)	0.99	2.61	103
C92	H922	O1 ^v	3.217(5)	0.98	2.59	122
V	W	V···W		V	W	V···W
K	O91 ^{vi}	2.767(3)		K	Cl2	3.3674(13)
K	O91	2.853(3)		K	Cl2 ^{viii}	3.4322(12)
K	O3 ^{vii}	3.034(3)		K	Cl2 ^{vii}	3.4827(13)
K	Cl3 ^{vii}	3.1049(14)		K	K ^{vi}	3.7822(12)
K	Cl1	3.2050(12)		K	Ru ^{vii}	3.9080(10)

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

In Abbildung 2.31 ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **16** mit Blick ungefähr entlang der [010]-Richtung dargestellt. Eingezeichnet sind die klassischen (gestrichelt, gelb) und nichtklassischen (gestrichelt, grau) Wasserstoffbrückenbindungen. Parallel zur *ab*-Ebene verlaufen Doppelschichten von $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{emal})]^-$ -Anionen. In jeder Doppelschicht weisen die hydrophoben Ethylmaltolatliganden der beiden Einzelschichten aufeinander zu, während die Chloridoliganden nach außen orientiert sind. Links und rechts von jeder Doppelschicht liegt eine Lage Kaliumionen, zwischen denen Methanolmoleküle eingelagert sind. Die $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{emal})]^-$ -Doppelschichten ergeben zusammen mit den links- und rechtsseitigen Kaliumschichten und den darin inkorporierten Methanolmolekülen repetitive Gesamt-doppelschichten A, die hauptsächlich durch Kaliumkontakte zusammengehalten werden ($\cdots \text{AAA} \cdots$ -Schichtfolge). In jeder Gesamtdoppelschicht bilden klassische O–H \cdots A-Wechselwirkungen isolierte Wasserstoffbrückenbindungsinseln aus, deren zirkulisches Muster nach der Graphensatztheorie^[82, 83] mit dem Deskriptor $R_1^2(5)$ (binärer Graphensatz: Ru–Cl1 \cdots H92 \cdots O3–Ru) beschrieben werden kann. Die

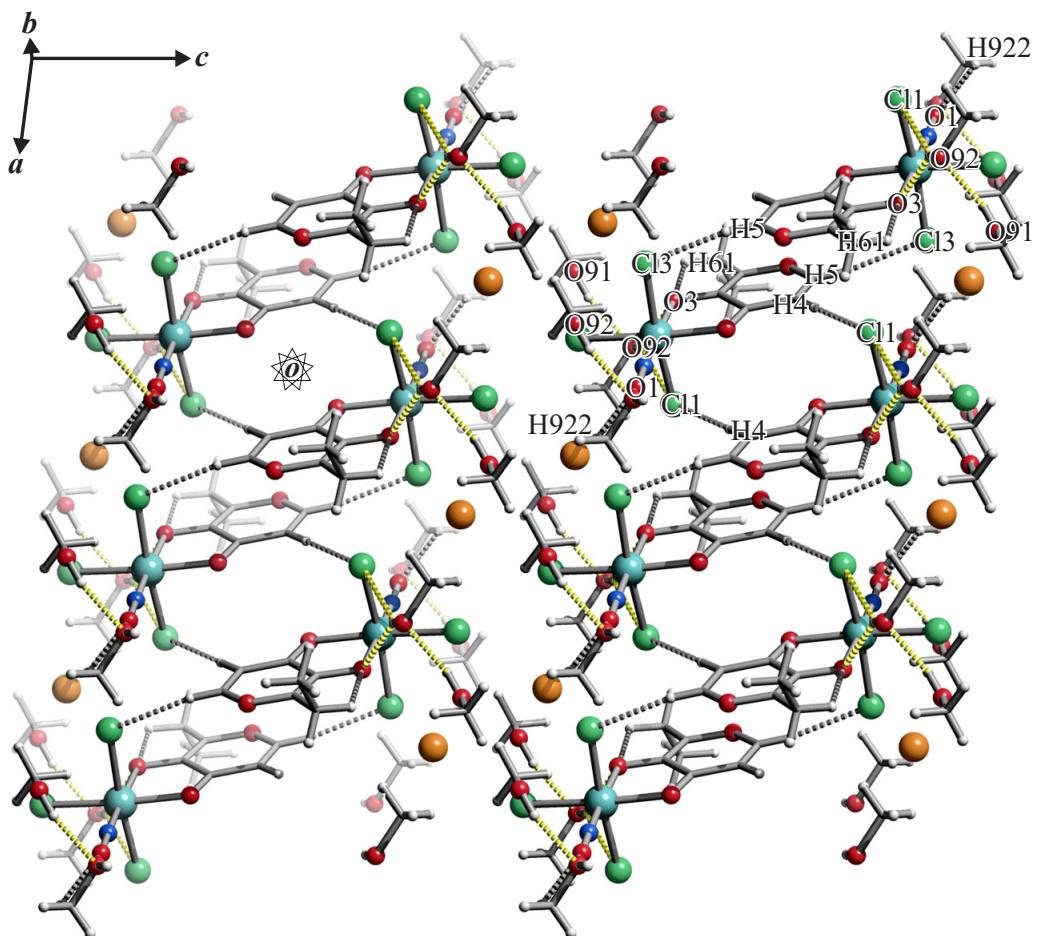


Abbildung 2.31: SCHAKAL-Darstellung der klassischen (gestrichelt, gelb) und nichtklassischen (gestrichelt, grau) Wasserstoffbrückenbindungen in **16** mit Blick ungefähr entlang [010] ($-1.2 < x < 2.2$, $-0.8 < y < 0.8$, $-0.5 < z < 1.5$). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 Å unterschreitet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Chlor (grün, groß), Kalium (orange-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

2 Ergebnisse

Tabelle 2.18: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) des freien Liganden Ethylmaltol sowie der Komplexe $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{emal})]$ und $\text{Cs}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{emal})]$. Der *coordination induced shift* (CIS) (in ppm) der Kohlenstoffatome wird gemäß $\delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{freier Ligand}}$ ($\Delta\delta$) berechnet (Nummerierung der Kohlenstoffatome: Abbildung 2.29).

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
Ethylmaltol ^a	δ	153.30	142.28	172.78	113.46	154.75	20.98	10.88
$\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{emal})]$ ^b	δ	157.14	155.87	181.38	110.88	155.44	20.81	10.83
	$\Delta\delta$	3.84	13.59	8.60	-2.58	0.69	-0.17	-0.05
$\text{Cs}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{emal})]$ ^c	δ	157.29	156.80	181.29	110.84	155.40	20.88	10.88
	$\Delta\delta$	3.99	14.52	8.51	-2.62	0.65	-0.10	0.00

^a d₆-DMSO, 100.53 MHz, 24 °C; ^b d₆-DMSO, 100.53 MHz, 24 °C; ^c d₆-DMSO, 100.53 MHz, 23 °C.

Inseln sind in [100]-Richtung über Kaliumkontakte und nichtklassische C4–H4···Cl1- beziehungsweise C5–H5···Cl3-Wasserstoffbrücken und entlang der [010]-Richtung nur über C92–H922···O1-Wechselwirkungen miteinander verknüpft. Jedes $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{emal})]^-$ -Anion bildet eine intramolekulare, nichtklassische C6–H61···O3-Wasserstoffbrückenbindung in Form eines fünfgliedrigen Rings aus. In der Nachbarschaft jedes Kaliumions befinden sich drei Sauerstoff- und fünf Chloratome, deren Abstände zu K⁺ die Summe der jeweiligen van-der-Waals-Radien um mindestens 0.39 Å unterschreiten.

In Tabelle 2.18 sind die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemischen Verschiebungen des freien Liganden Ethylmaltol sowie der Verbindungen $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{emal})]$ und $\text{Cs}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{emal})]$ aufgeführt. Die beiden C_s-symmetrischen Rutheniumprodukte sind in d₆-DMSO so solvolysebeständig, dass in den NMR-Spektren stets nur die sieben Signale einer Komplexspezies zu sehen sind. Die größten CIS-Werte der Chlorido- und Bromidoverbindung treten bei C2 ($\overline{\Delta\delta} = 14.1$ ppm) und C3 ($\overline{\Delta\delta} = 8.6$ ppm) auf. Sowohl C2 als auch C3 sind einem der koordinierenden Sauerstoffatome des Liganden direkt benachbart. CIS-Werte im mittleren Bereich findet man bei C1 ($\overline{\Delta\delta} = 3.9$ ppm), das den Ethylsubstituenten trägt und zwei Bindungen von O_{ax} entfernt liegt. Die Ethylgruppe und C5 sind in beiden Komplexen gegenüber dem freien Liganden kaum verschoben, da die Kohlenstoffatome hier bereits 3 oder mehr Bindungen vom nächsten Sauerstoffdonor entfernt sind. Die größte Hochfeldverschiebung tritt bei C4 auf ($\overline{\Delta\delta} = -2.9$ ppm). Insgesamt spannt der *coordination induced shift* in $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{emal})]$ und $\text{Cs}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{emal})]$ mit Werten zwischen -2.62 und 14.52 ppm einen sehr großen Bereich auf (siehe Kapitel 3.2.3, Seite 215).

2.1.7 $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe mit Tropolon

Setzt man $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ und $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_5]$ mit Tropolon (tropH) um, erhält man die $\{\text{RuNO}\}^6$ -Verbindungen $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{trop})] \cdot \text{tropH}$ (**18**) und $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{trop})]$ (**19**) (Abbildung 2.32).

Der Chloridokomplex bildet sich, wenn Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat und Tropolon im 1:2-Verhältnis in wässrigem Milieu ($\text{pH} = 5$) eine Stunde bei 100°C gerührt werden. Die resultierende braune Suspension wird nach sechstägigem Alterungsprozess (4°C) filtriert und das Filtrat von Lösemittel befreit. Das Rohprodukt wird mit einer Methanol/Wasser-Mischung aufgenommen und in ein offenes Kristallisationsgefäß filtriert. Innerhalb einer Woche bilden sich durch langsames Verdunsten des Lösemittels bei Raumtemperatur nadelförmige braune Kristalle von **18** (Abbildung 2.33).

Zur Darstellung von **19** versetzt man äquimolare Mengen Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat und Tropolon mit Wasser und lässt eine Stunde bei 100°C röhren. Nach Entfernen des Lösemittels wird das Rohprodukt aus wenig Methanol/Wasser umgefällt. Der mikrokristalline Niederschlag wird durch Zentrifugation isoliert und liegt nach dem Trocknungsprozess als braunes Pulver vor.

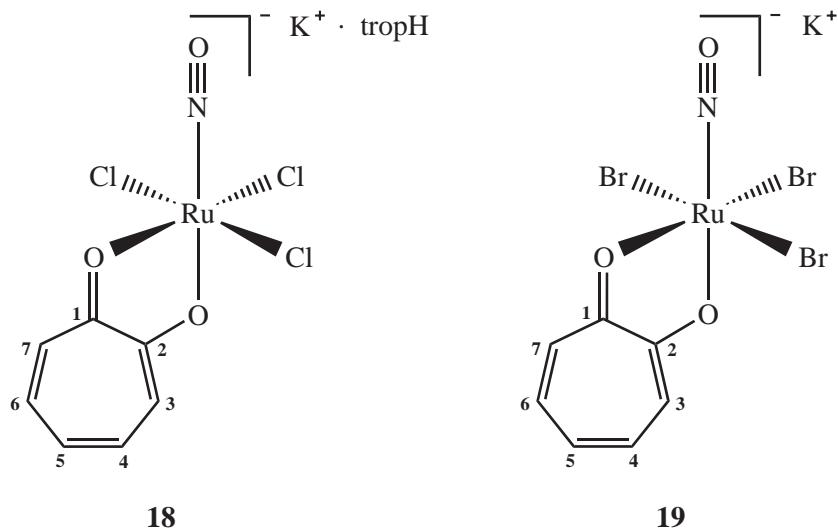


Abbildung 2.32: Strukturformeln von $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{trop})] \cdot \text{tropH}$ (**18**) und $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{trop})]$ (**19**). Die Ziffern geben die verwendete Nummerierung der Kohlenstoffatome des Liganden an.

18 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die Elementarzelle enthält vier Formeleinheiten $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{trop})] \cdot \text{tropH}$. Bei der Strukturlösung werden die Lagen der an Kohlenstoff und Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome berechnet und die Temperaturfaktoren auf ein gemeinsames U_{iso} verfeinert.

Der anionische Komplex $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{trop})]^-$ besitzt einen verzerrt oktaedrischen Strukturaufbau. Die molekulare Achse ist durch die Nitrosylgruppe (NO) und ein *trans*-NO-Sauerstoffatom (O_{ax}) festgelegt. In der äquatorialen Ebene befinden sich drei Chloridoliganden ($\text{Cl}_{\text{äq}}$) und ein Sauerstoffdonor ($\text{O}_{\text{äq}}$). Die $\text{O}_{\text{ax}}-\text{Ru}-\text{NO}$ - und $\text{Ru}-\text{N}-\text{O}$ -Winkel der Oktaederachse sind mit $178.78(8)$ und $179.3(2)^\circ$ näherungsweise linear. Die äquatorialen Ligandatome schließen mit dem $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragment $\text{Cl}_{\text{äq}}-\text{Ru}-\text{NO}-$ und $\text{O}_{\text{äq}}-\text{Ru}-\text{NO}$ -Winkel $> 90^\circ$ ein ($92.59(7)-99.05(9)^\circ$) und sind damit von der Nitrosylgruppe weggeneigt.

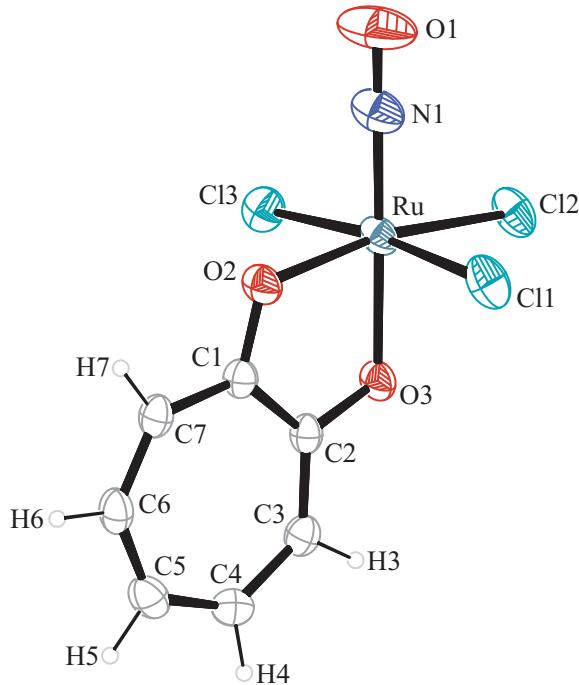


Abbildung 2.33: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{trop})]^-$ in Kristallen von **18**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): Ru–Cl1 2.3623(6), Ru–Cl2 2.3537(7), Ru–Cl3 2.3789(6), Ru–O2 2.0297(15), Ru–O3 2.0013(16), Ru–N1 1.726(2), N1–O1 1.150(4); Cl1–Ru–Cl2 91.73(2), Cl1–Ru–Cl3 173.18(2), Cl1–Ru–O2 88.85(5), Cl1–Ru–O3 86.50(5), Cl1–Ru–N1 93.62(8), Cl2–Ru–Cl3 90.47(2), Cl2–Ru–O2 168.30(5), Cl2–Ru–O3 88.62(5), Cl2–Ru–N1 92.59(7), Cl3–Ru–O2 87.69(5), Cl3–Ru–O3 87.10(5), Cl3–Ru–N1 92.73(8), O2–Ru–O3 79.74(6), O2–Ru–N1 99.05(9), O3–Ru–N1 178.78(8), Ru–N1–O1 179.3(2). Torsionswinkel ($^\circ$): O2–C1–C2–O3 –3.6(3).

Tropolon koordiniert als deprotonierter, zweizähniger Ligand über die axiale und eine äquatoriale Position an das $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragment, wobei ein Chelatfünfring ausgebildet wird. Andere Koordinationsmuster können nicht isoliert werden. Freies Tropolon wird auch als Cycloheptatrienolon bezeichnet und kann durch zwei einander gleichwertige und identische tautomere Formen beschrieben werden. Die Geschwindigkeit der tautomeren Umwandlung, bei der das Proton von einem O-Atom zum anderen überspringt, ist sehr groß. Da die Tautomerie unter Verschiebung aller Doppelbindungen des planaren Siebenrings erfolgt, kommt es zu einer Oszillation der sechs π -Elektronen.^[100] Vollständige Resonanz tritt jedoch nur in den 6- π - und 10- π -Elektronensystemen von tropH_2^+ und trop^- auf. Während die Elektronen in tropH_2^+ – ähnlich wie im Benzolkern – kreisförmig delokalisiert sind, verläuft das 10- π -Elektronensystem in trop^- ohne Ringschluss über acht Bindungen von einem Sauerstoffatom zum anderen.^[101] Die Kristallstruktur von tropH ^[101] zeigt, dass dort kein symmetrisches Muster mit äquivalenten Sauerstoffatomen und damit keine vollständige Delokalisierung vorliegt. Die C–O-Bindung der Ketogruppe ist mit 1.261(3) \AA deutlich kürzer als die C–OH-Bindung (1.333(3) \AA). Außerdem können im Siebenring alternierende C–C-Bindungslängen beobachtet werden. Der OC–COH-Abstand beträgt 1.454(4) \AA und ist merklich länger als die anderen C–C-Bindungen. Alle Bindungslängen und -winkel stimmen gut mit den entsprechenden Werten des kokristallisierten tropH in $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{trop})] \cdot \text{tropH}$ (**18**) überein. Betrachtet man die Kristallstruktur von Natriumtropolonat, die das trop^- -Anion enthält,^[102] sieht man, dass das Molekülion jetzt C_{2v} -Symmetrie besitzt. Mitei-

2 Ergebnisse

nander korrespondierende C–O- und C–C-Bindungen sind unter Berücksichtigung der jeweiligen Standardabweichungen gleich lang (C1–O2/C2–O3: 1.27, C2–C3/C1–C7: 1.43, C3–C4/C7–C6: 1.40, C4–C5/C6–C5: 1.38 Å) und immer noch deutlich kürzer als die C1–C2-Bindung (1.484(6) Å). Auch in $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{trop})]^-$ sind miteinander korrespondierende Bindungen gleich lang (C1–O2/C2–O3: 1.31, C2–C3/C1–C7: 1.39, C3–C4/C7–C6: 1.38, C4–C5/C6–C5: 1.38 Å). Die geringen Bindungsunterschiede zwischen den einzelnen Paaren und der vergleichsweise lange C1–C2-Abstand (1.443(3) Å) zeigen, dass ein delokalisiertes 10- π -Elektronensystem vorliegt.

Die Ru–NO- und N–O-Bindungslängen in **18** nehmen mit 1.726(2) und 1.150(4) Å eine für $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe typische Größenordnung an. Die Ru–O_{ax}-Bindung ist aufgrund des *trans*-Einflusses der Nitrosylgruppe etwas kürzer als Ru–O_{äq}. In der äquatorialen Ebene ist der Ru–Cl2-Abstand kürzer als Ru–Cl1 und Ru–Cl3, da sich der *trans*-Einfluss von O_{äq} bemerkbar macht. Vergleicht man die Ru–O_{ax/äq}-Bindungslängen in **18** mit denen anderer Ruthenium-Tropolonato-Komplexe wie $[(\eta^6-p\text{-cym})\text{Ru}(\text{trop})(\text{H}_2\text{O})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ ^[103] (*p*-cym = *p*-Cymol) und $[\text{Ru}(\text{trop})_3]$,^[104] so stellt man fest, dass

Tabelle 2.19: Abstände (Å) und Winkel (°) der klassischen (O–H···A) und nichtklassischen (C–H···A) Wasserstoffbrückenbindungen in **18** (D: Donor, A: Akzeptor). Abstände (Å) der kurzen Nichtwasserstoffkontakte der Kalium-Koordinationssphäre (V: K, W: Kontaktatom 2). Abstände (Å) und Winkel (°) der π – π -Wechselwirkungen von Ring 1 (C1–C2–C3–C4–C5–C6–C7, Zentroid: Cg1) und 2 (C8–C9–C10–C11–C12–C13–C14, Zentroid: Cg2) (α : Diederwinkel zwischen Ebene I und J; β : Winkel zwischen dem Vektor CgI→CgJ und der Normalen zu Ebene I; CgI \perp Ring J: Lot von CgI auf Ring J; CgJ \perp Ring I: Lot von CgJ auf Ring I). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 (Wasserstoffbrückenbindungen) oder 0.2 Å (Kalium-Koordinationssphäre) unterschreitet; π – π -Wechselwirkungen werden nur für Cg···Cg-Abstände unter 4.0 Å betrachtet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage. TropH: C₇(8–14)H₅(10–14)O(4)O(5)H(85).

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
O5	H85	O4	2.498(3)	0.84	1.98	119
C3	H3	Cl2 ⁱ	3.613(2)	0.95	2.66	178
C11	H11	Cl1 ⁱⁱ	3.661(3)	0.95	2.78	154
C13	H13	O2 ⁱⁱⁱ	3.419(4)	0.95	2.57	149
V	W	V···W		V	W	V···W
K	O4	2.5996(19)		K	Cl2	3.2398(8)
K	O3	2.9243(15)		K	Cl1	3.3125(10)
K	O3 ⁱ	3.2137(17)		K	Cl2 ⁱ	3.3140(10)
K	Cl3 ^{iv}	3.1418(7)		K	Ru	3.8801(6)
K	Cl3 ⁱ	3.1964(9)		K	Ru ⁱ	4.0037(7)
CgI	CgJ	CgI···CgJ	α	β	CgI \perp Ring J	CgJ \perp Ring I
Cg1	Cg1 ^v	3.8942(14)	0.00	30.64	3.350	3.350
Cg1	Cg2 ^{vi}	3.7684(15)	10.60	27.87	3.353	3.419
Cg2	Cg2 ⁱⁱ	3.9571(16)	0.00	33.40	3.304	3.304

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

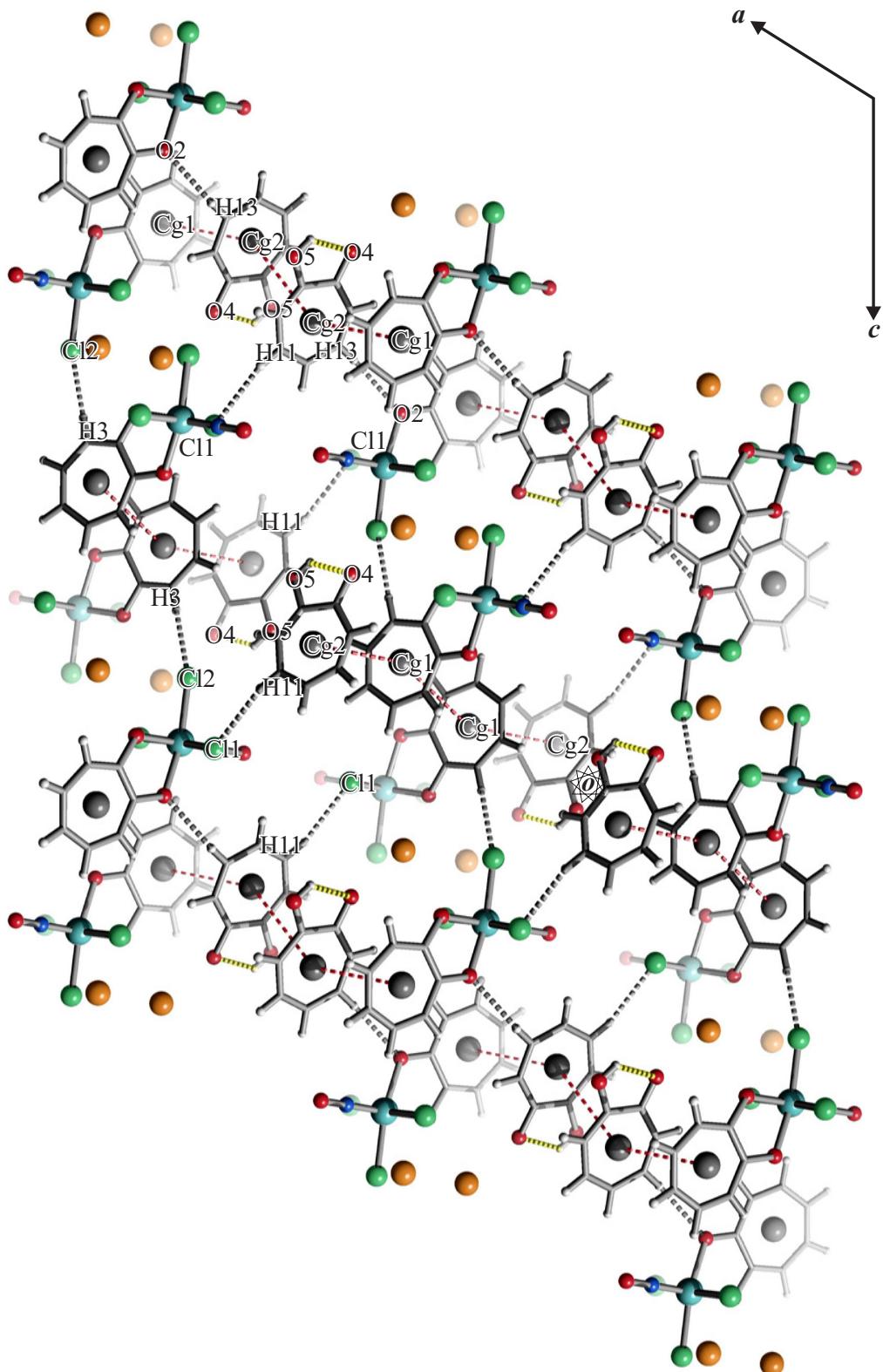


Abbildung 2.34: SCHAKAL-Darstellung der klassischen (dick gestrichelt, gelb) und nichtklassischen (dick gestrichelt, grau) Wasserstoffbrückenbindungen ($H \cdots A < \text{van-der-Waals-Abstand} - 0.1 \text{ \AA}$) sowie der $\pi\cdots\pi$ -Wechselwirkungen (dünn gestrichelt, rot) ($Cg \cdots Cg < 4.0 \text{ \AA}$) in **18** mit Blick entlang $[0\bar{1}0]$ ($-0.8 < x < 1.8$, $-0.5 < y < 0.5$, $-0.8 < z < 0.8$). Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Chlor (grün, groß), Zentroid (Cg, grau, groß), Kalium (orange-braun, groß), Kohlenstoff (graublau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

2 Ergebnisse

die Abstände des Ru^{III}-Komplexes $[\text{Ru}(\text{trop})_3]$ (2.02 Å) eher in der Größenordnung von **18** liegen als die des Ru^{II}-Komplexes $[(\eta^6\text{-}p\text{-cym})\text{Ru}(\text{trop})(\text{H}_2\text{O})]\text{CF}_3\text{SO}_3$ (2.06 Å). Dies lässt auf eine starke $\text{Ru}^{\text{II}} \rightarrow \pi^*(\text{NO}^+)$ -Rückbindung (spektroskopische Oxidationsstufen) in **18** schließen.

Die klassischen ($\text{O}-\text{H}\cdots\text{A}$) und nichtklassischen ($\text{C}-\text{H}\cdots\text{A}$)^[81] Wasserstoffbrückenbindungen sowie die kurzen Nichtwasserstoffkontakte ($\text{V}\cdots\text{W}$) der Kalium-Koordinationssphäre in **18** sind mit den zugehörigen Symmetrieanweisungen in Tabelle 2.19 aufgeführt. Auch die $\pi\cdots\pi$ -Wechselwirkungen der Tropolonringe 1 (C1–C2–C3–C4–C5–C6–C7, Zentroid: Cg1) und 2 (C8–C9–C10–C11–C12–C13–C14, Zentroid: Cg2) sind dargestellt. Signifikante $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ -Wechselwirkungen treten nicht auf.

Abbildung 2.34 zeigt einen Ausschnitt der Kristallstruktur von **18** mit Blick entlang der [010]-Richtung. Klassische Wasserstoffbrücken sind nur in Form von intramolekularen O5–H85…O4-Wechselwirkungen des freien Tropolons vorhanden (S(5)).^[82,83] Parallel zur *ab*-Ebene verlaufen A- und B-Doppelschichten mit $[\cdots\text{ABABAB}\cdots]$ -Schichtfolge. Jede der Doppelschichten enthält freies tropH und einander paarweise gegenüberliegende $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{trop})]^-$ -Anionen, deren hydrophobe trop-Liganden zur Mitte hin weisen, während die Chlorido- und Nitrosylliganden nach außen orientiert sind. Im Inneren der Doppelschichten folgen abwechselnd zwei trop- und zwei tropH-Einheiten so aufeinander, dass in Doppelschicht A $\pi\cdots\pi$ -Wechselwirkungen entlang [110] auftreten. In B verlaufen die $\pi\cdots\pi$ -Stapel in [1T0]-Richtung. Neben $\pi\cdots\pi$ -Wechselwirkungen sorgen ausgedehnte Kaliumkontakte und C13–H13…O2-Wasserstoffbrücken für den Zusammenhalt innerhalb der Doppelschichten. A und B selbst sind durch weitere Kaliumkontakte und C–H…Cl-Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft. Jedes Kaliumion ist von drei Sauerstoff- und fünf Chloratomen koordiniert, deren Abstände zu K^+ die Summe der jeweiligen van-der-Waals-Radien um mindestens 0.43 Å unterschreiten.

In Tabelle 2.20 sind die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemischen Verschiebungen des freien Liganden Tropolon sowie der Komplexe $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{trop})]$ und $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{trop})]$ angegeben. Beide Produkte sind in $d_6\text{-DMSO}$ so solvolysebeständig, dass die NMR-Spektren stets nur eine Koordinationsspezies zeigen. Tropolon liegt im einfach deprotonierten Zustand als C_{2v} -symmetrisches Molekül vor. Durch die Koordination an das $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragment wird die Symmetrie auf C_s reduziert. Da die Spiegelebene in der Ebene des Tropolonliganden liegt, wird die chemische Äquivalenz der Kohlenstoffatome C1/2, C3/7 und C4/6 aufgehoben. Für die korrekte Zuordnung der resultierenden sieben $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale wird ein Startpunkt benötigt, an dem zweidimensionale NMR-Methoden ($^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY, $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMQC und $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC) ansetzen können. Aus DFT-Berechnungen zu den Komplexanionen $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{trop})]^-$ und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{trop})]^-$ ergeben sich für die beiden Paare C3/7 und C4/6 geeignete Ausgangspunkte. Die Kohlenstoffatome C1 und C2 sind in den NMR-Spektren der Produkte so eng benachbart, dass die DFT-Ergebnisse nicht verlässlich sind. Mit Ausnahme von C1/2 in $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{trop})]$ stimmt die relative Reihenfolge der vollständig berechneten und der mittels DFT-Ausgangspunkt und 2D-NMR-Methoden bestimmten Signale in beiden Komplexen überein.

Die größten CIS-Werte findet man sowohl in $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{trop})]^-$ als auch in $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{trop})]^-$ bei C1 ($\overline{\Delta\delta} = 11.7$ ppm) und C2 ($\overline{\Delta\delta} = 11.8$ ppm), die den koordinierenden Sauerstoffatomen direkt benachbart sind. C5 liegt mit vier Bindungen am weitesten vom nächsten O-Donor entfernt und ist gegenüber dem freien Liganden nur wenig tieffeldverschoben ($\overline{\Delta\delta} = 1.1$ ppm). Die $\Delta\delta$ -Werte der übrigen

2 Ergebnisse

Kohlenstoffatome liegen mit 1.57–2.13 ppm in einem sehr engen Bereich. Die einzige Ausnahme bildet C7, das zwei Bindungen von O_{aq} entfernt ist, und CIS-Werte von durchschnittlich 4.0 ppm besitzt.

Tabelle 2.20: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) des freien Liganden Tropolon sowie der Komplexe K[Ru(NO)Cl₃(trop)] und K[Ru(NO)Br₃(trop)]. Der *coordination induced shift* (CIS) (in ppm) der Kohlenstoffatome wird gemäß $\delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{freier Ligand}}$ ($\Delta\delta$) berechnet. Unter den CIS-Werten sind die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemischen Verschiebungen (in ppm) aufgeführt, die sich aus DFT-Berechnungen für die Komplexanionen [Ru(NO)Cl₃(trop)][−] und [Ru(NO)Br₃(trop)][−] ergeben (PBE1PBE/SDD für Ruthenium/6-311++G(2d, p) für Nichtmetallatome; TMS als Referenz) (Nummerierung der Kohlenstoffatome: Abbildung 2.32).

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7
Tropolon ^a	δ	171.75	171.75	124.37	137.27	127.91	137.27	124.37
K[Ru(NO)Cl ₃ (trop)] ^b	δ	183.45	183.10	126.26	139.40	129.05	138.85	128.42
	$\Delta\delta$	11.70	11.35	1.89	2.13	1.14	1.58	4.05
[Ru(NO)Cl ₃ (trop)] [−] [◦]	δ	191.78	192.38	127.70	140.87	122.36	139.26	129.27
K[Ru(NO)Br ₃ (trop)] ^c	δ	183.43	183.95	126.44	139.31	128.95	138.84	128.35
	$\Delta\delta$	11.68	12.20	2.07	2.04	1.04	1.57	3.98
[Ru(NO)Br ₃ (trop)] [−] [◦]	δ	191.64	192.76	128.31	140.85	122.67	139.50	129.84

^a d₆-DMSO, 100.53 MHz, 24 °C; ^b d₆-DMSO, 100.53 MHz, 25 °C; ^c d₆-DMSO, 100.53 MHz, 24 °C; [◦] DFT.

2.1.8 {RuNO}⁶-Komplex mit Iminodiessigsäure

Die Darstellung des {RuNO}⁶-Komplexes K[Ru(NO)Cl₂(ida)] (**20**) gelingt durch Umsetzung von K₂[Ru(NO)Cl₅] mit einer äquimolaren Menge Iminodiessigsäure (idaH₂) in einem Ethanol/Wasser-Gemisch (pH = 5). Man erhitzt zwei Stunden unter Rückfluss und entfernt anschließend das Lösemittel. Das Rohprodukt wird mit wenig Wasser aufgenommen, in ein offenes Kristallisierungsgefäß filtriert und bei Raumtemperatur gelagert. Nach einigen Wochen fällt **20** in Form eines rot-braunen, amorphen Feststoffs aus, der isoliert und im Vakuum getrocknet wird.

Kristalle der Verbindung können nicht erhalten werden. Die Zusammensetzung und Struktur des Komplexes kann jedoch mit Hilfe anderer analytischer Methoden (Elementaranalyse, Massenspektrometrie, ¹H- und $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie, IR- und UV/Vis-Spektroskopie) eindeutig bestimmt werden. Zudem reagieren einige Iminodiessigsäure-Derivate (*N*-Methyliminodiessigsäure, *N*-(2-Hydroxyethyl)-iminodiessigsäure und *N*-Benzyliminodiessigsäure) unter ähnlichen Bedingungen wie idaH₂ mit K₂[Ru(NO)Cl₅] und fallen dabei in kristalliner Form an. Die Kristallstrukturanalyse dieser derivatisierten Verbindungen zeigt, dass stets das gleiche Koordinationsmuster vorliegt: Eine Carboxylatgruppe koordiniert *trans* zu NO, während die zweite Carboxylatfunktion und das N-Donoratom in der äquatorialen Ebene liegen. Die Iminodiessigsäure bindet unter Ausbildung des gleichen facialen Koordinationsmusters mit allen drei Donoratomen an das {RuNO}⁶-Fragment (Abbildung 2.35).

In Tabelle 2.21 sind die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemischen Verschiebungen der freien Iminodiessigsäure und des Komplexes **20** aufgeführt. K[Ru(NO)Cl₂(ida)] ist in d₆-DMSO über einen Zeitraum von mindestens

2 Ergebnisse

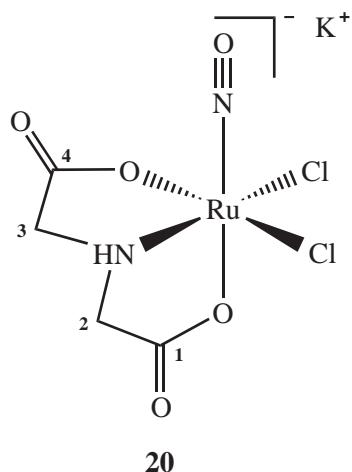


Abbildung 2.35: Strukturformel von $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{idc})]$ (**20**). Die Ziffern geben die verwendete Nummerierung der Kohlenstoffatome des Liganden an.

tens 24 Stunden solvolysebeständig. IdaH_2 ist eine C_s -symmetrische Verbindung, deren $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum zwei Signale zeigt. Durch die Koordination an das $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragment geht die C_s -Symmetrie verloren und die chemische Äquivalenz der Carboxylat- und Methylengruppen wird aufgehoben. Die erwarteten vier $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale sind auf drei reduziert, da C2 und C3 des C_1 -symmetrischen $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{idc})]$ -Komplexes zufällig zusammenfallen.

Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale der beiden Carboxylatgruppen von **20** lassen sich mit NMR-spektroskopischen Methoden allein nicht zuordnen. Deshalb werden für das Komplexanion $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{idc})]^-$ DFT-Berechnungen durchgeführt, um die isotropen magnetischen ^{13}C -Abschirmtensoren (*isotropic magnetic shielding tensors*) der Verbindung zu erhalten. Laut DFT-Berechnungen ist die axiale Carboxylatgruppe (*trans* zu NO) stärker abgeschirmt als die äquatoriale. Die Diskrepanz zwischen berechneten und gemessenen Werten ist trotz der Verwendung eines Pseudopotentials für Ruthenium und des Verzichts

Tabelle 2.21: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) des freien Liganden Iminodiessigsäure sowie des Komplexes $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{idc})]$. Der *coordination induced shift* (CIS) (in ppm) der Kohlenstoffatome wird gemäß $\delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{freier Ligand}}$ ($\Delta\delta$) berechnet. Unter den CIS-Werten sind die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemischen Verschiebungen (in ppm) aufgeführt, die sich aus DFT-Berechnungen für das Komplexanion $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{idc})]^-$ ergeben (PBE1PBE/SDD für Ruthenium/6-311++G(2d, p) für Nichtmetallatome; TMS als Referenz) (Nummerierung der Kohlenstoffatome: Abbildung 2.35).

		C1	C2	C3	C4
Iminodiessigsäure ^a	δ	169.95	47.97	47.97	169.95
$\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{idc})]^b$	δ	177.56	58.07	58.07	180.62
	$\Delta\delta$	7.61	10.10	10.10	10.67
$[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{idc})]^- \diamond$	δ	179.98	61.27	61.23	181.17

^a D_2O , d_6 -DMSO-Siedekapillare als externer Standard, 100.53 MHz, 24 °C; ^b d_6 -DMSO, 100.53 MHz, 24 °C; \diamond DFT.

auf ein Lösemittelmodell gering (0.55–3.20 ppm). Die größten CIS-Werte des $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{ida})]^-$ -Komplexes treten bei C4 der äquatorialen Carboxylatgruppe auf (10.67 ppm), gefolgt von den Methylen-Kohlenstoffatomen C2/C3 (10.10 ppm). Da auch C1 der *trans*-NO-Carboxylatgruppe mit 7.61 ppm einen relativ großen CIS erfährt, wird in **20** nur ein kleiner $\Delta\delta$ -Bereich abgedeckt (siehe Kapitel 3.2.3, Seite 215).

2.1.9 $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe mit N-Methyliminodiessigsäure

Ausgehend von den Nitrosylruthenium-Komplexen $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$, $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_5]$ und $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_5]$ können durch Umsetzung mit *N*-Methyliminodiessigsäure (*midaH₂*) die $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{mida})] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**21**), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{mida})] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**22**) und $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{mida})] \cdot 1.25 \text{ H}_2\text{O}$ (**23**) synthetisiert werden (Abbildung 2.36).

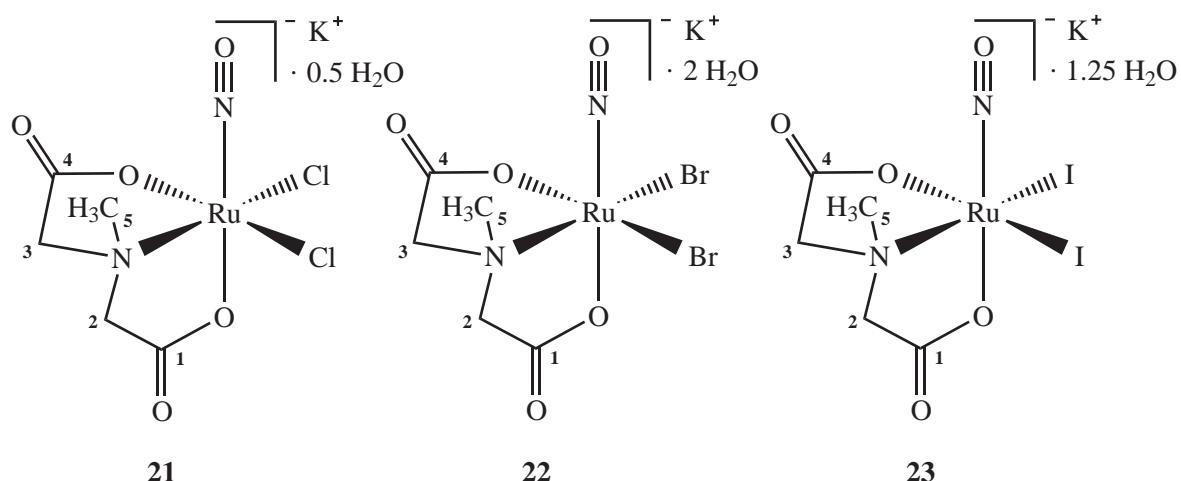


Abbildung 2.36: Strukturformeln von $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{mida})] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**21**), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{mida})] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**22**) und $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{mida})] \cdot 1.25 \text{ H}_2\text{O}$ (**23**). Die Ziffern geben die verwendete Nummerierung der Kohlenstoffatome des Liganden an.

Der Chloridokomplex wird dargestellt, indem man äquimolare Mengen Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat und *N*-Methyliminodiessigsäure in einem Ethanol/Wasser-Gemisch (pH = 5) zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach Ablauf der Reaktionszeit wird das Lösemittel entfernt und das Rohprodukt mit wenig Wasser aufgenommen. Man filtriert die konzentrierte Lösung in ein offenes Kristallisierungsgefäß, das bei Raumtemperatur gelagert wird, und erhält nach einem Tag rot-braune Kristalle von **21** (Abbildung 2.37).

Die Synthese des Bromidokomplexes erfolgt ausgehend von $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_5]$ und *midaH₂*. Die beiden Edukte werden im 1:1-Verhältnis in einem Ethanol/Wasser-Gemisch (pH = 5) miteinander umgesetzt. Nach einstündigem Erhitzen unter Rückfluss wird das Lösemittel entfernt und der Rückstand mit geringen Mengen Methanol und Wasser aufgenommen. Man filtriert die Produktlösung in ein Kristallisierungsgefäß, in dem sich nach zwei Tagen durch langsames Verdunsten der Solventien bei Raumtemperatur rot-braune Kristalle von **22** bilden (Abbildung 2.38).

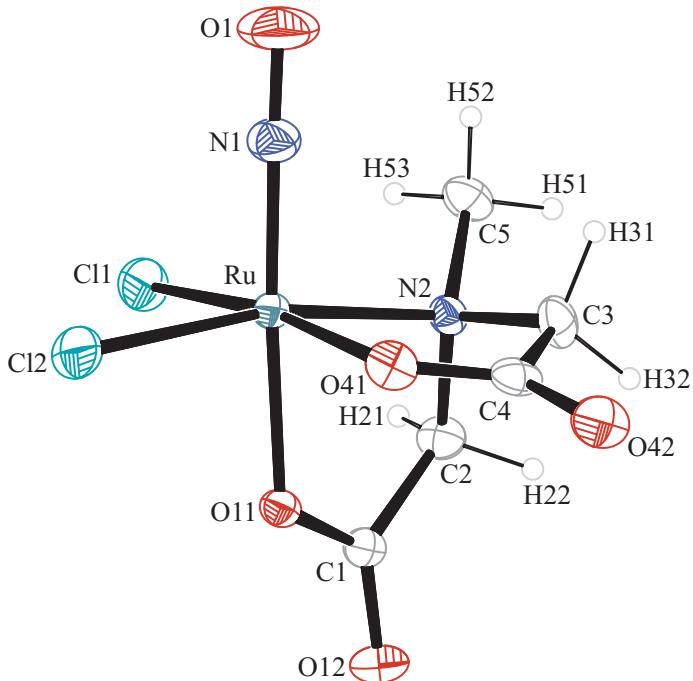


Abbildung 2.37: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{mida})]^-$ in Kristallen von **21**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): Ru–Cl1 2.3372(6), Ru–Cl2 2.3613(6), Ru–O11 2.0252(14), Ru–O41 2.0562(14), Ru–N1 1.740(2), Ru–N2 2.0944(14), N1–O1 1.138(3); Cl1–Ru–Cl2 90.11(2), Cl1–Ru–O11 89.12(4), Cl1–Ru–O41 170.10(4), Cl1–Ru–N1 92.33(6), Cl1–Ru–N2 92.11(4), Cl2–Ru–O11 87.67(4), Cl2–Ru–O41 92.02(4), Cl2–Ru–N1 95.54(6), Cl2–Ru–N2 168.38(4), O11–Ru–O41 81.31(5), O11–Ru–N1 176.47(7), O11–Ru–N2 80.97(5), O41–Ru–N1 97.08(7), O41–Ru–N2 83.93(5), N1–Ru–N2 95.76(7), Ru–N1–O1 176.54(18). Torsionswinkel ($^\circ$): O11–C1–C2–N2 23.6(2); N2–C3–C4–O41 –24.4(3). Faltungsparameter: ^[76,77] Ru–O11–C1–C2–N2: $Q_2 = 0.3301(15)$ \AA , $\phi_2 = 324.8(3)^\circ$ ($E_{\text{N}2}$); Ru–O41–C4–C3–N2: $Q_2 = 0.2165(18)$ \AA , $\phi_2 = 121.2(4)^\circ$ (${}^{\text{N}2}T_{\text{C}3}$).

Lässt man äquimolare Mengen Dikaliumpentaiodidonitrosylruthenat und *N*-Methyliminodiessigsäure in wässrigem Milieu ($\text{pH} = 5$) bei 100°C miteinander reagieren und regelt alle 20 Minuten den sinkenden pH-Wert nach, dann resultiert nach einer Gesamtreaktionsdauer von 70 Minuten eine hellbraune Lösung, die den Iodidokomplex $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{mida})]$ enthält. Nach vollständigem Entfernen des Lösemittels wird das Rohprodukt mit wenig Wasser aufgenommen und filtriert. Innerhalb von 24 Stunden fällt aus dem Filtrat ein mikrokristalliner Feststoff aus, der in einer Aceton/Wasser-Mischung gelöst wird. Nach wenigen Tagen bilden sich durch Verdunsten des Lösemittels bei Raumtemperatur braune Kristalle von **23** (Abbildung 2.39).

21 und **23** kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit einer Komplexeinheit $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{mida})]$ und 0.5 H_2O beziehungsweise zwei Komplexeinheiten $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{mida})]$ und 2.5 H_2O pro asymmetrischer Einheit. Die Elementarzellen enthalten acht Formeleinheiten $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{mida})] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$ und 16 Formeleinheiten $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{mida})] \cdot 1.25 \text{H}_2\text{O}$. Bei den Strukturlösungen werden die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome berechnet. Das Wasserstoffatom des Kristallwassermoleküls in **21** kann in einer Differenzfouriersynthese lokalisiert und der O–H-Abstand auf 0.73(1) \AA verfeinert werden. In **23** werden die Wasserstoffatome der Kristall-

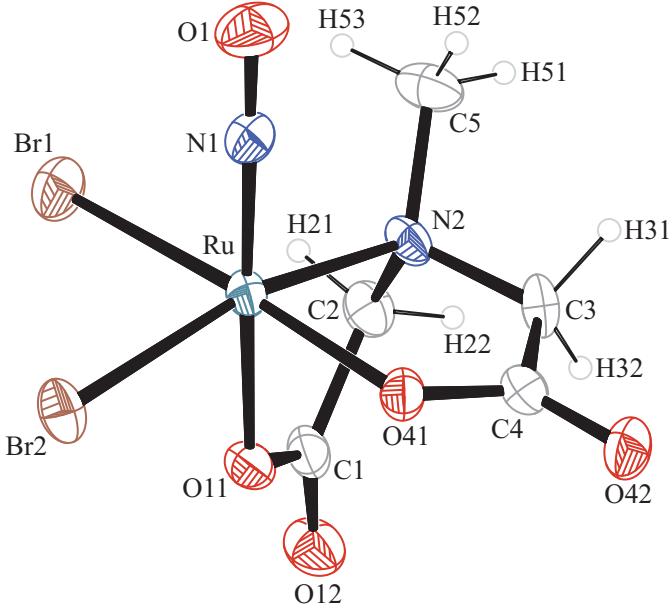


Abbildung 2.38: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{mida})]^-$ in Kristallen von **22**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): Ru–Br1 2.4981(5), Ru–Br2 2.5017(4), Ru–O11 2.027(2), Ru–O41 2.045(2), Ru–N1 1.740(3), Ru–N2 2.113(3), N1–O1 1.143(4); Br1–Ru–Br2 89.37(2), Br1–Ru–O11 89.92(7), Br1–Ru–O41 174.17(7), Br1–Ru–N1 88.57(10), Br1–Ru–N2 93.81(9), Br2–Ru–O11 88.57(7), Br2–Ru–O41 91.42(7), Br2–Ru–N1 95.91(11), Br2–Ru–N2 166.87(9), O11–Ru–O41 84.33(10), O11–Ru–N1 175.25(13), O11–Ru–N2 78.71(11), O41–Ru–N1 97.10(12), O41–Ru–N2 84.16(11), N1–Ru–N2 96.90(14), Ru–N1–O1 173.7(3). Torsionswinkel ($^\circ$): O11–C1–C2–N2 27.2(4); N2–C3–C4–O41 –3.6(5). Faltungsparameter: ^[76, 77] Ru–O11–C1–C2–N2: $Q_2 = 0.436(3)$ \AA , $\phi_2 = 328.6(5)^\circ$ (E_{N2}).

wassermoleküle nicht berücksichtigt. Die Verfeinerung der Temperaturfaktoren aller Wasserstoffatome erfolgt jeweils auf ein gemeinsames U_{iso} .

Die Strukturlösung von **22** gelingt in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbcn$. Die Elementarzelle enthält acht Formeleinheiten $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{mida})] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$. Die Wasserstoffatome der Kristallwasserstoffmoleküle werden in Differenzfouriersynthesen lokalisiert und die O–H- und H···H-Abstände auf 0.86(1) \AA beziehungsweise das 1.57fache dieses Wertes verfeinert. Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome werden berechnet. Die Verfeinerung der Temperaturfaktoren aller Wasserstoffatome erfolgt auf ein gemeinsames U_{iso} .

Die anionischen Komplexe $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2(\text{mida})]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) besitzen eine verzerrt oktaedrische Struktur. Die molekulare Achse wird durch die Nitrosylliganden (NO) und die *trans*-NO-Sauerstoffatome der Carboxylatgruppen (O_{ax}) festgelegt. Die äquatoriale Ebene wird von zwei *cis*-Halogenidoliganden ($\text{Cl}/\text{Br}/\text{I}_{\text{aq}}$), einem Stickstoff- und einem Sauerstoffatom ($\text{N}/\text{O}_{\text{aq}}$) aufgespannt. Die äquatorialen Ligandatome (L_{aq}) schließen mit Ruthenium und dem Stickstoff der Nitrosylgruppe $\text{L}_{\text{aq}}\text{–Ru–NO}$ -Winkel $> 90^\circ$ ein (**21**: 92.33(6)–97.08(7) $^\circ$, **22**: 95.91(11)–97.10(12) $^\circ$, **23**: 91.08(13)–97.88(15) $^\circ$) und sind damit von NO weggeneigt. Die einzige Ausnahme stellt der Br1–Ru–N1-Winkel in **22** mit 88.57(10) $^\circ$ dar. Die Oktaederachsen sind mit $\text{O}_{\text{ax}}\text{–Ru–NO}$ - und Ru–N–O-Winkeln zwischen 173.7(3) und 177.9(4) $^\circ$ näherungsweise linear. Die zweifach deprotonierte *N*-Methyliminodiessigsäure koordiniert mit ihren drei funktionellen Gruppen facial an die $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragmente, wobei jeweils zwei fünfgliedrige Chelatringe ausgebildet werden.

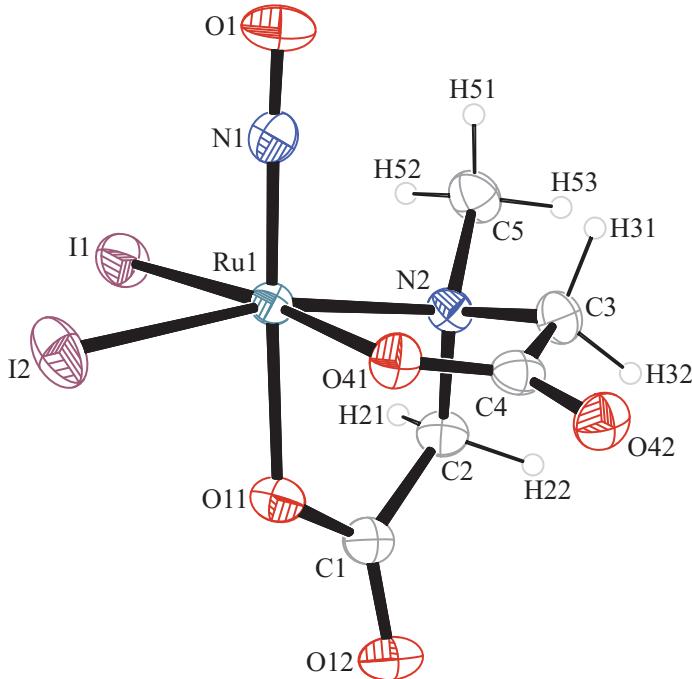


Abbildung 2.39: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{mida})]^-$ in Kristallen von **23**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Dargestellt ist nur eines der beiden Komplexanionen der asymmetrischen Einheit. Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–I1 2.6793(5) [Ru2–I3 2.6673(5)], Ru1–I2 2.6667(5) [Ru2–I4 2.6779(5)], Ru1–O11 2.029(3) [Ru2–O61 2.027(3)], Ru1–O41 2.091(3) [Ru2–O91 2.095(3)], Ru1–N1 1.730(4) [Ru2–N3 1.745(4)], Ru1–N2 2.135(3) [Ru2–N4 2.149(3)], N1–O1 1.135(5) [O2–N3 1.111(5)]; I1–Ru1–I2 91.38(2) [I3–Ru2–I4 91.86(2)], I1–Ru1–O11 91.06(8) [I3–Ru2–O61 90.78(8)], I1–Ru1–O41 172.39(8) [I3–Ru2–O91 170.79(8)], I1–Ru1–N1 91.08(13) [I3–Ru2–N3 91.57(13)], I1–Ru1–N2 93.14(9) [I3–Ru2–N4 93.37(9)], I2–Ru1–O11 87.32(8) [I4–Ru2–O61 86.60(8)], I2–Ru1–O41 90.96(8) [I4–Ru2–O91 91.12(8)], I2–Ru1–N1 93.97(12) [I4–Ru2–N3 94.70(11)], I2–Ru1–N2 167.23(9) [I4–Ru2–N4 166.72(9)], O11–Ru1–O41 81.83(11) [O61–Ru2–O91 80.69(11)], O11–Ru1–N1 177.48(16) [O61–Ru2–N3 177.28(16)], O11–Ru1–N2 80.67(12) [O61–Ru2–N4 81.13(12)], O41–Ru1–N1 95.98(15) [O91–Ru2–N3 96.87(15)], O41–Ru1–N2 83.11(12) [O91–Ru2–N4 81.94(12)], N1–Ru1–N2 97.88(15) [N3–Ru2–N4 97.35(15)], Ru1–N1–O1 177.9(4) [Ru2–N3–O2 177.6(4)]. Torsionswinkel (°): O11–C1–C2–N2 29.7(5) [O61–C6–C7–N4 –35.1(5)]; N2–C3–C4–O41 –25.7(5) [N4–C8–C9–O91 36.0(5)]. Faltungsparameter: ^[76,77] Ru1–O11–C1–C2–N2: $Q_2 = 0.321(4)$ Å, $\phi_2 = 312.8(6)^\circ$ (C^2T_{N2}) [Ru2–O61–C6–C7–N4: $Q_2 = 0.302(4)$ Å, $\phi_2 = 115.7(6)^\circ$ (E_{C7})]; Ru1–O41–C4–C3–N2: $Q_2 = 0.228(4)$ Å, $\phi_2 = 121.6(9)^\circ$ (N^2T_{C3}) [Ru2–O91–C9–C8–N4: $Q_2 = 0.315(4)$ Å, $\phi_2 = 300.2(6)^\circ$ (C^8T_{N4})].

Die Ru–NO- und N–O-Bindungen der $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2(\text{mida})]$ -Komplexe ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) liegen mit Werten im Bereich von 1.730(4)–1.745(4) Å respektive 1.111(5)–1.143(4) Å in einer für $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe üblichen Größenordnung. Der Nitrosylligand übt als starker π -Akzeptor einen deutlichen *trans*-Einfluss aus. Dies führt dazu, dass die Ru–O_{ax}-Abstände im Durchschnitt 0.045 Å kürzer als die Ru–O_{äq}-Bindungen sind. Die Ru–O_{ax}-, Ru–O_{äq}- und Ru–N_{äq}-Bindungslängen nehmen – mit Ausnahme von Ru–O_{äq} in **22** – vom Chlorido- über den Bromido- hin zum Iodidokomplex zu, während der Ru–NO-Abstand kleiner wird. Die Zunahme des π -Donorcharakters der Halogenidoliganden in der Reihe $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ sollte mit einer Verlängerung der N–O-Bindung einhergehen. Dies trifft jedoch nur auf **21** und **22** zu. Der N–O-Abstand des Iodidokomplexes ist dagegen kleiner als der des Chloridokomplexes. Die CSD-Suche (Version 5.29, November 2007) nach anderen Ruthenium-mida-Verbindungen mit

2 Ergebnisse

Tabelle 2.22: Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) der nichtklassischen ($\text{C}-\text{H}\cdots\text{A}$) Wasserstoffbrückenbindungen in **21** (D: Donor, A: Akzeptor); klassische ($\text{O}-\text{H}\cdots\text{A}$) Wasserstoffbrückenbindungen werden nicht gefunden. Abstände (\AA) der kurzen Nichtwasserstoffkontakte der Kalium-Koordinationssphäre (V: K, W: Kontaktatom 2). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 ($\text{Wasserstoffbrückenbindungen}$) oder 0.2 \AA ($\text{Kalium-Koordinationssphäre}$) unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage. Lösemittelmolekül: $\text{H}_2(911/911')\text{O}(91)$.

D	H	A	D \cdots A	D-H	H \cdots A	D-H \cdots A
V	W	V \cdots W		V	W	V \cdots W
C2	H21	Cl2 ⁱ	3.498(2)	0.99	2.76	132
C2	H22	O41 ⁱⁱ	3.429(2)	0.99	2.61	141
C3	H31	O11 ⁱⁱⁱ	3.129(2)	0.99	2.46	125
C5	H51	Cl2 ⁱⁱ	3.713(2)	0.98	2.75	168
C5	H52	C11 ⁱⁱⁱ	3.503(2)	0.98	2.76	133
C5	H53	C11	3.385(2)	0.98	2.78	120
C5	H53	C11 ^{iv}	3.364(2)	0.98	2.83	115
<hr/>						
K	O12	2.7266(15)		K	O91	2.974(2)
K	O42 ^v	2.7783(14)		K	Cl2	3.0844(7)
K	O12 ^{vi}	2.8236(15)		K	Ru	3.7085(5)
K	O11 ^{vii}	2.8615(14)		K	K ^v	3.7774(6)
K	O42	2.9056(17)		K	K ^{ix}	3.8030(6)
K	O41 ^{viii}	2.9303(14)				

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

dreizähnigem Koordinationsmuster ergibt keine Treffer. Deshalb ist ein Vergleich der Ru-O_{ax/äq}- und Ru-N_{äq}-Bindungslängen von **21–23** mit bekannten Kristallstrukturdaten nicht möglich.

In den Tabellen 2.22, 2.23 und 2.24 sind die kurzen Nichtwasserstoffkontakte (V \cdots W) der Kalium-Koordinationssphären sowie die klassischen (O-H \cdots A) und nichtklassischen (C-H \cdots A)^[81] Wasserstoffbrückenbindungen in den Strukturen von **21**, **22** und **23** zusammen mit den zugehörigen Symmetrieanweisungen aufgeführt.

Abbildung 2.40 zeigt einen Ausschnitt der Kristallstruktur von **21** mit Blick ungefähr entlang der [010]-Richtung. Für das Kristallwasser – dargestellt sind aufgrund des gewählten y-Begrenzungskriteriums nur halbe H₂O-Moleküle – können keine Wasserstoffbrückenbindungen gefunden werden. Das Bild der intermolekularen Wechselwirkungen ist damit unvollständig. Parallel zur bc-Ebene liegen A- und B-Doppelschichten mit [...]ABABAB...]-Schichtfolge vor, die in Bezug auf den [010]-Vektor versetzt angeordnet sind. Jede der Doppelschichten A und B besteht aus zwei Einzelschichten von [Ru(NO)Cl₂(mida)][–]-Anionen, deren Nitrosylliganden jeweils nach außen weisen. Die beiden Einzelschichten werden durch eingelagerte Kaliumionen und Kristallwassermoleküle zusammengehalten. Innerhalb jeder Einzelschicht sind C-H \cdots A-Wasserstoffbrücken und Kaliumkontakte vorhanden, während zwischen den Doppelschichten A und B nur C53-H53 \cdots C11-Wasserstoffbrücken auftreten. Die [Ru(NO)Cl₂(mida)][–]-Anionen bilden zudem intramolekulare, nichtklassische C5-H53 \cdots C11-

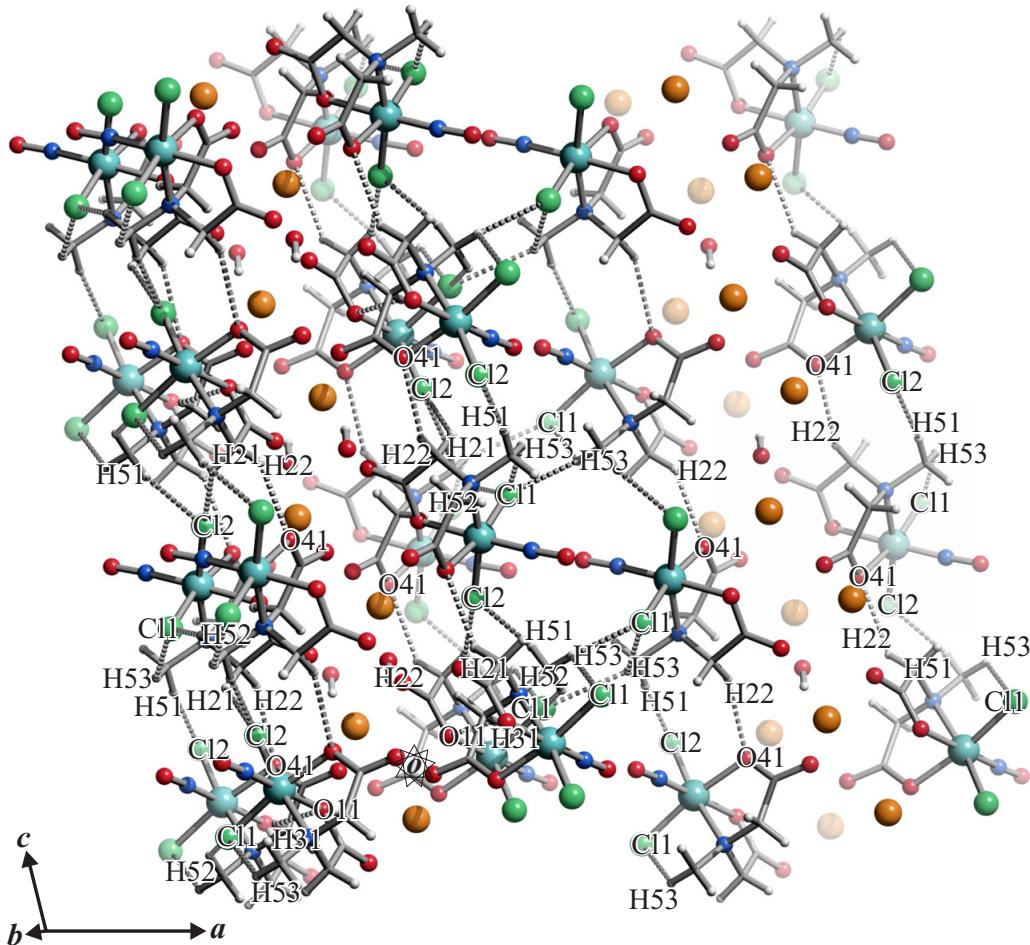


Abbildung 2.40: SCHAKAL-Darstellung der nichtklassischen Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelt, grau) in **21** mit Blick ungefähr entlang [010] ($-0.25 < x < 0.75$, $-0.25 < y < 1.25$, $-0.20 < z < 1.65$). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 Å unterschreitet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Chlor (grün, groß), Kalium (orange-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

Wasserstoffbrückenbindungen aus. Jedes Kaliumion ist von einem Chlor- und sieben Sauerstoffatomen umgeben. Alle Kontakte unterschreiten die Summe der jeweiligen van-der-Waals-Radien um mindestens 0.67 Å.

Auch in der Kristallstruktur von **22** (Abbildung 2.41) liegen parallel zur *bc*-Ebene A- und B-Doppelschichten mit $\cdots\text{ABABAB}\cdots$ -Schichtfolge vor. Jede dieser Doppelschichten besteht aus zwei Einzelschichten, zwischen denen die Kaliumionen und Kristallwassermoleküle eingelagert sind. Die $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{mida})]^-$ -Anionen der beiden Einzelschichten sind so zueinander orientiert, dass die Nitrosylgruppen nach außen weisen. Nichtklassische C–H \cdots A-Wasserstoffbrücken verlaufen nur innerhalb der Einzelschichten. Zwischen den beiden Einzelschichten einer Doppelschicht treten O–H \cdots A-Wechselwirkungen auf, die entlang [001] Wasserstoffbrückenbindungsänder ausbilden. Jeder O–H-Donor wechseltwirkt mit genau einem Akzeptoratom, wobei zyklische Wasserstoffbrückenbindungs-muster entstehen, deren graphensatztheoretische Beschreibung^[82,83] mit den Deskriptoren $R_4^4(16)$

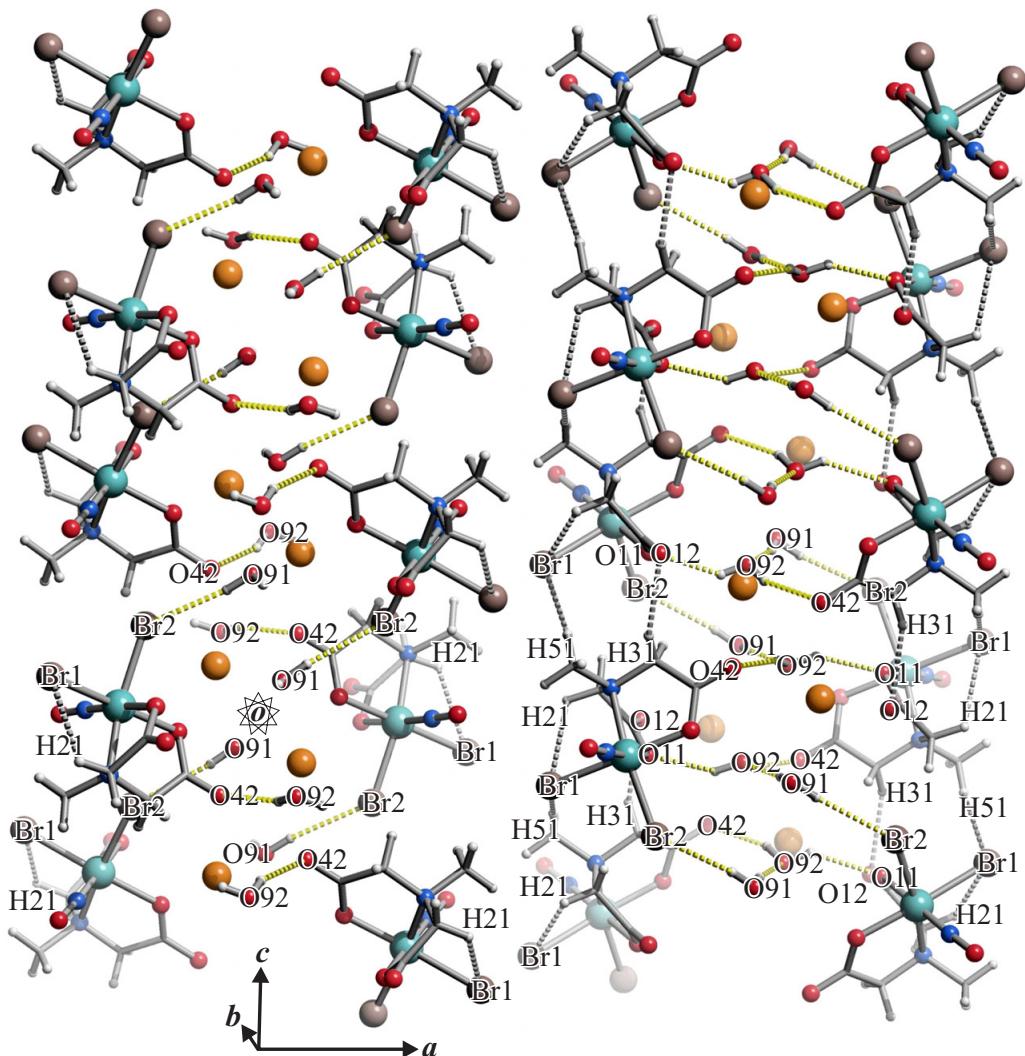


Abbildung 2.41: SCHAKAL-Darstellung der klassischen (gestrichelt, gelb) und nichtklassischen (gestrichelt, grau) Wasserstoffbrückenbindungen in **22** mit Blick ungefähr entlang [010] ($-0.25 < x < 0.75$, $-0.5 < y < 0.5$, $-0.6 < z < 1.6$). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 Å unterschreitet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Brom (rosa-braun, groß), Kalium (orange-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

2 Ergebnisse

Tabelle 2.23: Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) der klassischen ($\text{O}-\text{H}\cdots\text{A}$) und nichtklassischen ($\text{C}-\text{H}\cdots\text{A}$) Wasserstoffbrückenbindungen in **22** (D: Donor, A: Akzeptor). Abstände (\AA) der kurzen Nichtwasserstoffkontakte der Kalium-Koordinationssphäre (V: K, W: Kontaktatom 2). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 (Wasserstoffbrückenbindungen) oder 0.2 \AA (Kalium-Koordinationssphäre) unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage. Lösemittelmoleküle: $\text{H}_2(911/912)\text{O}(91)$, $\text{H}_2(921/922)\text{O}(92)$.

D	H	A	D \cdots A	D-H	H \cdots A	D-H \cdots A
O91	H911	Br2 ⁱ	3.479(3)	0.85(4)	2.63(4)	172(4)
O91	H912	O92 ⁱⁱ	2.769(6)	0.85(3)	1.94(3)	166(4)
O92	H921	O42 ⁱⁱⁱ	3.068(5)	0.86(4)	2.25(3)	160(4)
O92	H922	O11 ^{iv}	2.879(5)	0.84(3)	2.17(3)	141(4)
C2	H21	Br1	3.399(4)	0.99	2.91	112
C3	H31	O12 ^{iv}	3.360(4)	0.99	2.49	146
C5	H51	Br1 ^{iv}	3.870(4)	0.98	2.95	157
V	W	V \cdots W		V	W	V \cdots W
K	O91	2.727(4)		K	O41	2.939(3)
K	O12 ^v	2.736(3)		K	O92 ^{vii}	3.289(5)
K	O42 ^{vi}	2.760(3)		K	Br2	3.3478(10)
K	O91 ^{vi}	2.769(4)		K	K ^{vi}	3.8521(13)
K	O42 ^{vii}	2.834(3)		K	Ru	4.1137(10)

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

(binärer Graphensatz: Ru–O41–C1–O42 \cdots H921–O92–H922 \cdots O11–Ru–O41–C1–O42 \cdots H921–O92–H922 \cdots O11–Ru) und $R_6^6(16)$ (ternärer Graphensatz: Ru–O11 \cdots H922–O92 \cdots H912–O91–H911 \cdots Br2–Ru–O11 \cdots H922–O92 \cdots H912–O91–H911 \cdots Br2–Ru) gelingt. Zwischen den Doppelschichten A und B treten keine signifikanten Wechselwirkungen auf. Alle Kaliumionen sind von einem Brom- und sieben Sauerstoffatomen koordiniert, deren Abstände zu K^+ die Summe der jeweiligen van-der-Waals-Radien um wenigstens 0.36 \AA unterschreiten.

In Abbildung 2.42 ist ein Ausschnitt der Kristallstruktur von **23** mit Blick ungefähr entlang der [010]-Richtung dargestellt. Da die Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle bei der Strukturlösung nicht berücksichtigt werden, ist das Bild der intermolekularen Wechselwirkungen unvollständig. Man erkennt aber, dass parallel zur *bc*-Ebene A- und B-Doppelschichten vorliegen ([\cdots ABABAB \cdots]–Schichtfolge), zwischen denen keine signifikanten Wechselwirkungen auftreten. In der Mitte jeder Doppelschicht sind Kaliumionen und Kristallwassermoleküle eingelagert, die zusammen mit einigen C–H \cdots A-Wasserstoffbrücken die beiden Einzelschichten verknüpfen. Die Einzelschichten selbst sind aus $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{mida})]^-$ -Anionen zusammengesetzt, deren Nitrosylgruppen von der Mitte weg orientiert sind. Jeder $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{mida})]^-$ -Komplex bildet eine intramolekulare C–H \cdots I-Wasserstoffbrückenbindung in Form eines fünfgliedrigen Rings aus. Da die asymmetrische Einheit des Kristalls zwei Formeleinheiten $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{mida})] \cdot 1.25 \text{ H}_2\text{O}$ enthält, existieren in der Kristallstruktur

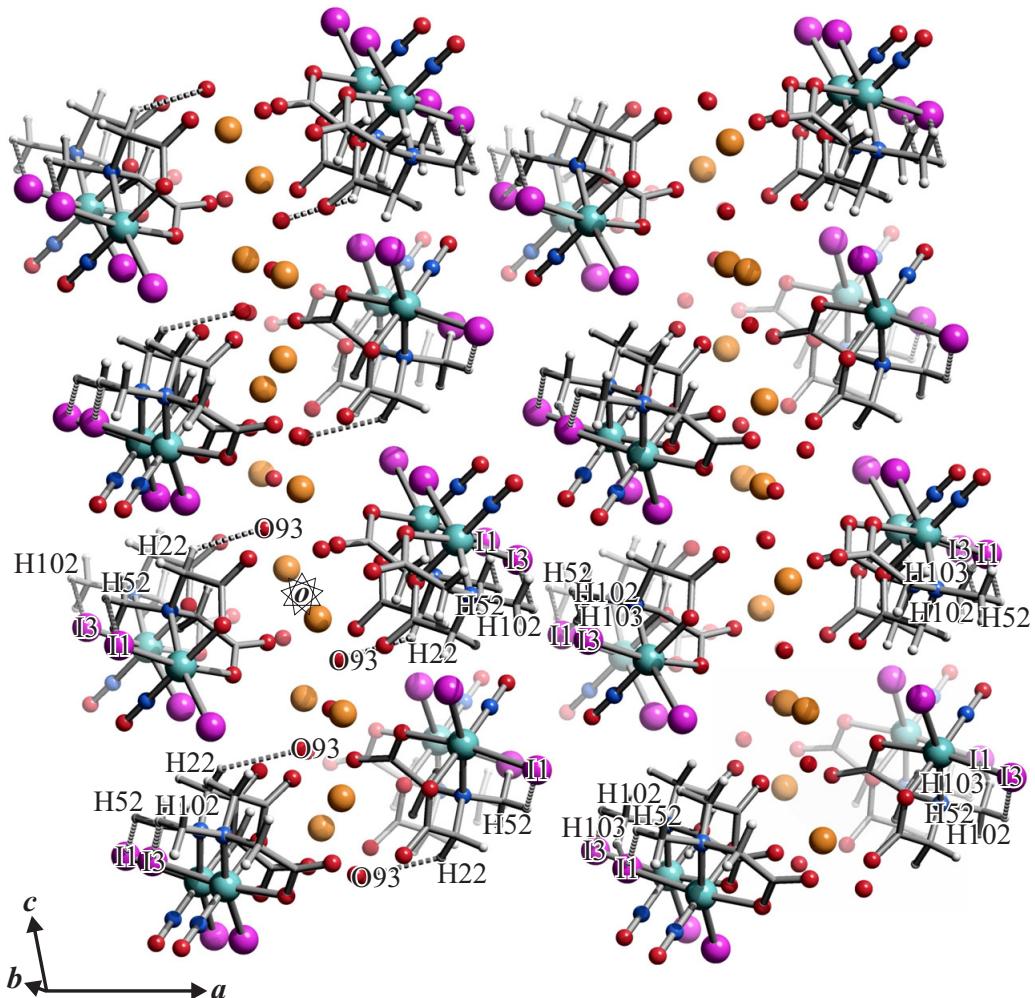


Abbildung 2.42: SCHAKAL-Darstellung der nichtklassischen Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelt, grau) in **23** mit Blick ungefähr entlang [010] ($-0.25 < x < 0.75$, $-0.5 < y < 0.5$, $-0.7 < z < 1.2$). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 Å unterschreitet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Iod (violett, groß), Kalium (orange-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

2 Ergebnisse

Tabelle 2.24: Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) der nichtklassischen ($\text{C}-\text{H}\cdots\text{A}$) Wasserstoffbrückenbindungen in **23** (D: Donor, A: Akzeptor); klassische ($\text{O}-\text{H}\cdots\text{A}$) Wasserstoffbrückenbindungen werden nicht gefunden. Abstände (\AA) der kurzen Nichtwasserstoffkontakte der Kalium-Koordinationssphären (V: K1/K2, W: Kontaktatom 2). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 (Wasserstoffbrückenbindungen) oder 0.2 \AA (Kalium-Koordinationssphäre) unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage. Zweites Komplexmolekül der asymmetrischen Einheit: $\text{K}(2)[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(3/4)(\text{O}_2(61/62)\text{C}(6)\text{CH}_2\text{NC}(10)\text{H}_3(101/102/103)\text{CH}_2\text{C}(9)\text{O}_2(91/92)]$. Lösemittelmoleküle: $\text{H}_2\text{O}(93)$, $\text{H}_2\text{O}(94)$, $\text{H}_2\text{O}(95)$. Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle werden bei der Strukturlösung nicht berücksichtigt.

D	H	A	D \cdots A	D-H	H \cdots A	D-H \cdots A
V	W	V \cdots W		V	W	V \cdots W
C2	H22	O93 ⁱ	3.361(6)	0.99	2.59	134
C5	H52	I1	3.636(4)	0.98	3.01	123
C10	H102	I3	3.612(4)	0.98	2.98	123
C10	H103	I1 ⁱⁱ	3.786(4)	0.98	3.08	130
<hr/>						
K1	O92 ⁱⁱ	2.722(3)		K1	O42 ⁱ	2.870(3)
K1	O93	2.839(4)		K1	O12	2.898(3)
K1	O95	2.8408(13)		K1	O11	3.016(3)
K1	O62	2.861(3)		K1	O94	3.136(4)
<hr/>						
K2	O94 ⁱⁱⁱ	2.810(4)		K2	O12 ⁱⁱⁱ	2.821(3)
K2	O94	2.810(4)		K2	O12	2.821(3)
K2	O42 ^{iv}	2.819(3)		K2	I4	3.8718(5)
K2	O42 ⁱ	2.819(3)		K2	I4 ⁱⁱⁱ	3.8718(5)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x, -y, 1-z$; ⁱⁱ $-x, 1-y, 1-z$; ⁱⁱⁱ $-x, y, \frac{3}{2}-z$; ^{iv} $x, -y, \frac{1}{2}+z$.

von **23** zwei unterschiedliche Kalium-Koordinationssphären. K1 wird von acht Sauerstoffatomen koordiniert, K2 von sechs Sauerstoff- und zwei Iodatomen. Alle K \cdots O- und K \cdots I-Kontakte unterschreiten die Summe der jeweiligen van-der-Waals-Radien um mindestens 0.23 \AA .

In Tabelle 2.25 sind die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemischen Verschiebungen der freien *N*-Methyliminodiessigsäure sowie der Komplexe $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{mida})]$, $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{mida})]$ und $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{mida})]$ aufgeführt. Die Rutheniumprodukte zeigen selbst nach mehreren Tagen in D_2O keine Anzeichen von Hydrolyse. *N*-Methyliminodiessigsäure liegt im nichtkomplexierten Zustand als C_s -symmetrisches Moleköl vor. Durch die Koordination an das $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragment reduziert sich die Symmetrie auf C_1 und die chemische Äquivalenz der Kohlenstoffatome C1/4 und C2/3 wird aufgehoben. Für die korrekte Zuordnung der jeweils resultierenden fünf $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale wird ein Startpunkt benötigt, an dem zweidimensionale NMR-Methoden ($^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY, $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMQC und $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC) ansetzen können. Aus DFT-Rechnungen zu den Komplexanionen $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{mida})]^-$, $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{mida})]^-$ und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{mida})]^-$ können geeignete Ausgangspunkte (Carboxylat-Kohlenstoffatome) erhalten werden. Die relative Reihenfolge der vollständig berechneten und der mittels DFT-Ausgangspunkt und 2D-NMR-Methoden zugeordneten Signale stimmt in allen drei Komplexen überein.

2 Ergebnisse

Die größten CIS-Werte treten stets bei den äquatorialen Carboxylatgruppen auf ($\overline{\Delta\delta} = 14.8$ ppm), während die Kohlenstoffatome der *trans*-NO-Carboxylatfunktionen deutlich abgeschirmter sind ($\overline{\Delta\delta} = 11.9$ ppm). Alle Kohlenstoffatome in K[Ru(NO)X₂(mida)] (X = Cl, Br, I) sind gegenüber midaH₂ um mindestens 10 ppm tieffeldverschoben. Durch die geringe Bandbreite der Verschiebungen wird lediglich ein $\Delta\delta$ -Bereich von 10.76 bis 15.41 ppm abgedeckt (siehe Kapitel 3.2.3, Seite 215).

Tabelle 2.25: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) des freien Liganden *N*-Methylinodimessigsäure sowie der Komplexe K[Ru(NO)Cl₂(mida)], K[Ru(NO)Br₂(mida)] und K[Ru(NO)I₂(mida)]. Der *coordination induced shift* (CIS) (in ppm) der Kohlenstoffatome wird gemäß $\delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{freier Ligand}}$ ($\Delta\delta$) berechnet. Unter den CIS-Werten sind die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemischen Verschiebungen (in ppm) aufgeführt, die sich aus DFT-Berechnungen für die Komplexanionen [Ru(NO)Cl₂(mida)]⁻, [Ru(NO)Br₂(mida)]⁻ und [Ru(NO)I₂(mida)]⁻ ergeben (PBE1PBE/SDD für Ruthenium und Iod/6-311++G(2d, p) für Nichtmetallatome; TMS als Referenz) (Nummerierung der Kohlenstoffatome: Abbildung 2.36).

		C1	C2	C3	C4	C5
<i>N</i> -Methylinodimessigsäure ^a	δ	169.24	57.39	57.39	169.24	42.78
K[Ru(NO)Cl ₂ (mida)] ^b	δ	180.18	69.62	69.05	183.62	55.50
	$\Delta\delta$	10.94	12.23	11.66	14.38	12.72
[Ru(NO)Cl ₂ (mida)] ^{-\diamond}	δ	179.64	72.38	68.29	182.27	51.28
K[Ru(NO)Br ₂ (mida)] ^c	δ	181.00	69.55	68.77	183.95	56.03
	$\Delta\delta$	11.76	12.16	11.38	14.71	13.25
[Ru(NO)Br ₂ (mida)] ^{-\diamond}	δ	179.35	72.17	70.08	181.35	53.48
K[Ru(NO)I ₂ (mida)] ^d	δ	182.29	69.24	68.15	184.65	56.92
	$\Delta\delta$	13.05	11.85	10.76	15.41	14.14
[Ru(NO)I ₂ (mida)] ^{-\diamond}	δ	179.82	72.06	70.45	181.69	54.52

^a D₂O, Aceton als interner Standard, 67.93 MHz, 26 °C; ^b D₂O, Aceton als interner Standard, 100.53 MHz, 24 °C;

^c D₂O, Aceton als interner Standard, 100.53 MHz, 25 °C; ^d D₂O, Aceton als interner Standard, 100.53 MHz, 24 °C; \diamond DFT.

2.1.10 $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe mit *N*-(2-Hydroxyethyl)-iminodiessigsäure

Die $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{heida})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**24**), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{heida})] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**25**) und $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{heida})]$ (**26**) (Abbildung 2.43) können synthetisiert werden, indem man die Nitrosylruthenium-Verbindungen $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$, $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_5]$ und $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_5]$ in einem Ethanol/Wasser-Gemisch (pH = 5) mit äquimolaren Mengen *N*-(2-Hydroxyethyl)-iminodiessigsäure (heida H_2) umsetzt. Nach 1–2 Stunden Erhitzen unter Rückfluss entfernt man das Lösemittel, nimmt die Rohprodukte mit wenig Wasser auf und filtriert in Kristallisierungsgefäße.

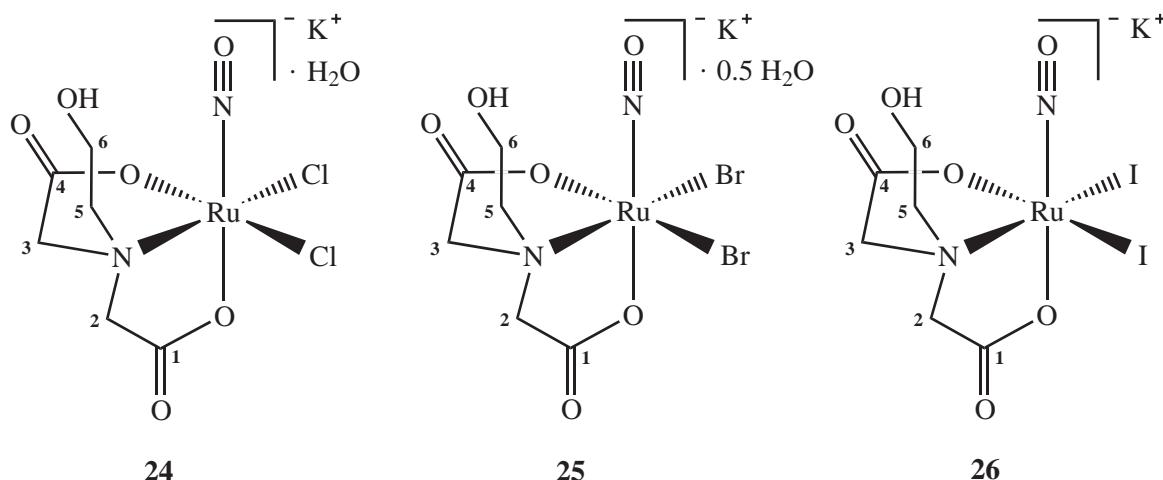


Abbildung 2.43: Strukturformeln von $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{heida})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**24**), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{heida})] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**25**) und $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{heida})]$ (**26**). Die Ziffern geben die verwendete Nummerierung der Kohlenstoffatome des Liganden an.

Durch langsames Verdunsten des Lösemittels bei Raumtemperatur bilden sich nach vier Wochen braune Kristalle von **24** (Abbildung 2.44). Der Bromidokomplex **25** fällt bereits nach wenigen Tagen in Form brauner Kristalle an (Abbildung 2.38), und die Iodidoverbindung **26** scheidet sich nach einigen Wochen als amorpher brauner Feststoff aus der Lösung des Kristallisierungsansatzes ab.

24 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$, während die Strukturlösung von **25** in der orthorhombischen Raumgruppe $Ccc2$ gelingt. Die asymmetrische Einheit von **24** enthält eine Formeleinheit $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{heida})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, die von **25** eine $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{heida})]$ -Einheit und $0.5 \text{ H}_2\text{O}$ -Moleküle. Die Elementarzellen beinhalten jeweils acht Formeleinheiten. In beiden Strukturen können die Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle in Differenzfouriersynthesen lokalisiert werden. Die O–H- und H···H-Abstände lassen sich auf 0.75(1) (**24**) und 0.80(1) Å (**25**) beziehungsweise das 1.57fache dieser Werte verfeinern. Die Lagen der übrigen an Sauerstoff und Kohlenstoff gebundenen H-Atome werden berechnet. Die Verfeinerung der Temperaturfaktoren aller Wasserstoffatome erfolgt auf ein gemeinsames U_{iso} .

Die anionischen Komplexe $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{heida})]^-$ und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{heida})]^-$ besitzen einen verzerrt oktaedrischen Strukturaufbau. Die molekulare Achse ist durch die Nitrosylgruppe (NO) und das Sauerstoffatom der *trans*-NO-Carboxylatfunktion (O_{ax}) festgelegt. In der äquatorialen Ebene befinden sich zwei *cis*-Halogenidoliganden ($\text{Cl}/\text{Br}_{\text{äq}}$), ein Stickstoff- und ein Sauerstoffatom ($\text{N}/\text{O}_{\text{äq}}$). Alle äquatorialen Ligandatome ($\text{L}_{\text{äq}}$) nehmen $\text{L}_{\text{äq}}-\text{Ru}-\text{NO}$ -Winkel $> 90^\circ$ ein und sind damit von der NO-Gruppe

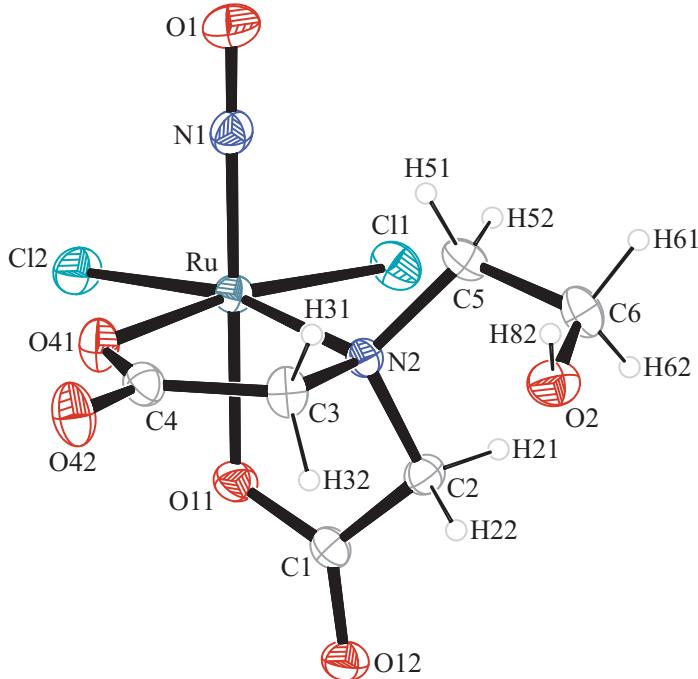


Abbildung 2.44: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{heida})]^-$ in Kristallen von **24**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): Ru–C11 2.3558(5), Ru–Cl2 2.3657(5), Ru–O11 2.0159(12), Ru–O41 2.0366(14), Ru–N1 1.7431(17), Ru–N2 2.1204(15), N1–O1 1.138(2); Cl1–Ru–Cl2 90.19(2), Cl1–Ru–O11 88.07(4), Cl1–Ru–O41 171.95(4), Cl1–Ru–N1 92.50(5), Cl1–Ru–N2 92.46(4), Cl2–Ru–O11 87.17(4), Cl2–Ru–O41 91.46(4), Cl2–Ru–N1 93.28(5), Cl2–Ru–N2 167.44(4), O11–Ru–O41 84.14(6), O11–Ru–N1 179.27(7), O11–Ru–N2 80.65(5), O41–Ru–N1 95.27(7), O41–Ru–N2 84.28(5), N1–Ru–N2 98.87(7), Ru–N1–O1 177.97(16). Torsionswinkel ($^\circ$): O11–C1–C2–N2 23.8(2); N2–C3–C4–O41 –2.4(2). Faltungsparameter:^[76, 77] Ru–O11–C1–C2–N2: $Q_2 = 0.3791(14)$ \AA , $\phi_2 = 328.9(3)^\circ$ ($E_{\text{N}2}$).

weggeneigt (**24**: 92.50(5)–98.87(7) $^\circ$, **25**: 90.20(9)–98.63(12) $^\circ$). Die O_{ax} –Ru–NO- und Ru–N–O-Winkel der Oktaederachsen liegen in einem Bereich zwischen 174.8(3) und 179.27(7) $^\circ$ und sind näherungsweise linear. Die zweifach deprotonierte *N*-(2-Hydroxyethyl)-iminodiessigsäure koordiniert facial unter Ausbildung von zwei Chelatfünfringen an die $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragmente.

Die Ru–NO- und N–O-Bindungslängen liegen mit 1.7431(17) und 1.138(2) \AA (**24**) beziehungsweise 1.728(3) und 1.149(4) \AA (**25**) in einem für $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe üblichen Bereich. Die Ru– O_{ax} -Abstände sind aufgrund des *trans*-Einflusses des Nitrosylliganden im Durchschnitt 0.014 \AA kürzer als die Ru– O_{aq} -Bindungen. In der äquatorialen Ebene ist der steigende *trans*-Einfluss der Halogenidoliganden beim Übergang vom Chlorido- zum Bromidokomplex nicht eindeutig erkennbar. Während die Ru– N_{aq} -Bindungslänge zunimmt, wird der Ru– O_{aq} -Abstand kleiner. Ru– O_{ax} und N–O sind in **25** länger als in **24**, während Ru–NO kürzer ist. Die CSD-Suche (Version 5.29, November 2007) nach weiteren Ruthenium-heida-Verbindungen mit dreizähnigem Koordinationsmuster ergibt keine Treffer. Ein Vergleich der Ru– $\text{O}_{\text{ax/aq}}$ - und Ru– N_{aq} -Bindungslängen von **24** und **25** mit anderen Kristallstrukturdaten ist darum nicht möglich.

Die klassischen ($\text{O}–\text{H}\cdots\text{A}$) und nichtklassischen ($\text{C}–\text{H}\cdots\text{A}$)^[81] Wasserstoffbrückenbindungen sowie die kurzen Nichtwasserstoffkontakte ($\text{V}\cdots\text{W}$) der Kalium-Koordinationssphären in **24** und **25** sind mit den zugehörigen Symmetrieanweisungen in den Tabellen 2.26 und 2.27 aufgeführt.

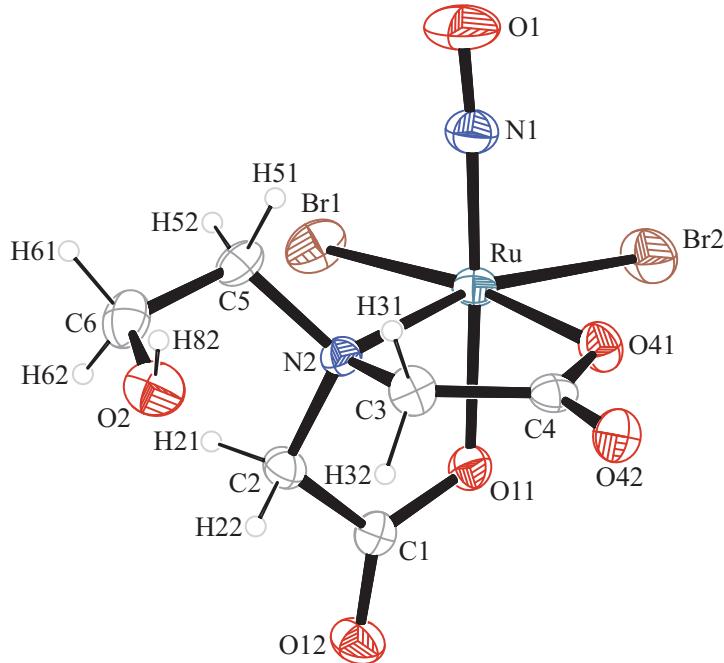


Abbildung 2.45: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{heida})]^-$ in Kristallen von **25**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): Ru–Br1 2.4986(4), Ru–Br2 2.5008(5), Ru–O11 2.022(2), Ru–O41 2.030(2), Ru–N1 1.728(3), Ru–N2 2.143(2), N1–O1 1.149(4); Br1–Ru–Br2 91.57(1), Br1–Ru–O11 87.42(6), Br1–Ru–O41 171.54(6), Br1–Ru–N1 90.20(9), Br1–Ru–N2 93.70(7), Br2–Ru–O11 88.17(6), Br2–Ru–O41 89.29(7), Br2–Ru–N1 93.37(10), Br2–Ru–N2 166.87(7), O11–Ru–O41 84.20(8), O11–Ru–N1 177.20(11), O11–Ru–N2 80.07(9), O41–Ru–N1 98.15(11), O41–Ru–N2 83.77(9), N1–Ru–N2 98.63(12), Ru–N1–O1 174.8(3). Torsionswinkel ($^\circ$): O11–C1–C2–N2 –20.3(4); N2–C3–C4–O41 11.3(4). Faltungsparameter:^[76, 77] Ru–O11–C1–C2–N2: $Q_2 = 0.354(2)$ \AA , $\phi_2 = 152.0(5)^\circ$ ($^{\text{N}^2}\text{E}$); Ru–O41–C4–C3–N2: $Q_2 = 0.116(3)$ \AA , $\phi_2 = 312.1(13)^\circ$ ($^{\text{C}^3}\text{T}_{\text{N}2}$).

Abbildung 2.46 zeigt einen Ausschnitt der Kristallstruktur von **24** mit Blick ungefähr entlang der [010]-Richtung. Parallel zur *ab*-Ebene liegen Doppelschichten mit $[\cdots \text{ABABAB} \cdots]$ -Schichtfolge. Jede der Doppelschichten A und B ist aus zwei Einzelschichten von $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{heida})]^-$ -Anionen aufgebaut, deren Nitrosylgruppen nach außen weisen. Zwischen den beiden Einzelschichten sind die Kaliumionen und Kristallwassermoleküle eingelagert. Die Hydroxygruppen der heida-Liganden und die H_2O -Moleküle bilden – unterstützt durch C3–H3 \cdots Cl2-Wechselwirkungen – in den beiden Einzelschichten von Doppelschicht A eindimensionale Wasserstoffbrückenbindungsketten entlang [110] aus. In den Einzelschichten von Doppelschicht B verlaufen die Ketten in [1 $\bar{1}$ 0]-Richtung. Dabei treten einige einfache zyklische Wasserstoffbrückenbindungs muster auf, deren graphensatztheoretische Beschreibung^[82, 83] mit den Deskriptoren $R_1^2(4)$ (binärer Graphensatz: Ru–O11 \cdots H82 \cdots Cl1–Ru) und $R_3^3(15)$ (ternärer Graphensatz: Ru–Cl2 \cdots H912–O91–H911 \cdots O42–C4–O41–Ru–N2–C5–C6–O2–H82 \cdots Cl1–Ru) gelingt. Innerhalb jeder Einzelschicht werden die Wasserstoffbrückenbindungsketten durch Kaliumkontakte zu einem zweidimensionalen Netzwerk verknüpft. Kaliumionen und nichtklassische C2–H22 \cdots O12- und C3–H32 \cdots O12-Wasserstoffbrücken halten auch die beiden Einzelschichten von A und B zusammen. Neben intermolekularen Kontakten treten in jedem Komplexion noch intramolekulare C3–H31 \cdots O2- und C5–H52 \cdots Cl1-Wasserstoffbrücken auf. Zwischen den A/B-Doppelschichten

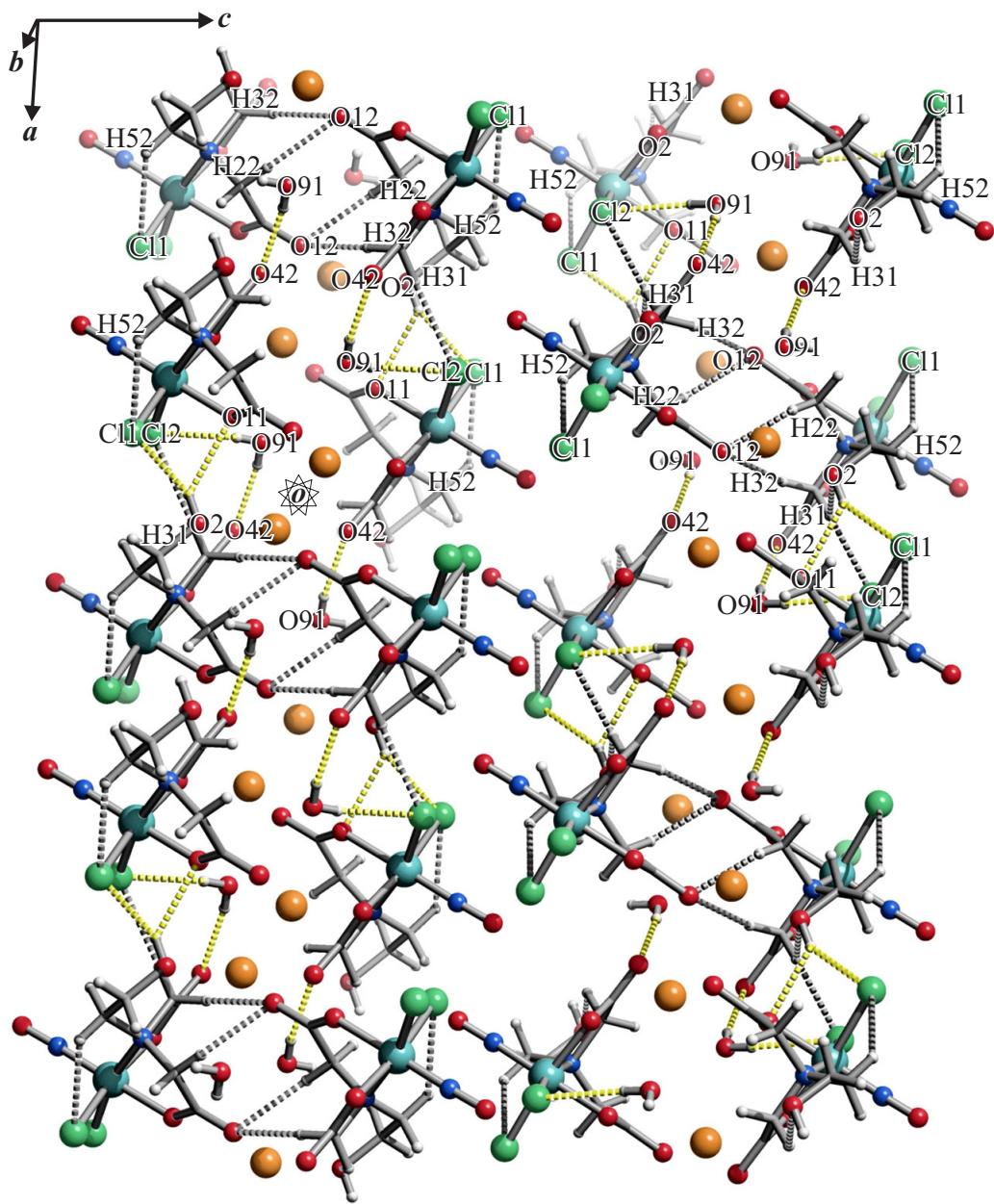


Abbildung 2.46: SCHAKAL-Darstellung der klassischen (gestrichelt, gelb) und nichtklassischen (gestrichelt, grau) Wasserstoffbrückenbindungen in **24** mit Blick ungefähr entlang [010] ($-1.0 < x < 1.5$, $-0.3 < y < 0.8$, $-0.25 < z < 0.75$). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 Å unterschreitet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Chlor (grün, groß), Kalium (orange-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

2 Ergebnisse

Tabelle 2.26: Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) der klassischen ($\text{O}-\text{H}\cdots\text{A}$) und nichtklassischen ($\text{C}-\text{H}\cdots\text{A}$) Wasserstoffbrückenbindungen in **24** (D: Donor, A: Akzeptor). Abstände (\AA) der kurzen Nichtwasserstoffkontakte der Kalium-Koordinationssphäre (V: K, W: Kontaktatom 2). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 (Wasserstoffbrückenbindungen) oder 0.2 \AA (Kalium-Koordinationssphäre) unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage. Lösemittelmolekül: $\text{H}_2(911/912)\text{O}(91)$.

D	H	A	D \cdots A	D-H	H \cdots A	D-H \cdots A
O2	H82	C11 ⁱ	3.2151(16)	0.84	2.48	146
O2	H82	O11 ⁱ	3.099(2)	0.84	2.48	132
O91	H911	O42 ⁱⁱ	2.858(2)	0.75(2)	2.12(2)	168(2)
O91	H912	Cl2 ⁱⁱⁱ	3.2648(17)	0.75(2)	2.52(2)	172(2)
C2	H22	O12 ^{iv}	3.414(2)	0.99	2.48	157
C3	H31	O2	2.967(2)	0.99	2.60	102
C3	H31	Cl2 ⁱ	3.721(2)	0.99	2.74	170
C3	H32	O12 ^{iv}	3.477(2)	0.99	2.53	160
C5	H52	Cl1	3.481(2)	0.99	2.80	126
V	W	V \cdots W		V	W	V \cdots W
K	O2 ^v	2.7628(15)		K	O41	2.8980(14)
K	O91	2.8008(17)		K	O42	2.9041(15)
K	O12 ⁱⁱⁱ	2.8202(14)		K	O11 ⁱⁱⁱ	3.0662(13)
K	O91 ⁱⁱⁱ	2.8209(17)		K	K ^{vii}	4.0473(6)
K	O12 ^{vi}	2.8366(14)				

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

existieren keine signifikanten Wechselwirkungen. Alle Kaliumionen sind von acht Sauerstoffatomen koordiniert, deren Abstände zu K^+ die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.58 \AA unterschreiten.

In Abbildung 2.47 ist ein Ausschnitt der Kristallstruktur von **25** mit Blick ungefähr entlang der [001]-Richtung dargestellt. Parallel zur *ac*-Ebene verlaufen Doppelschichten mit $[\cdots\text{ABABAB}\cdots]$ -Schichtfolge. Die Doppelschichten A und B sind so aufgebaut, dass jeweils zwei $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{heida})]^-$ -Einzelschichten vorliegen, zwischen denen die Kaliumionen und Kristallwassermoleküle eingelagert sind. Beide Einzelschichten sind so zueinander orientiert, dass die Nitrosylliganden der Komplexionen von der Mitte weg nach außen weisen. Die Doppelschichten selbst sind nur durch C5–H52 \cdots Br1-Wechselwirkungen miteinander verbunden. Innerhalb von A und B bilden klassische O–H \cdots A-Wasserstoffbrückenbindungen – unterstützt durch C3–H32 \cdots O42-Wechselwirkungen – Bänder entlang [001] aus. Die dabei auftretenden zyklischen O–H \cdots A-Wasserstoffbrückenbindungs muster können mit den Deskriptoren $R_1^2(4)$ (binärer Graphensatz: Ru–O11 \cdots H82 \cdots Br1–Ru) und $R_6^4(22)$ (binärer Graphensatz: Ru–O11 \cdots H911–O91–H911 \cdots O11–Ru–N2–C5–C6–O2–H82 \cdots O11 \cdots H911–O91–H911 \cdots O11 \cdots H82–O2–C6–C5–N2–Ru) beschrieben werden.^[82, 83] Neben intermolekularen treten auch intramolekulare Wechselwirkungen in Form von nichtklassischen C5–H52 \cdots Br1-

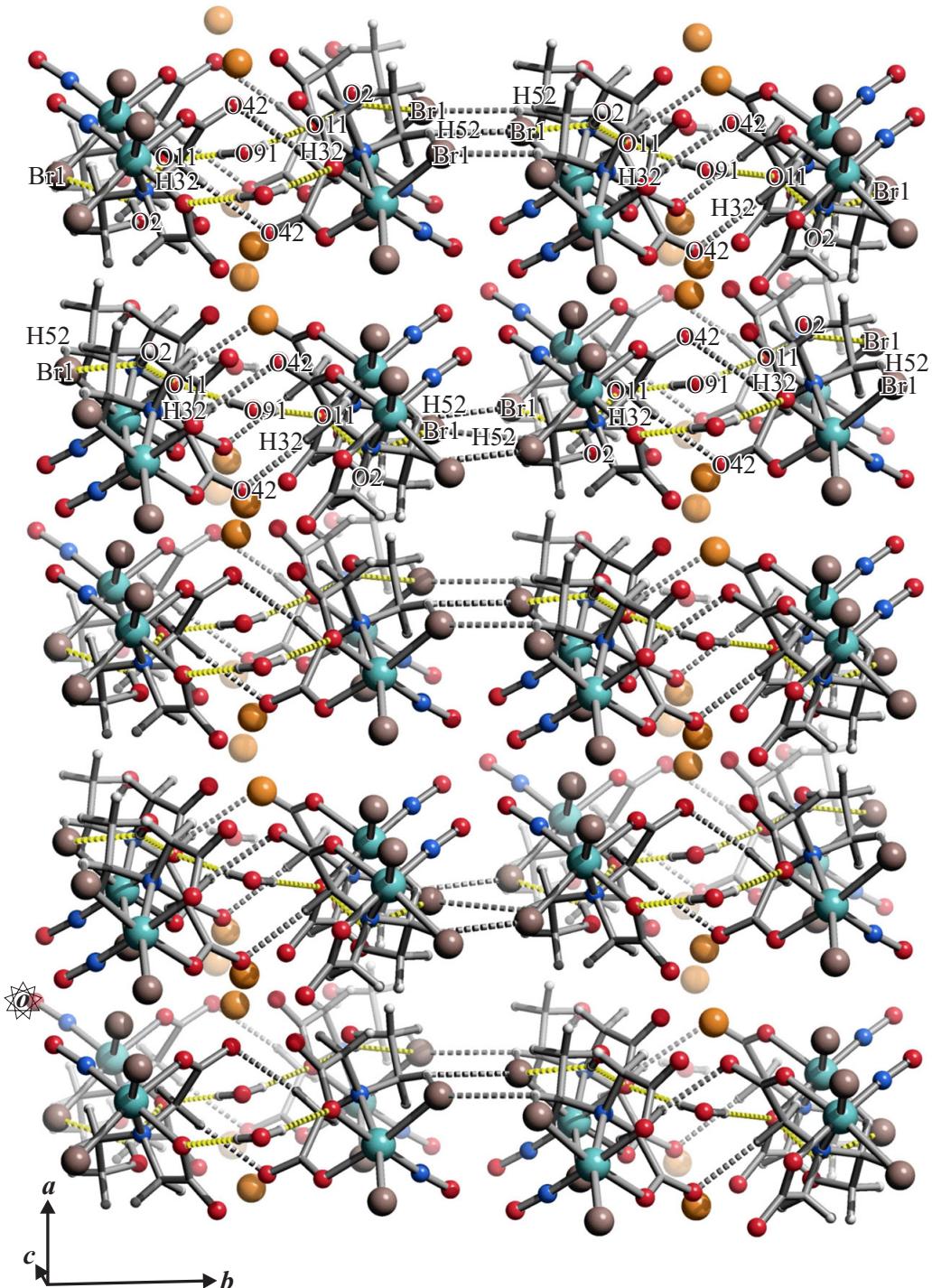


Abbildung 2.47: SCHAKAL-Darstellung der klassischen (gestrichelt, gelb) und nichtklassischen (gestrichelt, grau) Wasserstoffbrückenbindungen in **25** mit Blick ungefähr entlang [001] ($-0.5 < x < 2.0$, $0.0 < y < 1.0$, $-0.5 < z < 1.5$). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 Å unterschreitet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Brom (rosa-braun, groß), Kalium (orange-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

2 Ergebnisse

Tabelle 2.27: Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) der klassischen ($\text{O}-\text{H}\cdots\text{A}$) und nichtklassischen ($\text{C}-\text{H}\cdots\text{A}$) Wasserstoffbrückenbindungen in **25** (D: Donor, A: Akzeptor). Abstände (\AA) der kurzen Nichtwasserstoffkontakte der Kalium-Koordinationssphäre (V: K, W: Kontaktatom 2). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 (Wasserstoffbrückenbindungen) oder 0.2 \AA (Kalium-Koordinationssphäre) unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage. Lösemittelmolekül: $\text{H}_2(911/911')\text{O}(91)$.

D	H	A	D \cdots A	D-H	H \cdots A	D-H \cdots A
O2	H82	Br1 ⁱ	3.461(3)	0.84	2.75	143
O2	H82	O11 ⁱ	3.099(3)	0.84	2.43	137
O91	H911	O11 ⁱⁱ	2.850(3)	0.80(3)	2.05(3)	178(5)
C3	H32	O42 ⁱⁱⁱ	3.364(4)	0.99	2.44	154
C5	H52	Br1	3.603(3)	0.99	2.90	129
C5	H52	Br1 ^{iv}	3.537(3)	0.99	2.93	120
V	W	V \cdots W		V	W	V \cdots W
K	O42 ^v	2.684(2)		K	O12 ⁱⁱ	2.762(2)
K	O12 ⁱⁱⁱ	2.717(2)		K	O41	3.052(2)
K	O42	2.732(2)		K	Br2 ^{vi}	3.4976(9)
K	O91	2.7410(8)				

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

Wasserstoffbrücken auf. In der Struktur von **25** ist jedes Kaliumion von einem Brom- und sechs Sauerstoffatomen koordiniert. Alle Abstände zu K^+ unterschreiten die Summe der jeweiligen van-der-Waals-Radien um wenigstens 0.48 \AA .

In Tabelle 2.28 sind die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemischen Verschiebungen der freien *N*-(2-Hydroxyethyl)-iminodiessigsäure sowie der Komplexe $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{heida})]$, $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{heida})]$ und $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{heida})]$ aufgeführt. Alle NMR-Spektren sind in d_6 -DMSO aufgenommen und zeigen keine Anzeichen von Solvolyse. *N*-(2-Hydroxyethyl)-iminodiessigsäure liegt im nichtkomplexierten Zustand als C_s -symmetrisches Molekül vor. Durch die Koordination an das $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragment wird die Symmetrie auf C_1 reduziert und die chemische Äquivalenz der Kohlenstoffatome C1/4 und C2/3 wird aufgehoben. Für die korrekte Zuordnung der jeweils resultierenden sechs $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale wird ein Startpunkt benötigt, an dem zweidimensionale NMR-Methoden ($^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY, $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMQC und $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC) ansetzen können. Aus DFT-Rechnungen zu den Komplexanionen $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{heida})]^-$, $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{heida})]^-$ und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{heida})]^-$ können geeignete Ausgangspunkte (Carboxylat-Kohlenstoffatome) erhalten werden. Die relative Reihenfolge der vollständig berechneten und der mittels DFT-Ausgangspunkt und 2D-NMR-Methoden zugeordneten Signale stimmt für die Paare C1/4 und C5/6 in allen drei Komplexen überein. Die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale für das Paar C2/3 liegen in **24–26** so dicht beieinander, dass die zugehörigen DFT-Resultate nicht verlässlich sind.

In allen drei Produktspektren treten die größten CIS-Werte bei C5 des Hydroxyethyl-Rests auf ($\overline{\Delta\delta} = 12.6$ ppm), dicht gefolgt von den Methylen-Kohlenstoffatomen C2 ($\overline{\Delta\delta} = 10.8$ ppm) und C3 ($\overline{\Delta\delta} =$

2 Ergebnisse

10.1 ppm). Relativ geringe $\Delta\delta$ -Werte findet man bei C1 der *trans*-NO-Carboxylatfunktionen ($\overline{\Delta\delta} = 4.4$ ppm), während die äquatorialen Carboxylatgruppen deutlich entschirmter sind ($\overline{\Delta\delta} = 7.8$ ppm). Mit Ausnahme von C6, das gegenüber dem Signal des freien Liganden hochfeldverschoben ist ($\overline{\Delta\delta} = -2.3$ ppm), sind alle C-Atome einem koordinierenden Donoratom direkt benachbart und besitzen positive $\Delta\delta$ -Werte. Insgesamt decken die Kohlenstoffatome von K[Ru(NO)X₂(heida)] (X = Cl, Br, I) einen relativ großen CIS-Bereich von –2.49 bis 13.66 ppm ab (siehe Kapitel 3.2.3, Seite 215).

Tabelle 2.28: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) des freien Liganden *N*-(2-Hydroxyethyl)-iminodiessigsäure sowie der Komplexe K[Ru(NO)Cl₂(heida)], K[Ru(NO)Br₂(heida)] und K[Ru(NO)I₂(heida)]. Der *coordination induced shift* (CIS) (in ppm) der Kohlenstoffatome wird gemäß $\delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{freier Ligand}}$ berechnet. Unter den CIS-Werten sind die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemischen Verschiebungen (in ppm) aufgeführt, die sich aus DFT-Berechnungen für die Komplexanionen [Ru(NO)Cl₂(heida)][–], [Ru(NO)Br₂(heida)][–] und [Ru(NO)I₂(heida)][–] ergeben (PBE1PBE/SDD für Ruthenium und Iod/6-311++G(2d, p) für Nichtmetallatome; TMS als Referenz) (Nummerierung der Kohlenstoffatome: Abbildung 2.43).

		C1	C2	C3	C4	C5	C6
<i>N</i> -(2-Hydroxyethyl)-iminodiessigsäure ^a	δ	172.63	55.34	55.34	172.63	56.24	59.11
K[Ru(NO)Cl ₂ (heida)] ^b	δ	176.17	66.00	65.96	179.95	68.01	56.62
	$\Delta\delta$	3.54	10.66	10.62	7.32	11.77	–2.49
[Ru(NO)Cl ₂ (heida)] [–] [◊]	δ	179.40	66.67	71.19	182.80	66.40	64.25
K[Ru(NO)Br ₂ (heida)] ^c	δ	176.94	66.20	65.52	180.31	68.74	56.80
	$\Delta\delta$	4.31	10.86	10.18	7.68	12.50	–2.31
[Ru(NO)Br ₂ (heida)] [–] [◊]	δ	179.51	65.74	72.20	182.09	70.93	65.35
K[Ru(NO)I ₂ (heida)] ^d	δ	178.09	66.32	64.73	180.88	69.90	57.15
	$\Delta\delta$	5.46	10.98	9.39	8.25	13.66	–1.96
[Ru(NO)I ₂ (heida)] [–] [◊]	δ	180.04	66.85	70.82	183.60	67.96	64.38

^a d₆-DMSO, 100.53 MHz, 24 °C; ^b d₆-DMSO, 100.53 MHz, 24 °C; ^c d₆-DMSO, 100.53 MHz, 23 °C; ^d d₆-DMSO, 100.53 MHz, 24 °C; [◊] DFT.

2.1.11 $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe mit *N*-Benzyliminodiessigsäure

Ausgehend von $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$, $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_5]$ und $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_5]$ lassen sich durch Umsetzung mit *N*-Benzyliminodiessigsäure (bzidaH_2) die $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{bzida})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**27**), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{bzida})] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**28**) und $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{bzida})]$ (**29**) darstellen (Abbildung 2.48).

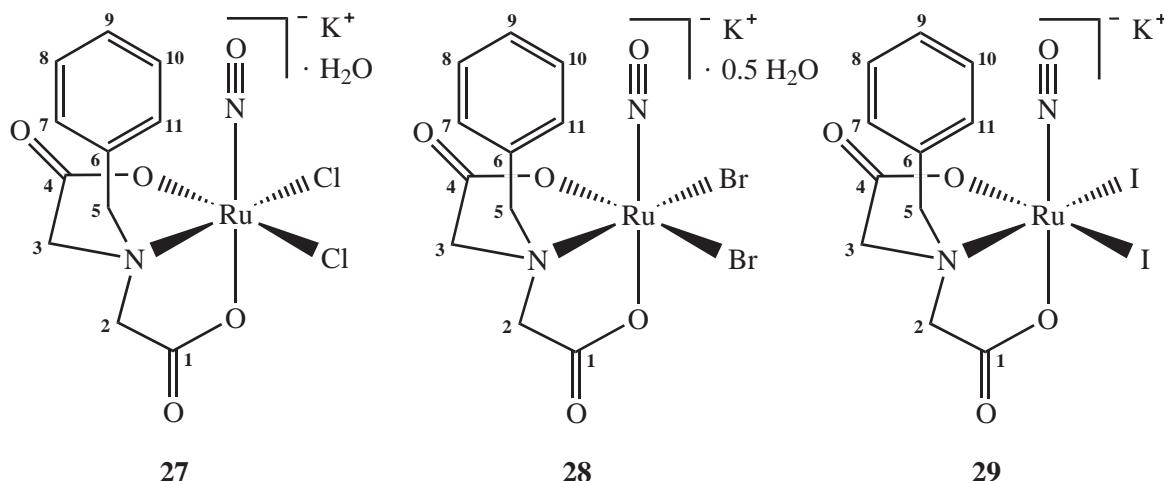


Abbildung 2.48: Strukturformeln von $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{bzida})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**27**), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{bzida})] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**28**) und $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{bzida})]$ (**29**). Die Ziffern geben die verwendete Nummerierung der Kohlenstoffatome des Liganden an.

Dazu suspendiert man äquimolare Mengen Dikaliumpentahalogenidonitrosylruthenat und bzidaH₂ in einer Ethanol/Wasser-Mischung (pH = 5), erhitzt 1–2 Stunden unter Rückfluss und entfernt anschließend das Lösemittel. Braune Kristalle von **27** (Abbildung 2.49) erhält man nach wässriger Aufarbeitung des Rohprodukts innerhalb von zwei Tagen durch Umkristallisation aus Methanol/Wasser (1/1). Zur Aufreinigung des Bromidoproducts fällt man den Kolbenrückstand in der Wärme aus einer Methanol/Wasser-Mischung um. Einkristalle von **28** (Abbildung 2.50) bilden sich innerhalb weniger Tage in einer methanolischen Lösung des umgefallten Produkts. **29** wird in Form eines amorphen braunen Feststoffs erhalten. Dazu nimmt man das Rohprodukt mit Methanol und Wasser auf, filtriert und lagert die Lösung bei 4 °C. Nach einem Tag bildet sich ein Niederschlag, der isoliert, gewaschen und im Vakuum getrocknet wird.

27 und **28** kristallisieren in den monoklinen Raumgruppen $P2_1/c$ und $C2/c$ mit einer Formeleinheit $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{bzida})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ beziehungsweise $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{bzida})] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ pro asymmetrischer Einheit. Die Elementarzelle von **27** enthält vier, die von **28** acht Formeleinheiten. Bei der Strukturlösung von **27** werden die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome berechnet. Die H₂O-Wasserstoffatome können in Differenzfouriersynthesen lokalisiert werden, wobei die O–H- und H···H-Abstände auf 0.83(1) respektive 1.31(1) Å fixiert werden. Die Verfeinerung der Temperaturkoeffizienten aller Wasserstoffatome erfolgt auf ein gemeinsames U_{iso} . Bei der Strukturlösung von **28** berechnet man die Lagen aller an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome und verfeinert die Temperaturfaktoren auf ein gemeinsames U_{iso} . Das Wasserstoffatom des Kristallwassermoleküls wird nicht berücksichtigt.

Die Komplexanionen $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{bzida})]^-$ und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{bzida})]^-$ liegen als verzerrte Oktaeder vor, deren molekulare Achse durch den Nitrosylliganden (NO) und das Sauerstoffatom der

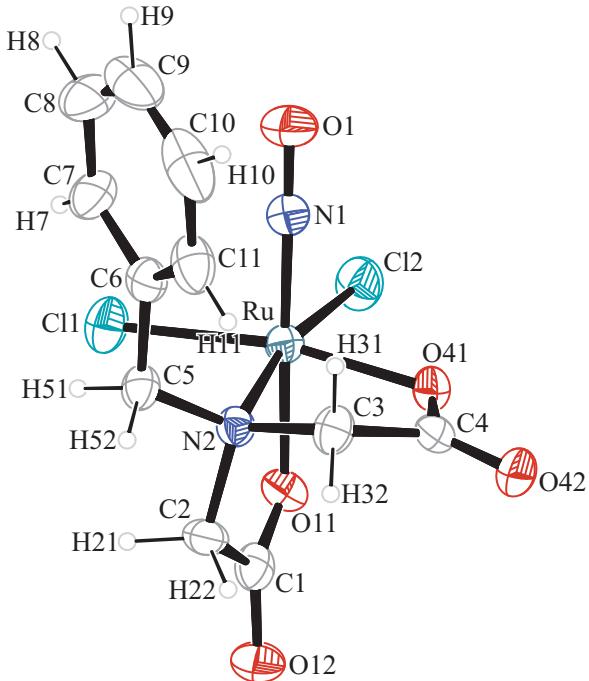


Abbildung 2.49: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{bzida})]^-$ in Kristallen von **27**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): Ru–Cl1 2.3765(14), Ru–Cl2 2.3606(14), Ru–O11 2.009(4), Ru–O41 2.027(4), Ru–N1 1.734(5), Ru–N2 2.108(4), N1–O1 1.146(7); Cl1–Ru–Cl2 93.98(5), Cl1–Ru–O11 87.94(11), Cl1–Ru–O41 169.59(13), Cl1–Ru–N1 92.44(17), Cl1–Ru–N2 92.05(11), Cl2–Ru–O11 87.01(12), Cl2–Ru–O41 89.17(12), Cl2–Ru–N1 89.46(15), Cl2–Ru–N2 168.18(11), O11–Ru–O41 82.32(16), O11–Ru–N1 176.46(18), O11–Ru–N2 83.05(16), O41–Ru–N1 97.5(2), O41–Ru–N2 83.19(15), N1–Ru–N2 100.45(18), Ru–N1–O1 172.7(4). Torsionswinkel ($^\circ$): O11–C1–C2–N2 –21.8(6); N2–C3–C4–O41 29.2(6). Faltungsparameter:^[76,77] Ru–O11–C1–C2–N2: $Q_2 = 0.206(5)$ \AA , $\phi_2 = 125.1(12)^\circ$ ($^{N^2}T_{C2}$); Ru–O41–C4–C3–N2: $Q_2 = 0.312(5)$ \AA , $\phi_2 = 313.3(8)^\circ$ ($^{C^3}T_{N2}$).

trans-NO-Carboxylatgruppe (O_{ax}) definiert ist. In der äquatorialen Ebene befinden sich zwei *cis*-Halogenidoliganden ($\text{Cl}/\text{Br}_{\text{äq}}$), ein Stickstoff- ($\text{N}_{\text{äq}}$) und ein Sauerstoffatom ($\text{O}_{\text{äq}}$). Die O_{ax} –Ru–NO- und Ru–N–O-Winkel der molekularen Achsen sind mit Werten zwischen 172.7(4) und 177.3(2) $^\circ$ näherungsweise linear. Die äquatorialen Ligandatome ($\text{L}_{\text{äq}}$) schließen – mit Ausnahme von Cl2–Ru–NO – in beiden Verbindungen $\text{L}_{\text{äq}}$ –Ru–NO-Winkel $> 90^\circ$ ein (**27**: 92.44(17)–100.45(18) $^\circ$, **28**: 93.45(18)–97.0(2) $^\circ$) und sind damit von der Nitrosylgruppe weggeneigt. *N*-Benzyliminodiessigsäure koordiniert als zweifach deprotonierter dreizähniger Ligand facial an die $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragmente, wobei zwei fünfgliedrige Chelatringe ausgebildet werden.

Die Ru–NO- und N–O-Bindungslängen liegen mit 1.734(5) und 1.146(7) \AA (**27**) beziehungsweise 1.760(6) und 1.081(8) \AA (**28**) in einem für $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe üblichen Bereich. Der starke *trans*-Einfluss des Nitrosylliganden bewirkt, dass der Ru– O_{ax} -Abstand sowohl im Chlorido- als auch im Bromidokomplex kürzer als der Ru– $\text{O}_{\text{äq}}$ -Abstand ist. Da die Bromidoliganden stärkere π -Donoren als die Chloridoliganden sind und die funktionellen Gruppen des Chelators keine signifikanten π -Akzeptoreigenschaften besitzen, treten in **28** längere Ru– O_{ax} -, Ru– $\text{O}_{\text{äq}}$ - und Ru– $\text{N}_{\text{äq}}$ -Bindungen auf als in **27**. Die Zunahme des Halogenid- π -Donorcharakters bei der Substitution von Cl^- gegen Br^- geht interessanterweise nicht mit einer Verkürzung des Ru–NO-Abstands oder einer Verlängerung der

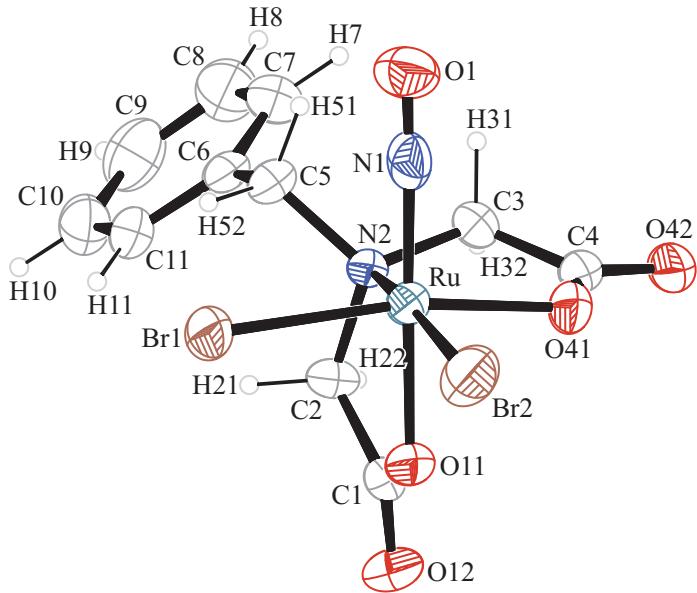


Abbildung 2.50: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{bzida})]^-$ in Kristallen von **28**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): Ru–Br1 2.4802(8), Ru–Br2 2.4927(10), Ru–O11 2.017(4), Ru–O41 2.053(4), Ru–N1 1.760(6), Ru–N2 2.120(5), N1–O1 1.081(8); Br1–Ru–Br2 88.55(3), Br1–Ru–O11 88.36(13), Br1–Ru–O41 169.45(14), Br1–Ru–N1 93.45(18), Br1–Ru–N2 94.86(13), Br2–Ru–O11 88.54(14), Br2–Ru–O41 92.31(14), Br2–Ru–N1 93.54(17), Br2–Ru–N2 170.06(13), O11–Ru–O41 81.15(19), O11–Ru–N1 177.3(2), O11–Ru–N2 82.24(19), O41–Ru–N1 97.0(2), O41–Ru–N2 82.65(19), N1–Ru–N2 95.6(2), Ru–N1–O1 177.2(5). Torsionswinkel ($^\circ$): O11–C1–C2–N2 25.9(7); N2–C3–C4–O41 –23.6(8). Faltungsparameter:^[76,77] Ru–O11–C1–C2–N2: $Q_2 = 0.245(6)$ \AA , $\phi_2 = 304.2(12)^\circ$ (C^2T_{N2}); Ru–O41–C4–C3–N2: $Q_2 = 0.296(5)$ \AA , $\phi_2 = 141.7(11)^\circ$ (N^2E).

N–O-Bindung einher. Tatsächlich ist der Gang der Bindungslängen genau umgekehrt. Möglicherweise spielt dabei die Lage der Benzylgruppe eine Rolle, die in Bezug auf die Nitrosylgruppe in **27** synständig und in **28** anti-ständig angeordnet ist. Die CSD-Suche (Version 5.29, November 2007) nach weiteren Ruthenium-bzida-Verbindungen ergibt keine Treffer. Ein Vergleich der Ru–O_{ax/äq}- und Ru–N_{äq}-Bindungslängen von **27** und **28** mit anderen Kristallstrukturdaten ist darum nicht möglich.

Die kurzen Nichtwasserstoffkontakte (V···W) der Kalium-Koordinationssphären, die C–H··· π -Wechselwirkungen sowie die klassischen (O–H···A) und nichtklassischen (C–H···A)^[81] Wasserstoffbrückenbindungen in den Kristallstrukturen von **27** und **28** sind in den Tabellen 2.29 und 2.30 aufgeführt.

In Abbildung 2.51 ist ein Ausschnitt der Kristallstruktur von **27** mit Blick ungefähr entlang der [010]-Richtung dargestellt. Für H911 des Kristallwassermoleküls kann keine Wasserstoffbrückenbindung gefunden werden. Signifikante π – π -Wechselwirkungen sind in der Struktur nicht vorhanden. Der schwache C9–H9···Cg-Kontakt ist aufgeführt, da der kürzeste H··· π (C11)-Abstand des Aromaten die Summe der van-der-Waals-Radien um 0.11 \AA unterschreitet. Man erkennt, dass parallel zur *bc*-Ebene Doppelschichten mit [...]AAA...]-Schichtfolge vorliegen. Jede der Doppelschichten A besteht aus zwei $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{bzida})]^-$ -Einzelschichten, in denen die Komplexanionen so orientiert sind, dass die hydrophoben Benzylreste der bzida-Liganden nach außen und die Carboxylatgruppen zur Mitte hin weisen. In der Mitte zwischen den beiden Einzelschichten sind die Kaliumionen und Kristallwassermoleküle der Struktur eingelagert. In den Einzelschichten treten nichtklassi-

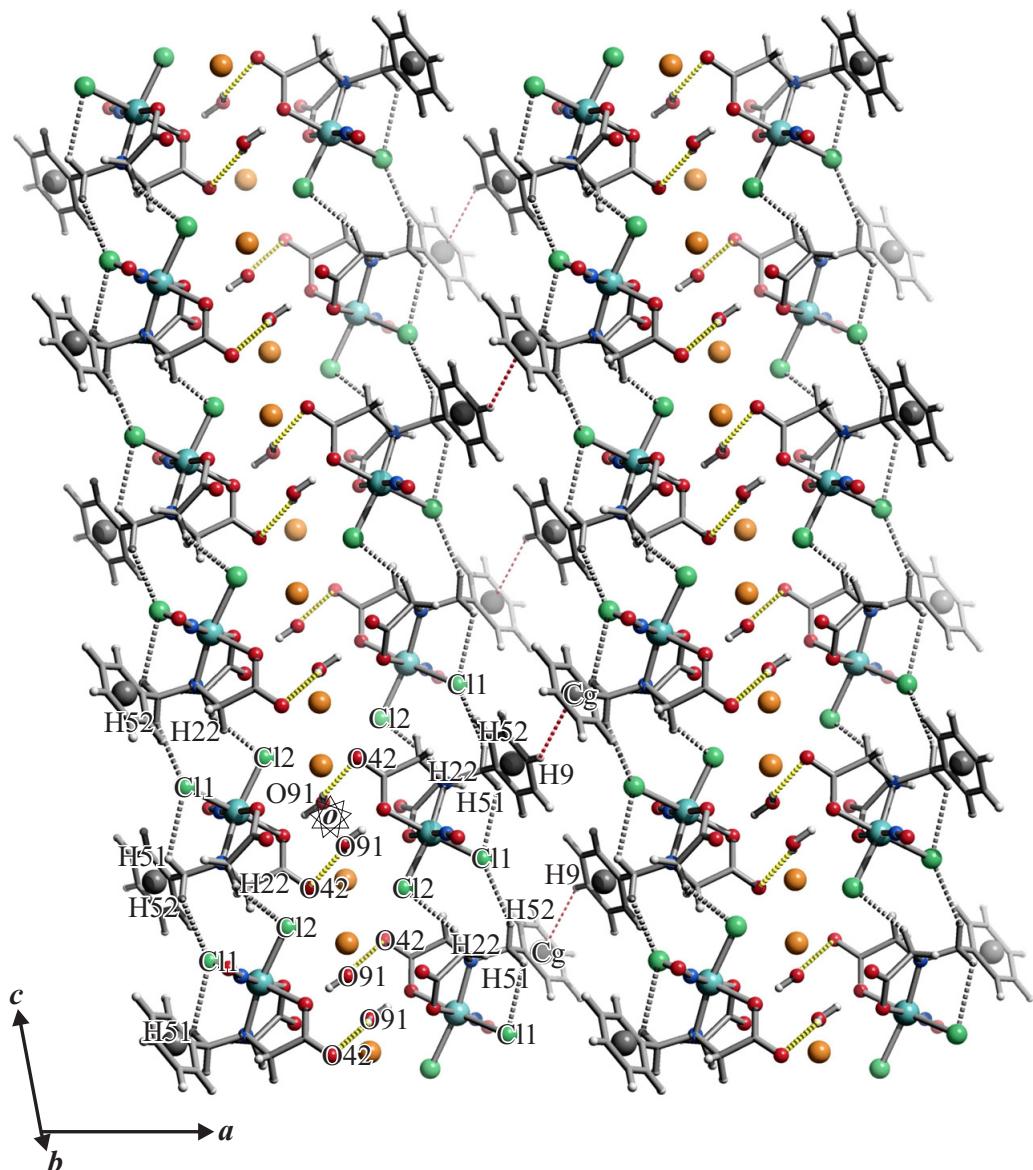


Abbildung 2.51: SCHAKAL-Darstellung der klassischen (dick gestrichelt, gelb) und nichtklassischen (dick gestrichelt, grau) Wasserstoffbrückenbindungen ($H \cdots A < \text{van-der-Waals-Abstand} - 0.1 \text{ \AA}$) sowie der $C-H \cdots \pi$ -Wechselwirkungen (dünn gestrichelt, rot; $H \cdots Cg < 3.1 \text{ \AA}$) in **27** mit Blick ungefähr entlang [010] ($-0.5 < x < 1.5$, $0.0 < y < 1.0$, $-0.8 < z < 2.2$). Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Chlor (grün, groß), Cg (Zentroid, grau, groß), Kalium (orange-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

2 Ergebnisse

Tabelle 2.29: Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) der klassischen ($\text{O}-\text{H}\cdots\text{A}$) und nichtklassischen ($\text{C}-\text{H}\cdots\text{A}$) Wasserstoffbrückenbindungen in **27** (D: Donor, A: Akzeptor). Abstände (\AA) der kurzen Nichtwasserstoffkontakte der Kalium-Koordinationssphäre (V: K, W: Kontaktatom 2). Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) der $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ -Wechselwirkungen des aromatischen 6-Rings C6–C7–C8–C9–C10–C11 (stärkste und zentroide Wechselwirkung) (Zentroid: Cg). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 (Wasserstoffbrückenbindungen) oder 0.2 \AA (Kalium-Koordinationssphäre) unterschreitet; $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ -Wechselwirkungen sind nur aufgeführt, wenn der kürzeste $\text{H}\cdots\pi$ -Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 \AA unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage. Lösemittelmolekül: $\text{H}_2(911/912)\text{O}(91)$.

D	H	A	D \cdots A	D–H	H \cdots A	D–H \cdots A
O91	H912	O42 ⁱ	3.068(6)	0.83(3)	2.40(6)	139(6)
C2	H22	Cl2 ⁱⁱ	3.422(5)	0.99	2.53	150
C5	H51	Cl1	3.405(6)	0.99	2.82	118
C5	H52	Cl1 ⁱⁱ	3.657(6)	0.99	2.75	153
V	W	V \cdots W		V	W	V \cdots W
K	O91	2.679(5)		K	O91 ⁱ	3.072(6)
K	O42 ⁱⁱⁱ	2.781(4)		K	Cl2	3.174(2)
K	O42 ^{iv}	2.896(4)		K	Cl2 ^v	3.339(2)
K	O11	2.945(4)		K	Ru	4.1146(15)
K	O12 ⁱ	3.070(4)				
C	H	π	C \cdots π	C–H	H \cdots π	C–H \cdots π
C9	H9	C11 ^{vi}	3.556(10)	0.95	2.79	138
C9	H9	Cg ^{vi}	3.791	0.95	3.095	131

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

sche C2–H22 \cdots Cl2- und C5–H52 \cdots Cl1-Wasserstoffbrücken auf, die – unterstützt durch Kaliumkontakte und O91–H912 \cdots O42-Wasserstoffbrücken – Ketten entlang [001] ausbilden. Kaliumionen verbinden die Ketten jeder Einzelschicht zu einem zweidimensionalen Netzwerk und sorgen zudem für den Zusammenhalt zweier Einzelschichten einer Doppelschicht. Die A-Doppelschichten selbst sind durch C9–H9 \cdots Cg-Wechselwirkungen verknüpft, die als Zickzackketten in [010]-Richtung verlaufen. Jedes $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{bzida})]^-$ -Anion bildet außerdem intramolekulare nichtklassische C5–H51 \cdots Cl1-Wasserstoffbrücken aus. In der Koordinationssphäre der Kaliumionen liegen sechs Sauerstoff- und zwei Chloratome. Alle acht Abstände unterschreiten die Summe der jeweiligen van-der-Waals-Radien um mindestens 0.54 \AA .

Abbildung 2.52 zeigt einen Ausschnitt der Kristallstruktur von **28** mit Blick ungefähr entlang der [010]-Richtung. Da die Wasserstoffatome des Kristallwassermoleküls bei der Strukturlösung nicht berücksichtigt werden, können keine klassischen Wasserstoffbrückenbindungen lokalisiert werden. Das Bild der intermolekularen Wechselwirkungen ist damit unvollständig. Parallel zur bc-Ebene treten Doppelschichten mit $[\cdots\text{ABABAB}\cdots]$ -Schichtfolge auf. Jede der Doppelschichten A und B besteht aus zwei Einzelschichten, die aus $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{bzida})]^-$ -Anionen aufgebaut sind. Zwischen den beiden Einzel-

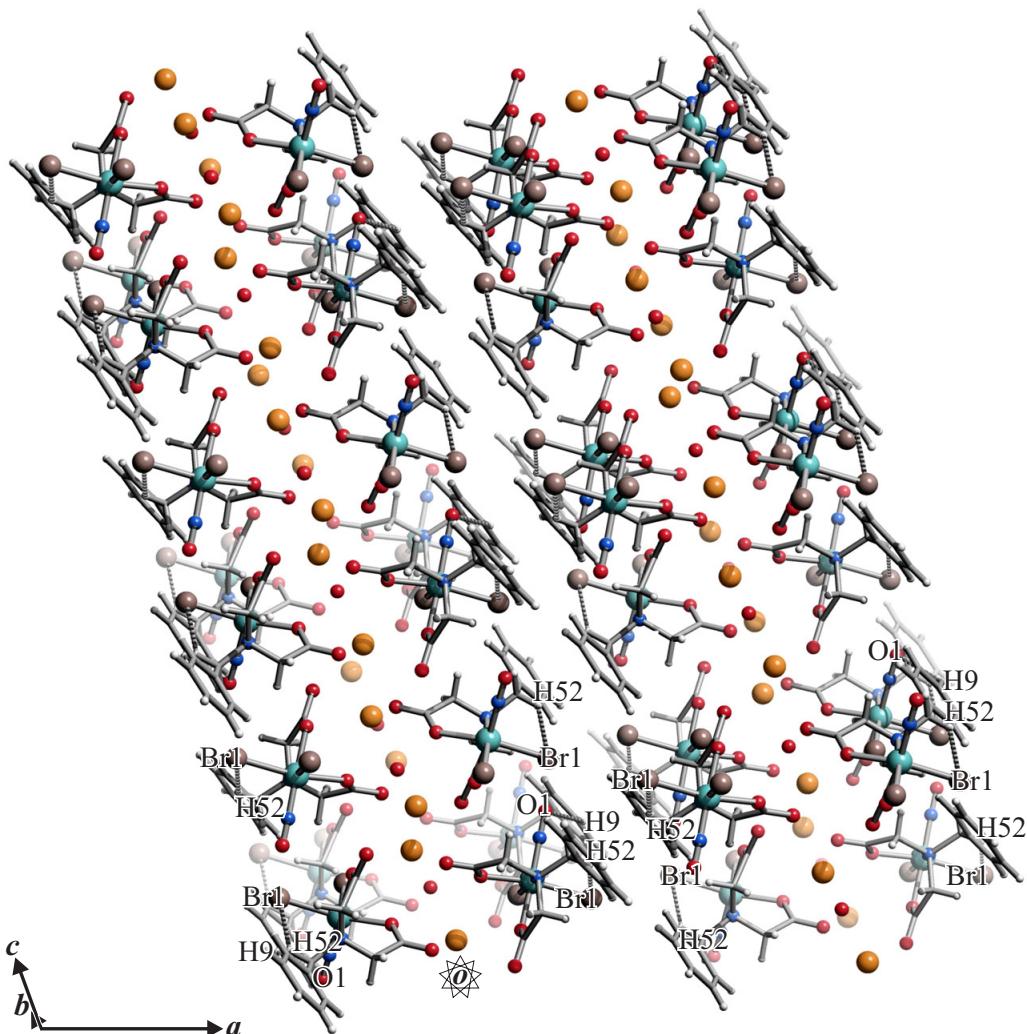


Abbildung 2.52: SCHAKAL-Darstellung der nichtklassischen Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelt, grau) in **28** mit Blick ungefähr entlang [010] ($-0.25 < x < 0.75$, $-0.5 < y < 1.0$, $0.0 < z < 3.0$). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 \AA unterschreitet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Brom (rosa-braun, groß), Kalium (orange-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

schichten einer Doppelschicht sind die Kaliumionen und Kristallwassermoleküle eingelagert. Die Komplexanionen in den Einzelschichten sind so angeordnet, dass die hydrophile Seite mit den Carboxylatgruppen zur Mitte hin, in Richtung der Kaliumionen, weist, während die hydrophoben Benzylreste nach außen zeigen. In den Grenzregionen zwischen zwei Doppelschichten treffen deshalb aromatische Benzylgruppen aufeinander. Signifikante $\pi\cdots\pi$ - oder $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ -Wechselwirkungen treten jedoch nicht auf. Da in dem hydrophoben Grenzbereich auch keine klassischen oder nichtklassischen Wasserstoffbrückenbindungen vorliegen, werden benachbarte Doppelschichten nur durch van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten. In jeder Einzelschicht treten nichtklassische $\text{C}9-\text{H}9\cdots\text{O}1$ -Wasserstoffbrücken auf, die Ketten in [010]-Richtung ausbilden. Kaliumionen und Kristallwassermoleküle verknüpfen diese Ketten innerhalb der Einzelschichten zu zweidimensionalen Netzwerken und sorgen zudem für den Zusammen-

2 Ergebnisse

Tabelle 2.30: Abstände (Å) und Winkel (°) der nichtklassischen (C–H···A) Wasserstoffbrückenbindungen in **28** (D: Donor, A: Akzeptor); klassische (O–H···A) Wasserstoffbrückenbindungen werden nicht gefunden. Abstände (Å) der kurzen Nichtwasserstoffkontakte der Kalium-Koordinationssphäre (V: K, W: Kontaktatom 2). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 (Wasserstoffbrückenbindungen) oder 0.2 Å (Kalium-Koordinationssphäre) unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage. Lösemittelmolekül: H₂O(91). Wasserstoffatome des Kristallwassermoleküls werden bei der Strukturlösung nicht berücksichtigt.

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
C9	H9	O1 ⁱ	3.288(9)	0.95	2.60	129
C5	H52	Br1	3.492(6)	0.99	2.77	130
V	W	V···W		V	W	V···W
K	O12 ⁱⁱ	2.705(5)		K	O41	3.091(5)
K	O91	2.723(7)		K	Br2	3.2922(16)
K	O42 ⁱⁱⁱ	2.767(5)		K	Ru	3.8860(14)
K	O42 ^{iv}	2.837(5)		K	K ⁱⁱ	3.980(2)
K	O11	2.976(5)		K	K ^{iv}	4.0003(18)
K	O41 ^{iv}	2.988(5)				

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

halt zweier Einzelschichten einer Doppelschicht. Jedes [Ru(NO)Br₂(bzida)][−]-Anion bildet außerdem eine intramolekulare nichtklassische C5–H52···Br1-Wasserstoffbrücke in Form eines fünfgliedrigen Rings aus. Die Kalium-Koordinationssphäre besteht aus einem Brom- und sieben Sauerstoffatomen, deren Abstände zu K⁺ die Summe der jeweiligen van-der-Waals-Radien um mindestens 0.55 Å unterschreiten.

In Tabelle 2.31 sind die ¹³C{¹H}-NMR-chemischen Verschiebungen des freien Liganden *N*-Benzyliminodiessigsäure sowie der Verbindungen K[Ru(NO)Cl₂(bzida)], K[Ru(NO)Br₂(bzida)] und K[Ru(NO)I₂(bzida)] aufgeführt. Alle NMR-Spektren sind in d₆-DMSO aufgenommen, wobei in keinem Fall Solvolysen beobachtet wird. *N*-Benzyliminodiessigsäure liegt im nichtkomplexierten Zustand als C_s-symmetrisches Molekül vor. Durch die Koordination an das {RuNO}⁶-Fragment reduziert sich die Symmetrie auf C₁, so dass die chemische Äquivalenz der Kohlenstoffatome C1/4 und C2/3 aufgehoben wird. Für die korrekte Zuordnung der jeweils resultierenden neun ¹³C{¹H}-NMR-Signale wird ein Startpunkt benötigt, an dem zweidimensionale NMR-Methoden (¹H,¹H-COSY, ¹H,¹³C-HMQC und ¹H,¹³C-HMBC) ansetzen können. Aus DFT-Rechnungen zu den Komplexanionen [Ru(NO)Cl₂(bzida)][−], [Ru(NO)Br₂(bzida)][−] und [Ru(NO)I₂(bzida)][−] erhält man geeignete Ausgangspunkte (Carboxylat-Kohlenstoffatome). In allen drei Rutheniumkomplexen stimmt die relative Reihenfolge der vollständig berechneten und der mittels DFT-Ausgangspunkt und 2D-NMR-Methoden zugeordneten Signale in Bezug auf das Kohlenstoffgrundgerüst C1–C4 überein. Die in Lösung frei drehbare Benzylgruppe zeigt in den ¹³C{¹H}-NMR-Spektren jeweils fünf Signale, während man aus den zugehörigen DFT-Rechnungen sieben isotrope magnetische ¹³C-Abschirmtensoren (*isotropic magnetic shielding tensors*) erhält. In Tabelle 2.31 sind deshalb bei den DFT-Ergebnissen für C7/11 und C8/10 Mittelwerte angegeben. Da die ¹³C{¹H}-NMR-Signale des aromatischen Rings in einem sehr engen Bereich liegen (K[Ru(NO)Cl₂(bzida)]: 128.61–131.73, K[Ru(NO)Br₂(bzida)]: 128.64–131.68, K[Ru(NO)I₂(bzida)]:

2 Ergebnisse

128.72–132.04 ppm), stimmen hier die Reihenfolgen der vollständig berechneten und der mittels DFT-Ausgangspunkt und 2D-NMR-Methoden zugeordneten Signale teilweise nicht mehr überein. Insgesamt lassen sich jedoch alle Kohlenstoffsignale der K[Ru(NO)X₂(bzida)]-Komplexe (X = Cl, Br, I) durch Kombination von DFT-Ergebnissen und 2D-NMR-Messungen mit großer Sicherheit zuordnen.

In **27–29** treten die größten CIS-Werte bei den Methylen-Kohlenstoffatomen C2 ($\overline{\Delta\delta} = 12.2$ ppm) und C3 ($\overline{\Delta\delta} = 10.6$ ppm) des Grundgerüsts sowie C5 ($\overline{\Delta\delta} = 12.1$ ppm) des Benzylrests auf. C2, C3 und C5 sind dem koordinierenden Stickstoffatom in der äquatorialen Ebene (N_{äq}) benachbart. Die Carboxylat-Kohlenstoffatome C1 und C4, die direkt an die O_{ax}- und O_{äq}-Donoratome gebunden sind, zeigen mittlere Δδ-Werte im Bereich von 3.14–4.97 (C1) beziehungsweise 7.19–8.15 ppm (C4). Die äquatorialen Carboxylatgruppen sind in Bezug auf die entsprechenden Signale von bzidaH₂ deutlich weiter Richtung Tieffeld verschoben als die axialen. Negative CIS-Werte treten ausschließlich bei den quartären C6-Atomen des Benzylrests auf ($\overline{\Delta\delta} = -7.1$ ppm), die bereits zwei Bindungen von N_{äq} entfernt sind. Der *coordination induced shift* der übrigen Kohlenstoffatome der Benzolringe ist relativ gering (0.35–3.03 ppm). Der CIS-Bereich, der von den Kohlenstoffatomen der K[Ru(NO)X₂(bzida)]-Komplexe (X = Cl, Br, I) abgedeckt wird, umfasst 20.5 ppm und zählt zu den größten dieser Arbeit (siehe Kapitel 3.2.3, Seite 215).

Tabelle 2.31: ¹³C{¹H}-NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) des freien Liganden *N*-Benzyliminodiessigsäure sowie der Komplexe K[Ru(NO)Cl₂(bzida)], K[Ru(NO)Br₂(bzida)] und K[Ru(NO)I₂(bzida)]. Der *coordination induced shift* (CIS) (in ppm) der Kohlenstoffatome wird gemäß $\delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{freier Ligand}}$ ($\Delta\delta$) berechnet. Unter den CIS-Werten sind die ¹³C{¹H}-NMR-chemischen Verschiebungen (in ppm) aufgeführt, die sich aus DFT-Berechnungen für die Komplexanionen [Ru(NO)Cl₂(bzida)][−], [Ru(NO)Br₂(bzida)][−] und [Ru(NO)I₂(bzida)][−] ergeben (PBE1PBE/SDD für Ruthenium und Iod/6-311++G(2d, p) für Nichtmetallatome; TMS als Referenz); mit * gekennzeichnete Signale sind Mittelwerte (Nummerierung der Kohlenstoffatome: Abbildung 2.48).

		C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7/11	C8/10	C9
<i>N</i> -Benzylimino-diessigsäure ^a	δ	172.34	53.62	53.62	172.34	57.11	138.74	128.70	128.26	127.13
K[Ru(NO)Cl ₂ (bzida)] ^b	δ	175.48	65.83	64.61	179.53	68.31	131.35	131.73	128.61	129.30
	Δδ	3.14	12.21	10.99	7.19	11.20	-7.39	3.03	0.35	2.17
[Ru(NO)Cl ₂ (bzida)] [−] ^c	δ	179.31	72.30	66.28	179.90	64.96	141.83	141.10*	132.61*	132.44
K[Ru(NO)Br ₂ (bzida)] ^c	δ	176.18	65.87	64.31	179.85	69.00	131.59	131.68	128.64	129.30
	Δδ	3.84	12.25	10.69	7.50	11.89	-7.15	2.98	0.38	2.17
[Ru(NO)Br ₂ (bzida)] [−] ^c	δ	179.44	68.00	66.26	181.60	70.02	142.94	137.51*	132.26*	131.74
K[Ru(NO)I ₂ (bzida)] ^d	δ	177.31	65.81	63.78	180.49	70.19	132.04	131.61	128.72	129.33
	Δδ	4.97	12.19	10.16	8.15	13.08	-6.70	2.91	0.46	2.20
[Ru(NO)I ₂ (bzida)] [−] ^d	δ	179.90	68.17	66.22	182.10	70.92	142.73	137.82*	132.12*	131.94

^a d₆-DMSO, 100.53 MHz, 24 °C; ^b d₆-DMSO, 100.53 MHz, 24 °C; ^c d₆-DMSO, 100.53 MHz, 24 °C; ^d d₆-DMSO, 100.53 MHz, 24 °C; ^e DFT.

2.1.12 $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe mit 2,2'-Thiodiessigsäure

Ausgehend von den Nitrosylruthenium-Verbindungen $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$, $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_5]$ und $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_5]$ können durch Umsetzung mit 2,2'-Thiodiessigsäure (tdaH_2) die $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{tda})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**30**), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{tda})] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**31**) und $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{tda})] \cdot 1.25 \text{ H}_2\text{O}$ (**32**) synthetisiert werden (Abbildung 2.53). Dikaliumpentahalogenidonitrosylruthenat wird zusammen mit einer äquimolaren Menge 2,2'-Thiodiessigsäure in einem Ethanol/Wasser-Gemisch ($\text{pH} = 8$) eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Die erhaltene Suspension wird filtriert und das Filtrat von Lösemittel befreit. Dann nimmt man den Kolbenrückstand mit wenig Wasser auf und filtriert die konzentrierte Lösung in ein Kristallisationsgefäß. Durch langsames Verdunsten des Lösemittels bei Raumtemperatur erhält man innerhalb von 10–14 Tagen braune Kristalle von **30** (Abbildung 2.54) und **31** (Abbildung 2.55). Braune Kristalle von **32** (Abbildung 2.56) bilden sich bereits nach einem Tag.

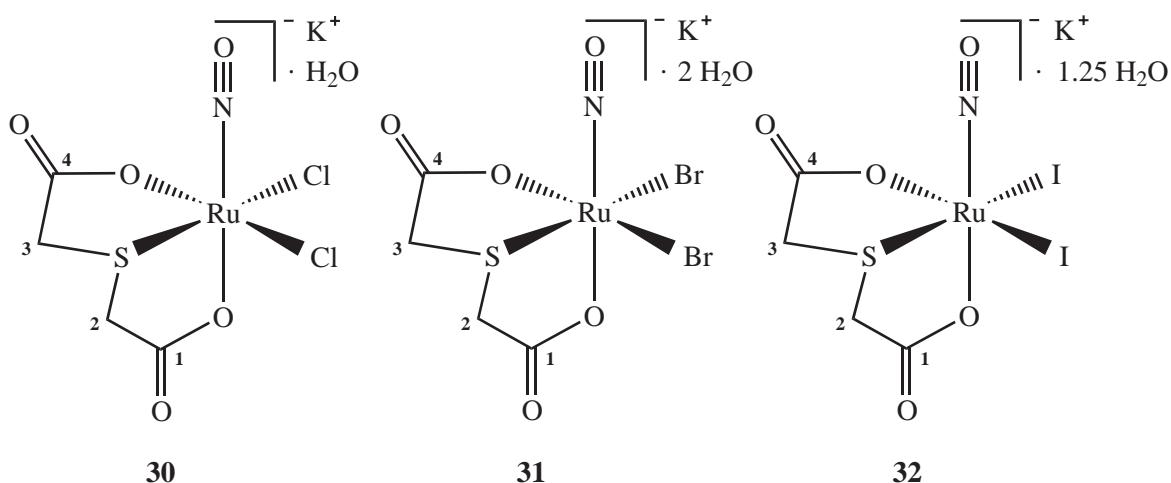


Abbildung 2.53: Strukturformeln von $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{tda})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**30**), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{tda})] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**31**) und $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{tda})] \cdot 1.25 \text{ H}_2\text{O}$ (**32**). Die Ziffern geben die verwendete Nummerierung der Kohlenstoffatome des Liganden an.

30 kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe $Pca2_1$ mit acht Formeleinheiten $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{tda})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Formeleinheiten. Bei der Strukturlösung werden die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome berechnet und die Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle mittels Differenzfouriersynthese lokalisiert. Die O–H- und H···H-Abstände von H_2O lassen sich auf $0.72(1)$ Å beziehungsweise das 1.57fache dieses Wertes verfeinern. Die Verfeinerung der Temperaturfaktoren aller Wasserstoffatome erfolgt auf ein gemeinsames U_{iso} . Die Strukturlösung von **31** gelingt in der orthorhombischen Raumgruppe $Pbca$ mit acht Formeleinheiten $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{tda})] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ pro Elementarzelle. In der asymmetrischen Einheit sind zwei H_2O -Moleküle und eine $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{tda})]$ -Verbindung vorhanden. Auch hier werden die Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle in Differenzfouriersynthesen lokalisiert und die O–H- und H···H-Abstände auf $0.78(1)$ Å beziehungsweise das 1.57fache dieses Wertes verfeinert. Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome werden berechnet und die Temperaturfaktoren aller Wasserstoffatome auf ein gemeinsames U_{iso} verfeinert. **32** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$

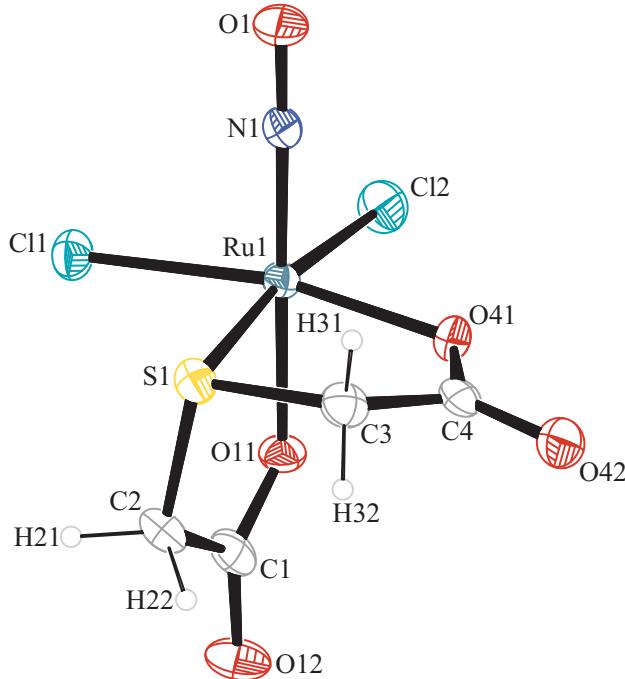


Abbildung 2.54: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{tda})]^-$ in Kristallen von **30**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Dargestellt ist nur eines der beiden Komplexanionen der asymmetrischen Einheit. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): Ru1–Cl1 2.3799(10) [Ru2–Cl3 2.3803(10)], Ru1–Cl2 2.3798(10) [Ru2–Cl4 2.3832(10)], Ru1–S1 2.3232(10) [Ru2–S2 2.3259(9)], Ru1–O11 2.013(2) [Ru2–O51 2.016(2)], Ru1–O41 2.030(2) [Ru2–O81 2.033(2)], Ru1–N1 1.741(4) [Ru2–N2 1.736(3)], N1–O1 1.142(4) [N2–O2 1.141(4)]; Cl1–Ru1–Cl2 94.49(3) [Cl3–Ru2–Cl4 94.62(3)], Cl1–Ru1–S1 88.89(3) [Cl3–Ru2–S2 89.55(3)], Cl1–Ru1–O11 87.41(7) [Cl3–Ru2–O51 87.90(7)], Cl1–Ru1–O41 168.88(7) [Cl3–Ru2–O81 169.96(8)], Cl1–Ru1–N1 92.35(11) [Cl3–Ru2–N2 90.89(10)], Cl2–Ru1–S1 171.48(4) [Cl4–Ru2–S2 171.32(4)], Cl2–Ru1–O11 86.70(8) [Cl4–Ru2–O51 87.12(8)], Cl2–Ru1–O41 89.22(7) [Cl4–Ru2–O81 88.82(7)], Cl2–Ru1–N1 90.92(10) [Cl4–Ru2–N2 90.53(10)], S1–Ru1–O11 85.64(8) [S2–Ru2–O51 85.42(8)], S1–Ru1–O41 86.07(7) [S2–Ru2–O81 85.85(7)], S1–Ru1–N1 96.77(10) [S2–Ru2–N2 97.03(9)], O11–Ru1–O41 82.34(9) [O51–Ru2–O81 82.85(11)], O11–Ru1–N1 177.58(12) [O51–Ru2–N2 177.26(11)], O41–Ru1–N1 98.07(12) [O81–Ru2–N2 98.52(12)], Ru1–N1–O1 176.1(3) [Ru2–N2–O2 174.1(3)]. Torsionswinkel ($^\circ$): O11–C1–C2–S1 –16.7(5) [O51–C5–C6–S2 –17.5(5)]; S1–C3–C4–O41 20.7(4) [S2–C7–C8–O81 20.0(4)]. Faltungsparameter:^[76,77] Ru1–S1–C2–C1–O11: $Q_2 = 0.202(3)$ \AA , $\phi_2 = 44.5(9)^\circ$ (E_{S1}) [Ru2–S2–C6–C5–O51: $Q_2 = 0.188(3)$ \AA , $\phi_2 = 50.6(9)^\circ$ (C^6T_{S2})]; Ru1–S1–C3–C4–O41: $Q_2 = 0.225(3)$ \AA , $\phi_2 = 228.8(7)^\circ$ (S^1T_{C3}) [Ru2–S2–C7–C8–O81: $Q_2 = 0.235(3)$ \AA , $\phi_2 = 225.6(7)^\circ$ (S^2T_{C7})].

und enthält acht Formeleinheiten $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{tda})] \cdot 1.25 \text{ H}_2\text{O}$ pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit umfasst vier Komplexeinheiten $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{tda})]$ und fünf H_2O -Moleküle. Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome werden berechnet und die Temperaturfaktoren auf ein gemeinsames U_{iso} verfeinert. Die Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle können nicht lokalisiert werden.

Die anionischen Komplexe $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2(\text{tda})]^-$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) besitzen einen verzerrt oktaedrischen Strukturaufbau. Die molekulare Achse ist jeweils durch den Nitrosylliganden (NO) und die *trans*-NO-Carboxylatgruppe (O_{ax}) festgelegt. In der äquatorialen Ebene liegen zwei *cis*-Halogenidoliganden ($\text{Cl}/\text{Br}/\text{I}_{\text{aq}}$), eine Thiofunktion (S_{aq}) und die zweite Carboxylatgruppe des tda-Liganden (O_{aq}). Die $\text{O}_{\text{ax}}\text{–Ru–NO}$ - und Ru–N–O -Winkel der Oktaederachsen nehmen Werte zwischen 174.1(3) und 179.0(2) $^\circ$ an

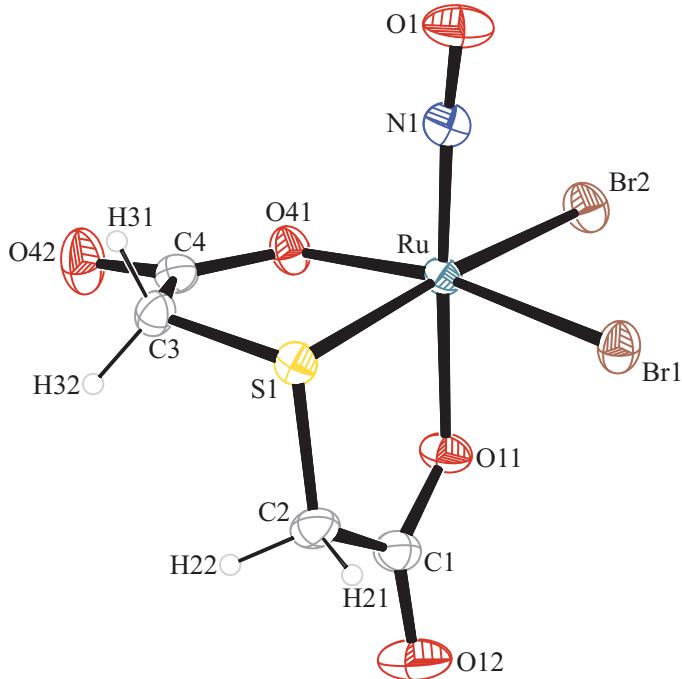


Abbildung 2.55: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{tda})]^-$ in Kristallen von **31**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthalts wahrscheinlichkeit. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): Ru–Br1 2.5054(3), Ru–Br2 2.5162(3), Ru–S1 2.3407(6), Ru–O11 2.0167(15), Ru–O41 2.0508(16), Ru–N1 1.735(2), N1–O1 1.144(3); Br1–Ru–Br2 95.06(1), Br1–Ru–S1 89.33(2), Br1–Ru–O11 86.80(5), Br1–Ru–O41 170.18(4), Br1–Ru–N1 91.09(7), Br2–Ru–S1 170.76(2), Br2–Ru–O11 88.01(5), Br2–Ru–O41 88.77(5), Br2–Ru–N1 90.72(7), S1–Ru–O11 84.11(5), S1–Ru–O41 85.66(5), S1–Ru–N1 97.34(7), O11–Ru–O41 84.30(7), O11–Ru–N1 177.44(9), O41–Ru–N1 97.91(8), Ru–N1–O1 175.3(2). Torsionswinkel ($^\circ$): O11–C1–C2–S1 –0.4(3); S1–C3–C4–O41 –15.1(3). Faltungsparameter: ^[76,77] Ru–S1–C2–C1–O11: $Q_2 = 0.1585(15)$ \AA , $\phi_2 = 183.6(9)^\circ$ (E_{Ru}); Ru–S1–C3–C4–O41: $Q_2 = 0.2007(18)$ \AA , $\phi_2 = 39.3(6)^\circ$ (E_{S1}).

und sind damit näherungsweise linear. Alle äquatorialen Liganden ($L_{\text{äq}}$) bilden $L_{\text{äq}}\text{–Ru–NO}$ -Winkel $> 90^\circ$ aus (**30**: 90.53(10)–98.52(12) $^\circ$, **31**: 90.72(7)–97.91(8) $^\circ$, **32**: 90.4(2)–99.4(2) $^\circ$), so dass sie von der Nitrosylgruppe weggeneigt sind. Die zweifach deprotonierte 2,2'-Thiodiessigsäure (tda) koordiniert facial an die $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragmente und bildet dabei jeweils zwei Chelatfünfringe aus.

Die Ru–NO- und N–O-Bindungslängen rangieren in den Verbindungen **30**–**32** zwischen 1.725(6) und 1.741(4) \AA respektive 1.114(9) und 1.144(3) \AA und liegen damit in einem für $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe üblichen Bereich. Der *trans*-Einfluss des Nitrosylliganden bewirkt, dass die Ru–O_{ax}-Abstände sowohl im Chlorido- als auch im Bromido- und Iodidokomplex deutlich kürzer als die Ru–O_{äq}-Abstände ausfallen. Die Ru–O_{ax}--, Ru–O_{äq}- und Ru–S_{äq}-Bindungslängen nehmen von **30** über **31** nach **32** zu. Die äquatoriale Thiofunktion übt einen *trans*-Einfluss auf Cl₂, Br₂ und I₂ aus, was verglichen mit den Ru–X₁-Abständen (X = Cl, Br, I) im Durchschnitt zu einer Verlängerung von Ru–X₂ führt. Die mittleren Ru–NO-Bindungslängen der Produkte nehmen von **30** über **31** nach **32** ab, während der Verlauf der N–O-Abstände nicht konsistent ist. Die CSD-Suche (Version 5.29, November 2007) nach weiteren Ruthenium-tda-Verbindungen ergibt keine Treffer. Ein Vergleich der Ru–O_{ax/äq}- und Ru–S_{äq}-Bindungslängen von **30**–**32** mit anderen Kristallstrukturdaten ist daher nicht möglich.

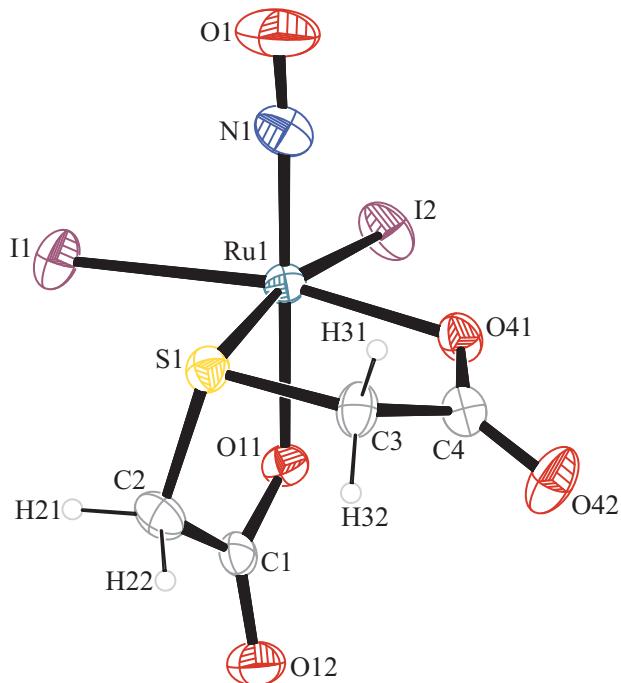


Abbildung 2.56: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{tda})]^-$ in Kristallen von **32**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Dargestellt ist nur eines der vier Komplexanionen der asymmetrischen Einheit. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): $\text{Ru1}-\text{I1}$ 2.6659(7) [$\text{Ru2}-\text{I3}$ 2.6747(7), $\text{Ru3}-\text{I5}$ 2.6667(7), $\text{Ru4}-\text{I7}$ 2.6706(7)], $\text{Ru1}-\text{I2}$ 2.6808(8) [$\text{Ru2}-\text{I4}$ 2.6746(8), $\text{Ru3}-\text{I6}$ 2.6795(8), $\text{Ru4}-\text{I8}$ 2.6748(8)], $\text{Ru1}-\text{S1}$ 2.3694(19) [$\text{Ru2}-\text{S2}$ 2.3574(19), $\text{Ru3}-\text{S3}$ 2.3680(18), $\text{Ru4}-\text{S4}$ 2.3588(19)], $\text{Ru1}-\text{O11}$ 2.047(4) [$\text{Ru2}-\text{O51}$ 2.035(4), $\text{Ru3}-\text{O91}$ 2.040(4), $\text{Ru4}-\text{O131}$ 2.035(4)], $\text{Ru1}-\text{O41}$ 2.100(4) [$\text{Ru2}-\text{O81}$ 2.092(4), $\text{Ru3}-\text{O121}$ 2.099(4), $\text{Ru4}-\text{O161}$ 2.085(4)], $\text{Ru1}-\text{N1}$ 1.733(6) [$\text{Ru2}-\text{N2}$ 1.725(6), $\text{Ru3}-\text{N3}$ 1.739(6), $\text{Ru4}-\text{N4}$ 1.735(6)], $\text{N1}-\text{O1}$ 1.118(9) [$\text{N2}-\text{O2}$ 1.129(9), $\text{N3}-\text{O3}$ 1.114(9), $\text{N4}-\text{O4}$ 1.118(9)]; $\text{I1}-\text{Ru1}-\text{I2}$ 91.32(2) [$\text{I3}-\text{Ru2}-\text{I4}$ 90.85(2), $\text{I5}-\text{Ru3}-\text{I6}$ 91.17(2), $\text{I7}-\text{Ru4}-\text{I8}$ 91.86(2)], $\text{I1}-\text{Ru1}-\text{S1}$ 91.97(4) [$\text{I3}-\text{Ru2}-\text{S2}$ 91.79(5), $\text{I5}-\text{Ru3}-\text{S3}$ 92.18(4), $\text{I7}-\text{Ru4}-\text{S4}$ 91.65(5)], $\text{I1}-\text{Ru1}-\text{O11}$ 89.21(12) [$\text{I3}-\text{Ru2}-\text{O51}$ 89.07(12), $\text{I5}-\text{Ru3}-\text{O91}$ 89.14(12), $\text{I7}-\text{Ru4}-\text{O131}$ 89.25(12)], $\text{I1}-\text{Ru1}-\text{O41}$ 169.44(12) [$\text{I3}-\text{Ru2}-\text{O81}$ 170.64(14), $\text{I5}-\text{Ru3}-\text{O121}$ 169.48(12), $\text{I7}-\text{Ru4}-\text{O161}$ 170.91(14)], $\text{I1}-\text{Ru1}-\text{N1}$ 91.1(2) [$\text{I3}-\text{Ru2}-\text{N2}$ 90.6(2), $\text{I5}-\text{Ru3}-\text{N3}$ 91.1(2), $\text{I7}-\text{Ru4}-\text{N4}$ 90.4(2)], $\text{I2}-\text{Ru1}-\text{S1}$ 169.04(4) [$\text{I4}-\text{Ru2}-\text{S2}$ 169.84(5), $\text{I6}-\text{Ru3}-\text{S3}$ 168.83(4), $\text{I8}-\text{Ru4}-\text{S4}$ 168.86(5)], $\text{I2}-\text{Ru1}-\text{O11}$ 86.60(12) [$\text{I4}-\text{Ru2}-\text{O51}$ 87.32(13), $\text{I6}-\text{Ru3}-\text{O91}$ 86.50(13), $\text{I8}-\text{Ru4}-\text{O131}$ 86.46(13)], $\text{I2}-\text{Ru1}-\text{O41}$ 89.33(12) [$\text{I4}-\text{Ru2}-\text{O81}$ 90.22(14), $\text{I6}-\text{Ru3}-\text{O121}$ 89.39(12), $\text{I8}-\text{Ru4}-\text{O161}$ 89.34(14)], $\text{I2}-\text{Ru1}-\text{N1}$ 94.5(2) [$\text{I4}-\text{Ru2}-\text{N2}$ 94.0(2), $\text{I6}-\text{Ru3}-\text{N3}$ 94.5(2), $\text{I8}-\text{Ru4}-\text{N4}$ 95.0(2)], $\text{S1}-\text{Ru1}-\text{O11}$ 82.99(13) [$\text{S2}-\text{Ru2}-\text{O51}$ 82.92(13), $\text{S3}-\text{Ru3}-\text{O91}$ 82.91(13), $\text{S4}-\text{Ru4}-\text{O131}$ 83.01(13)], $\text{S1}-\text{Ru1}-\text{O41}$ 85.55(13) [$\text{S2}-\text{Ru2}-\text{O81}$ 85.61(15), $\text{S3}-\text{Ru3}-\text{O121}$ 85.39(13), $\text{S4}-\text{Ru4}-\text{O161}$ 85.56(15)], $\text{S1}-\text{Ru1}-\text{N1}$ 95.9(2) [$\text{S2}-\text{Ru2}-\text{N2}$ 95.8(2), $\text{S3}-\text{Ru3}-\text{N3}$ 96.1(2), $\text{S4}-\text{Ru4}-\text{N4}$ 95.6(2)], $\text{O11}-\text{Ru1}-\text{O41}$ 80.31(17) [$\text{O51}-\text{Ru2}-\text{O81}$ 81.70(18), $\text{O91}-\text{Ru3}-\text{O121}$ 80.41(17), $\text{O131}-\text{Ru4}-\text{O161}$ 81.83(18)], $\text{O11}-\text{Ru1}-\text{N1}$ 178.8(2) [$\text{O51}-\text{Ru2}-\text{N2}$ 178.7(3), $\text{O91}-\text{Ru3}-\text{N3}$ 179.0(2), $\text{O131}-\text{Ru4}-\text{N4}$ 178.5(3)], $\text{O41}-\text{Ru1}-\text{N1}$ 99.4(2) [$\text{O81}-\text{Ru2}-\text{N2}$ 98.6(2), $\text{O121}-\text{Ru3}-\text{N3}$ 99.4(2), $\text{O161}-\text{Ru4}-\text{N4}$ 98.5(2)], $\text{Ru1}-\text{N1}-\text{O1}$ 176.9(7) [$\text{Ru2}-\text{N2}-\text{O2}$ 177.4(6), $\text{Ru3}-\text{N3}-\text{O3}$ 177.3(7), $\text{Ru4}-\text{N4}-\text{O4}$ 176.8(7)]. Torsionswinkel ($^\circ$): $\text{O11}-\text{C1}-\text{C2}-\text{S1}$ –30.2(8) [$\text{O51}-\text{C5}-\text{C6}-\text{S2}$ 26.5(8), $\text{O91}-\text{C9}-\text{C10}-\text{S3}$ 32.2(7), $\text{O131}-\text{C13}-\text{C14}-\text{S4}$ 27.9(8)]; $\text{S1}-\text{C3}-\text{C4}-\text{O41}$ 29.6(8) [$\text{S2}-\text{C7}-\text{C8}-\text{O81}$ –18.9(9), $\text{S3}-\text{C11}-\text{C12}-\text{O121}$ –28.7(8), $\text{S4}-\text{C15}-\text{C16}-\text{O161}$ –19.8(9)]. Faltungsparameter: ^[76,77] $\text{Ru1}-\text{S1}-\text{C2}-\text{C1}-\text{O11}$: $Q_2 = 0.344(5)$ \AA , $\phi_2 = 47.7(9)^\circ$ ($\text{C}^2\text{T}_{\text{S1}}$) [$\text{Ru2}-\text{S2}-\text{C6}-\text{C5}-\text{O51}$: $Q_2 = 0.341(5)$ \AA , $\phi_2 = 222.1(9)^\circ$ (S^2E), $\text{Ru3}-\text{S3}-\text{C10}-\text{C9}-\text{O91}$: $Q_2 = 0.357(5)$ \AA , $\phi_2 = 230.1(8)^\circ$ ($\text{S}^3\text{T}_{\text{C10}}$), $\text{Ru4}-\text{S4}-\text{C14}-\text{C13}-\text{O131}$: $Q_2 = 0.340(6)$ \AA , $\phi_2 = 224.3(9)^\circ$ (S^4E)]; $\text{Ru1}-\text{S1}-\text{C3}-\text{C4}-\text{O41}$: $Q_2 = 0.221(6)$ \AA , $\phi_2 = 277.4(10)^\circ$ ($\text{C}^4\text{T}_{\text{C3}}$) [$\text{Ru2}-\text{S2}-\text{C7}-\text{C8}-\text{O81}$: $Q_2 = 0.138(7)$ \AA , $\phi_2 = 97.3(17)^\circ$ ($\text{C}^7\text{T}_{\text{C8}}$), $\text{Ru3}-\text{S3}-\text{C11}-\text{C12}-\text{O121}$: $Q_2 = 0.213(6)$ \AA , $\phi_2 = 98.5(10)^\circ$ ($\text{C}^{11}\text{T}_{\text{C12}}$), $\text{Ru4}-\text{S4}-\text{C15}-\text{C16}-\text{O161}$: $Q_2 = 0.147(7)$ \AA , $\phi_2 = 93.3(16)^\circ$ ($\text{C}^{15}\text{T}_{\text{C16}}$)].

2 Ergebnisse

Tabelle 2.32: Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) der klassischen ($\text{O}-\text{H}\cdots\text{A}$) und nichtklassischen ($\text{C}-\text{H}\cdots\text{A}$) Wasserstoffbrückenbindungen in **30** (D: Donor, A: Akzeptor). Abstände (\AA) der kurzen Nichtwasserstoffkontakte der Kalium-Koordinationssphären (V: K1/K2, W: Kontaktatom 2). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 (Wasserstoffbrückenbindungen) oder 0.2 \AA (Kalium-Koordinationssphären) unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage. Zweites Komplexmolekül der asymmetrischen Einheit: $\text{K}(2)[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(3/4)(\text{O}_2(51/52)\text{C}(5)\text{C}(6)\text{H}_2(61/62)\text{SC}(7)\text{H}_2(71/72)\text{C}(8)\text{O}_2(81/82))]$. Lösemittelmoleküle: $\text{H}_2(911/912)\text{O}(91)$, $\text{H}_2(921/922)\text{O}(92)$.

D	H	A	D \cdots A	D-H	H \cdots A	D-H \cdots A
O91	H911	O12	2.913(5)	0.71(3)	2.25(3)	156(4)
O91	H911	O41 ⁱ	2.955(4)	0.71(3)	2.57(4)	117(4)
O91	H912	O82 ⁱⁱ	3.093(5)	0.72(2)	2.47(4)	146(5)
O92	H921	O52 ⁱⁱⁱ	2.908(5)	0.72(3)	2.24(3)	156(4)
O92	H921	O81 ^{iv}	2.995(5)	0.72(3)	2.52(4)	125(4)
O92	H922	O41 ^v	3.224(4)	0.73(3)	2.58(4)	149(4)
O92	H922	O42 ^v	3.070(5)	0.73(3)	2.49(4)	138(4)
C2	H21	Cl3 ^{vi}	3.608(4)	0.99	2.75	145
C2	H22	Cl1 ^{vii}	3.536(4)	0.99	2.80	132
C2	H22	Cl2 ^{vii}	3.448(4)	0.99	2.63	140
C3	H32	Cl1 ^{vii}	3.535(4)	0.99	2.79	133
C6	H61	Cl1 ^{viii}	3.792(4)	0.99	2.84	161
C6	H62	Cl4 ⁱⁱⁱ	3.419(4)	0.99	2.58	142
C7	H72	Cl3 ⁱⁱⁱ	3.504(4)	0.99	2.77	131
C7	H72	Cl4 ⁱⁱⁱ	3.606(4)	0.99	2.83	136
V	W	V \cdots W		V	W	V \cdots W
K1	O91	2.649(4)		K1	O52 ⁱⁱ	3.258(3)
K1	O82 ^{vii}	2.785(3)		K1	Cl2	3.0896(14)
K1	O92 ^{ix}	2.951(4)		K1	Cl4	3.2684(14)
K1	O42 ^{iv}	3.000(3)		K1	Ru1	4.1356(10)
K1	O11	3.045(3)				
K2	O92	2.648(4)		K2	O12 ^v	3.312(3)
K2	O42 ^x	2.782(3)		K2	Cl4 ⁱⁱⁱ	3.1086(14)
K2	O91 ^v	2.922(4)		K2	Cl2 ^{iv}	3.2571(14)
K2	O82	2.942(3)		K2	Ru2 ⁱⁱⁱ	4.1291(10)
K2	O51 ⁱⁱⁱ	3.034(3)				

Symmetrieschlüssel: ⁱ $x, -1+y, z$; ⁱⁱ $\frac{1}{2}+x, -2-y, z$; ⁱⁱⁱ $-\frac{1}{2}+x, -2-y, z$; ^{iv} $-\frac{1}{2}+x, -1-y, z$; ^v $-1+x, y, z$; ^{vi} $-\frac{3}{2}-x, y, \frac{1}{2}+z$; ^{vii} $\frac{1}{2}+x, -1-y, z$; ^{viii} $-2-x, -2-y, -\frac{1}{2}+z$; ^{ix} $1+x, y, z$; ^x $-1+x, -1+y, z$.

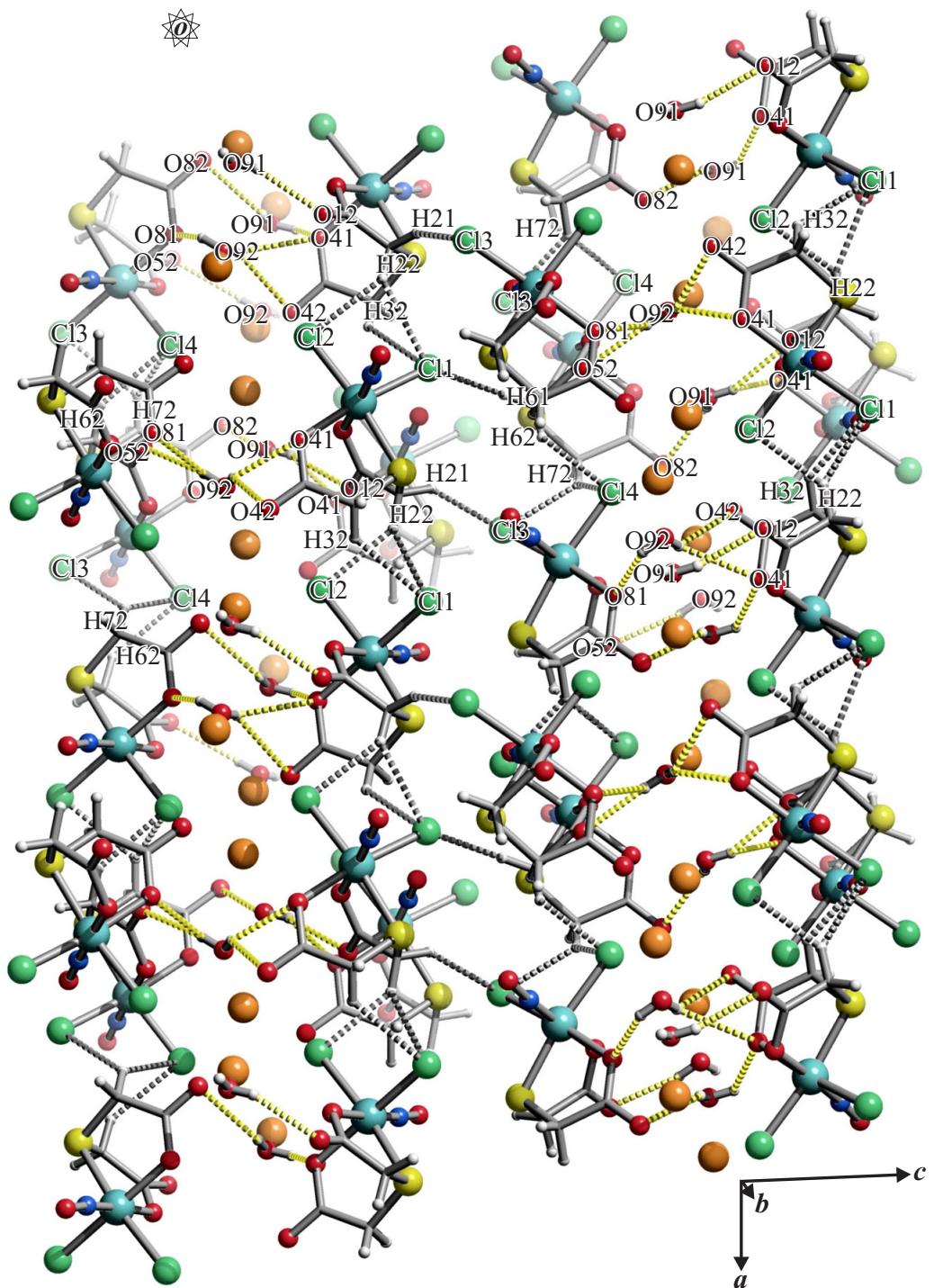


Abbildung 2.57: SCHAKAL-Darstellung der klassischen (gestrichelt, gelb) und nichtklassischen (gestrichelt, grau) Wasserstoffbrückenbindungen in **30** mit Blick ungefähr entlang [010] ($0.1 < x < 2.4$, $0.0 < y < 1.5$, $-0.25 < z < 0.75$). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 \AA unterschreitet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Chlor (grün, groß), Kalium (orange-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Schwefel (gelb, groß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

2 Ergebnisse

Die klassischen ($O-H \cdots A$) und nichtklassischen ($C-H \cdots A$)^[81] Wasserstoffbrückenbindungen sowie die kurzen Nichtwasserstoffkontakte ($V \cdots W$) der Kalium-Koordinationsphären in den Kristallstrukturen von **30**, **31** und **32** sind mit den zugehörigen Symmetrieanweisungen in den Tabellen 2.32, 2.33 und 2.34 aufgeführt.

Abbildung 2.57 zeigt einen Ausschnitt der Kristallstruktur von **30** mit Blick ungefähr entlang der [010]-Richtung. Die asymmetrische Einheit besteht aus zwei Formeleinheiten $K[Ru(NO)Cl_2(tda)] \cdot H_2O$. Da die Lagen aller Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle bekannt sind, existiert ein vollständiges Bild der intermolekularen Wechselwirkungen. Man sieht, dass parallel zur ab -Ebene Doppelschichten mit $\cdots ABABAB \cdots$ -Schichtfolge vorliegen. Jede der Doppelschichten A und B besteht aus zwei Einzelschichten von $[Ru(NO)Cl_2(tda)]^-$ -Anionen, die so angeordnet sind, dass die Carboxylatgruppen der tda-Liganden zur Mitte hin weisen, während die Nitrosylfunktionen nach außen zeigen. In der Mitte zwischen den beiden Einzelschichten sind die Kaliumionen und Kristallwassermoleküle eingelagert. In jeder Doppelschicht bilden klassische $O-H \cdots O$ -Wechselwirkungen unter Einbeziehung aller $O-H$ -Donoren Wasserstoffbrückenbindungsänder in [010]-Richtung aus. Die dabei auftretenden zyklischen Muster lassen sich nach der Graphensatztheorie^[82, 83] mit den Deskriptoren $R_1^2(4)$ (binärer Graphensatz: $H922 \cdots O41-C4-O42 \cdots H922$), $R_4^3(10)$ (quaternärer Graphensatz: $O92-H921 \cdots O81-C8-O82 \cdots H912-O91-H911 \cdots O41 \cdots H922-O92$) und $R_4^4(18)$ (quaternärer Graphensatz: $Ru-O51-C5-O52 \cdots H921-O92-H922 \cdots O41-Ru-O11-C1-O12 \cdots H911-O91-H912 \cdots O82-C8-O81-Ru$) beschreiben. Die Wasserstoffbrückenbindungsänder werden durch Kaliumkontakte und nichtklassische $C-H \cdots Cl$ -Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft. Kaliumkontakte unterstützen auch den Zusammenhalt der beiden Einzelschichten einer Doppelschicht. Die Doppelschichten selbst sind nur durch nichtklassische $C2-H21 \cdots Cl3$ - und $C6-H61 \cdots Cl1$ -Wechselwirkungen miteinander verbunden. Die beiden Kaliumionen der asymmetrischen Einheit besitzen sehr ähnliche Koordinationsphären. Sowohl K1 als auch K2 sind von sechs Sauerstoff- und zwei Chloratomen umgeben. Alle Abstände unterschreiten die Summe der jeweiligen van-der-Waals-Radien um wenigstens 0.33 Å.

In Abbildung 2.58 ist ein Ausschnitt der Kristallstruktur von **31** mit Blick ungefähr entlang der [010]-Richtung dargestellt. In der asymmetrischen Einheit ist eine Formeleinheit $K[Ru(NO)Br_2(tda)] \cdot 2 H_2O$ enthalten. Da auch hier die Lage der Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle bekannt ist, vermittelt Tabelle 2.33 ein vollständiges Bild der intermolekularen Wechselwirkungen. Parallel zur ab -Ebene verlaufen A- und B-Doppelschichten mit $\cdots ABABAB \cdots$ -Schichtfolge. Jede der Doppelschichten besteht aus zwei $[Ru(NO)Br_2(tda)]^-$ -Einzelschichten, zwischen denen die Kaliumionen und Kristallwassermoleküle eingelagert sind. Die $[Ru(NO)Br_2(tda)]^-$ -Komplexe der beiden Einzelschichten sind so angeordnet, dass die Nitrosylliganden nach außen weisen, während die Carboxylatgruppen der tda-Liganden in Richtung der Kaliumionen und Wassermoleküle orientiert sind, was die Ausbildung von Kaliumkontakten und klassischen $O-H \cdots O$ -Wasserstoffbrücken ermöglicht. Alle $O-H$ -Donoren sind in das Wasserstoffbrückenbindungssystem eingebunden und bilden innerhalb jeder Doppelschicht ein zweidimensionales Netzwerk aus. Dabei treten zwei einfache zyklische Wasserstoffbrückenbindungsmuster auf, deren graphensatztheoretische Beschreibung^[82, 83] mit den Deskriptoren $R_4^3(14)$ (ternärer Graphensatz: $Ru-O41-C4-O42 \cdots H912-O91-H911 \cdots O42 \cdots H912-O91-H911 \cdots O12-C1-O11-Ru$) und $R_8^6(22)$ (quinternärer Graphensatz: $Ru-O41-C4-O42 \cdots H912-O91-H911 \cdots O12-C1-O11-Ru$)

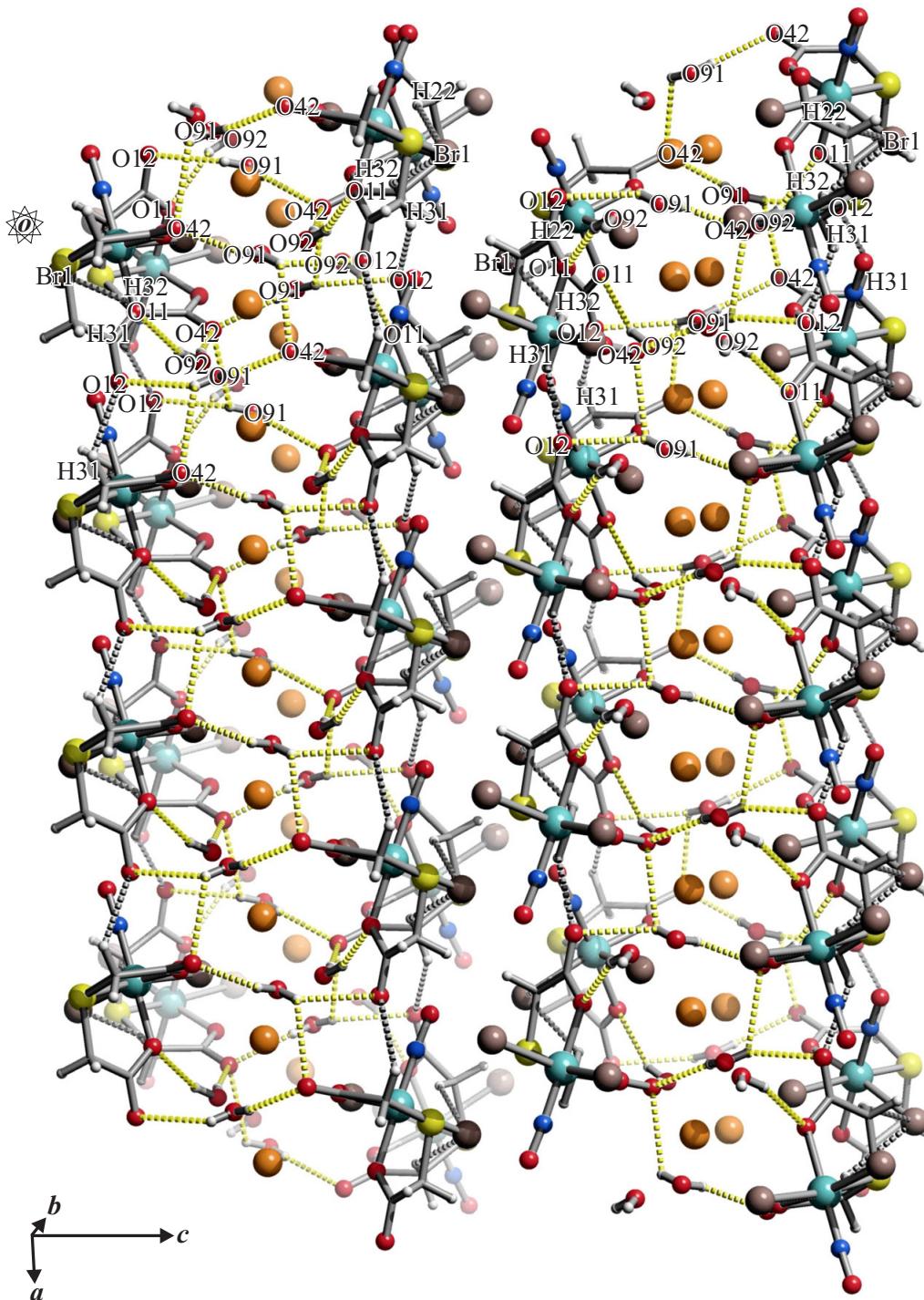


Abbildung 2.58: SCHAKAL-Darstellung der klassischen (gestrichelt, gelb) und nichtklassischen (gestrichelt, grau) Wasserstoffbrückenbindungen in **31** mit Blick ungefähr entlang [010] ($-0.5 < x < 4.0$, $-0.25 < y < 0.75$, $0.0 < z < 1.0$). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 Å unterschreitet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Brom (rosa-braun, groß), Kalium (orange-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Schwefel (gelb, groß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

2 Ergebnisse

Tabelle 2.33: Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) der klassischen ($\text{O}-\text{H}\cdots\text{A}$) und nichtklassischen ($\text{C}-\text{H}\cdots\text{A}$) Wasserstoffbrückenbindungen in **31** (D: Donor, A: Akzeptor). Abstände (\AA) der kurzen Nichtwasserstoffkontakte der Kalium-Koordinationssphäre (V: K, W: Kontaktatom 2). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 (Wasserstoffbrückenbindungen) oder 0.2 \AA (Kalium-Koordinationssphäre) unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage. Lösemittelmoleküle: $\text{H}_2(911/912)\text{O}(91)$, $\text{H}_2(921/922)\text{O}(92)$.

D	H	A	D \cdots A	D-H	H \cdots A	D-H \cdots A
O91	H911	O12 ⁱ	3.015(3)	0.77(3)	2.48(2)	128(3)
O91	H911	O42 ⁱⁱ	3.082(4)	0.77(3)	2.61(4)	122(3)
O91	H912	O42 ⁱⁱⁱ	2.807(3)	0.78(3)	2.10(3)	151(3)
O92	H921	O11 ^{iv}	2.929(3)	0.78(3)	2.20(3)	158(3)
O92	H922	O42 ⁱⁱ	2.803(3)	0.77(2)	2.04(2)	170(4)
C2	H22	Br1 ^v	3.656(3)	0.99	2.91	133
C3	H31	O12 ^{vi}	3.179(4)	0.99	2.54	122
C3	H32	Br1 ^v	3.730(3)	0.99	2.92	140
V	W	V \cdots W		V	W	V \cdots W
K	O92	2.644(2)		K	O41 ^{xi}	3.4201(17)
K	O91 ^{vii}	2.677(3)		K	Br2 ^{xi}	3.4173(8)
K	O91 ^{viii}	2.756(3)		K	Br2 ^x	3.7407(8)
K	O92 ^{ix}	2.835(2)		K	K ^{xi}	3.6835(9)
K	O41 ^x	2.9043(17)		K	K ^{ix}	3.6835(9)
K	O11 ^{xi}	3.300(2)		K	Ru ^{xi}	4.2100(8)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $-\frac{1}{2}+x, \frac{3}{2}-y, 1-z$; ⁱⁱ $\frac{1}{2}+x, \frac{3}{2}-y, 1-z$; ⁱⁱⁱ $x, \frac{3}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$; ^{iv} $1-x, 1-y, 1-z$; ^v $\frac{1}{2}-x, \frac{1}{2}+y, z$; ^{vi} $-1+x, y, z$; ^{vii} $-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; ^{viii} $\frac{1}{2}-x, -\frac{1}{2}+y, z$; ^{ix} $-\frac{1}{2}+x, y, \frac{1}{2}-z$; ^x $-x, 1-y, 1-z$; ^{xi} $\frac{1}{2}-x, 1-y, -\frac{1}{2}+z$.

$\text{O}11\cdots\text{H}921\text{--O}92\cdots\text{H}922\cdots\text{O}42\cdots\text{H}911\text{--O}91\text{--H}912\cdots\text{O}42\cdots\text{H}922\text{--O}92\text{--H}921\cdots\text{O}11\text{--Ru}$) gelingt. Die C-H \cdots A-Wechselwirkungen in der Struktur von **31** sind auf die Einzelschichten begrenzt und bauen dort nichtklassische zweidimensionale Netzwerke auf. Die Verknüpfung zweier Einzelschichten zu einer Doppelschicht erfolgt über O-H \cdots O-Wasserstoffbrücken und Kaliumkontakte. Zwischen den Doppelschichten selbst treten keine signifikanten intermolekularen Wechselwirkungen auf, so dass der Zusammenhalt in erster Linie durch van-der-Waals-Kontakte bewirkt wird. Die Koordinationssphäre der Kaliumionen besteht aus zwei Brom- und sieben Sauerstoffatomen, deren Abstände zu K^+ die Summe der jeweiligen van-der-Waals-Radien um wenigstens 0.22 \AA unterschreiten.

Die Struktur von **32** besteht aus Doppelschichten mit $[\cdots\text{AAA}\cdots]$ -Schichtfolge, die parallel zur *ab*-Ebene angeordnet sind (Abbildung 2.59). Die asymmetrische Einheit enthält vier Formeleinheiten $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{tda})] \cdot 1.25 \text{ H}_2\text{O}$. Da die Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle bei der Strukturlösung nicht berücksichtigt werden, sind keine klassischen O-H \cdots A-Wasserstoffbrücken lokalisierbar. Das Bild der intermolekularen Wechselwirkungen ist damit unvollständig. Jede Doppelschicht ist aus zwei Einzelschichten von $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{tda})]^-$ -Anionen aufgebaut, die so orientiert sind, dass die Nitrosyl-liganden nach außen und die Carboxylatgruppen zur Mitte hin weisen. In der Mitte der Doppelschichten

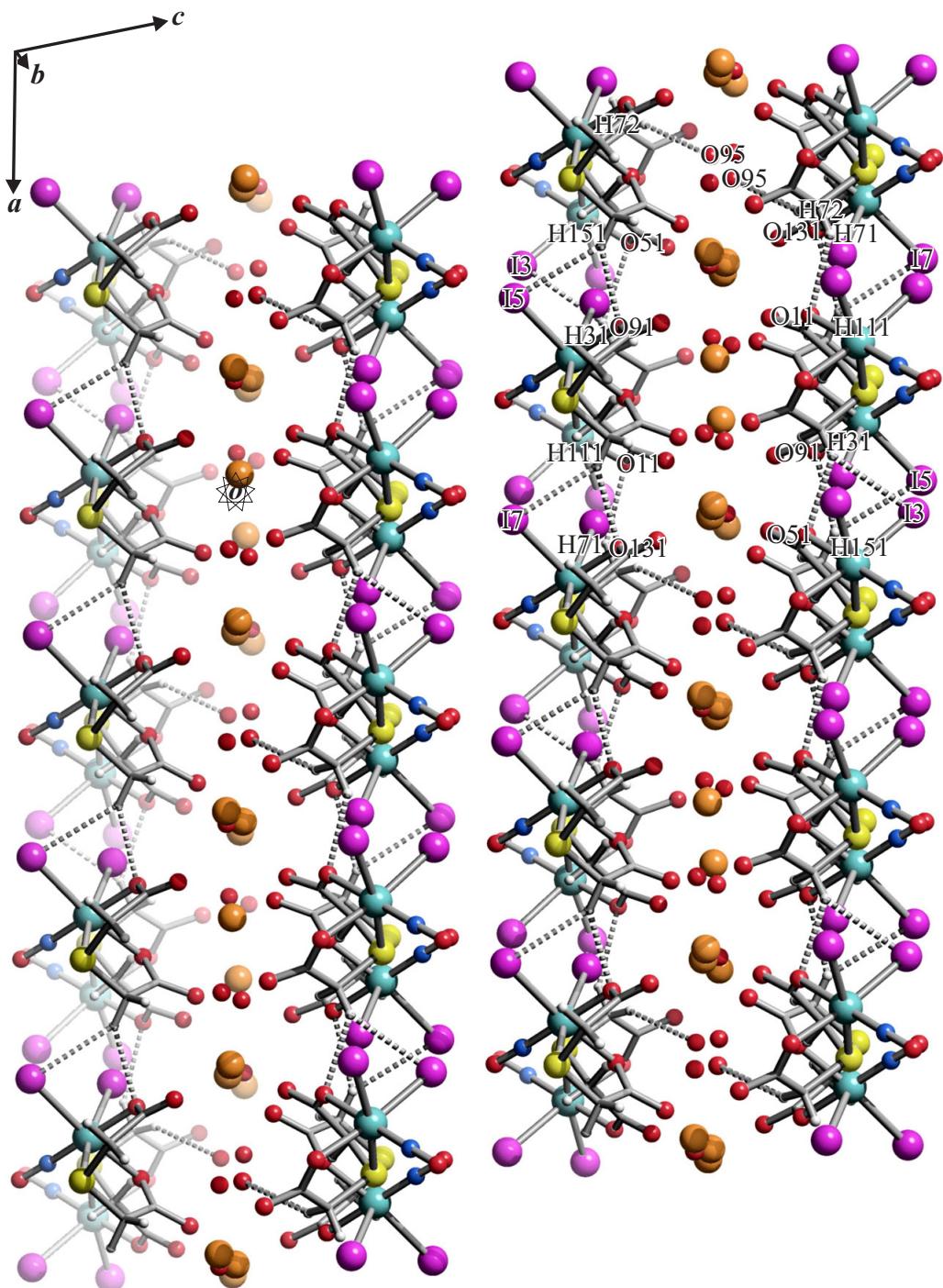


Abbildung 2.59: SCHAKAL-Darstellung der nichtklassischen Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelt, grau) in 32 mit Blick ungefähr entlang [010] ($-0.8 < x < 1.8$, $0.0 < y < 1.0$, $-0.5 < z < 1.5$). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 \AA unterschreitet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Iod (violett, groß), Kalium (orange-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Schwefel (gelb, groß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

2 Ergebnisse

Tabelle 2.34: Abstände (\AA) und Winkel ($^{\circ}$) der nichtklassischen ($\text{C}-\text{H}\cdots\text{A}$) Wasserstoffbrückenbindungen in **32** (D: Donor, A: Akzeptor); klassische ($\text{O}-\text{H}\cdots\text{A}$) Wasserstoffbrückenbindungen werden nicht gefunden. Abstände (\AA) der kurzen Nichtwasserstoffkontakte der Kalium-Koordinationssphären (V: K1/K2/K3/K4, W: Kontaktatom 2). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 (Wasserstoffbrückenbindungen) oder 0.2 \AA (Kalium-Koordinationssphären) unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage. Zweites Komplexmolekül der asymmetrischen Einheit: $\text{K}(2)[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(3/4)(\text{O}_2(51/52)\text{C}(5)\text{C}(6)\text{H}_2(61/62)\text{SC}(7)\text{H}_2(71/72)\text{C}(8)\text{O}_2(81/82))]$. Drittes Komplexmolekül: $\text{K}(3)[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(5/6)(\text{O}_2(91/92)\text{C}(9)\text{C}(10)\text{H}_2(101/101)\text{SC}(11)\text{H}_2(111/112)\text{C}(12)\text{O}_2(121/122))]$. Viertes Komplexmolekül: $\text{K}(4)[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(7/8)(\text{O}_2(131/132)\text{C}(13)\text{C}(14)\text{H}_2(141/142)\text{SC}(15)\text{H}_2(151/152)\text{C}(16)\text{O}_2(161/162))]$. Lösemittelmoleküle: $\text{H}_2\text{O}(93)$, $\text{H}_2\text{O}(94)$, $\text{H}_2\text{O}(95)$, $\text{H}_2\text{O}(96)$, $\text{H}_2\text{O}(97)$. Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle werden bei der Strukturlösung nicht berücksichtigt.

D	H	A	D \cdots A	D-H	H \cdots A	D-H \cdots A
C3	H31	I3 ⁱ	3.878(6)	0.99	3.02	146
C3	H31	O51 ⁱ	3.321(8)	0.99	2.56	134
C7	H71	O11 ⁱⁱ	3.362(8)	0.99	2.53	142
C7	H72	O95 ⁱⁱ	3.463(12)	0.99	2.61	144
C11	H111	I7	3.854(6)	0.99	3.01	144
C11	H111	O131	3.350(8)	0.99	2.57	136
C14	H142	O81 ⁱⁱ	3.412(9)	0.99	2.61	138
C15	H151	I5 ⁱⁱⁱ	3.925(7)	0.99	3.07	145
C15	H151	O91 ⁱⁱⁱ	3.323(8)	0.99	2.52	138
V	W	V \cdots W		V	W	V \cdots W
K1	O12 ⁱ	2.751(5)		K1	O94	3.030(6)
K1	O92	2.757(6)		K1	O93	3.063(6)
K1	O122 ^{iv}	2.786(6)		K1	O41	3.314(5)
K1	O42	2.807(6)		K1	O121 ^{iv}	3.332(5)
K1	O97	2.858(12)				
K2	O42 ⁱ	2.657(6)		K2	O12	2.857(5)
K2	O82 ⁱⁱ	2.776(6)		K2	O52	2.860(6)
K2	O95	2.782(8)		K2	O51	3.003(5)
K2	O97 ⁱ	2.810(14)		K2	O94	3.133(6)
K3	O122	2.654(5)		K3	O92 ^{iv}	2.880(5)
K3	O162 ^v	2.758(7)		K3	O132	2.894(6)
K3	O96	2.791(10)		K3	O131	2.969(5)
K3	O97 ^{iv}	2.864(14)		K3	O93	3.143(6)
K4	O52	2.709(5)		K4	O94	2.816(6)
K4	O132	2.714(6)		K4	O162 ^v	2.832(7)
K4	O93	2.811(6)		K4	O82 ⁱⁱ	2.848(6)

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

2 Ergebnisse

Tabelle 2.35: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) des freien Liganden 2,2'-Thiodiessigsäure sowie der Komplexe K[Ru(NO)Cl₂(tda)], K[Ru(NO)Br₂(tda)] und K[Ru(NO)I₂(tda)]. Der *coordination induced shift* (CIS) (in ppm) der Kohlenstoffatome wird gemäß $\delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{freier Ligand}}$ ($\Delta\delta$) berechnet. Unter den CIS-Werten sind die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemischen Verschiebungen (in ppm) aufgeführt, die sich aus DFT-Berechnungen für die Komplexanionen [Ru(NO)Cl₂(tda)]⁻, [Ru(NO)Br₂(tda)]⁻ und [Ru(NO)I₂(tda)]⁻ ergeben (PBE1PBE/SDD für Ruthenium und Iod/6-311++G(2d, p) für Nichtmetallatome; TMS als Referenz) (Nummerierung der Kohlenstoffatome: Abbildung 2.53).

		C1	C2	C3	C4
2,2'-Thiodiessigsäure ^a	δ	173.13	33.03	33.03	173.13
K[Ru(NO)Cl ₂ (tda)] ^b	δ	175.56	40.86	38.61	179.13
	$\Delta\delta$	2.43	7.83	5.58	6.00
[Ru(NO)Cl ₂ (tda)] ^{-◊}	δ	178.27	49.47	42.36	179.90
K[Ru(NO)Br ₂ (tda)] ^c	δ	176.56	40.82	38.80	179.46
	$\Delta\delta$	3.43	7.79	5.77	6.33
[Ru(NO)Br ₂ (tda)] ^{-◊}	δ	178.60	49.63	42.43	180.26
K[Ru(NO)I ₂ (tda)] ^d	δ	178.11	40.48	39.16	179.83
	$\Delta\delta$	4.98	7.45	6.13	6.70
[Ru(NO)I ₂ (tda)] ^{-◊}	δ	179.15	49.09	42.49	180.85

^a D₂O, d₆-DMSO-Siedekapillare als externer Standard, 100.53 MHz, 24 °C; ^b d₆-DMSO, 100.53 MHz, 24 °C;
^c d₆-DMSO, 100.53 MHz, 24 °C; ^d d₆-DMSO, 100.53 MHz, 24 °C; [◊] DFT.

sind Kaliumionen und Kristallwassermoleküle eingelagert, die die Einzelschichten zusammenhalten. Innerhalb der Einzelschichten treten nichtklassische C–H···A-Kontakte auf, die ein zweidimensionales Netzwerk ausbilden. Zwischen den Doppelschichten selbst existieren keine signifikanten Wechselwirkungen. In der Struktur von **32** liegen vier unterschiedliche Kalium-Koordinationssphären vor. K2 und K3 sind von jeweils acht, K1 von neun und K4 von sechs Sauerstoffatomen umgeben. Alle Kontakte unterschreiten die Summe der van-der-Waals-Radien um wenigstens 0.31 Å.

In Tabelle 2.35 sind die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemischen Verschiebungen der freien 2,2'-Thiodiessigsäure sowie der Komplexmoleküle K[Ru(NO)Cl₂(tda)], K[Ru(NO)Br₂(tda)] und K[Ru(NO)I₂(tda)] angegeben. Die NMR-Spektren der Rutheniumkomplexe werden in d₆-DMSO aufgenommen, da in D₂O bereits nach wenigen Stunden Hydrolyse einsetzt. Bei der Verwendung von d₆-DMSO als Lösemittel wird in keinem der NMR-Spektren Solvolyse beobachtet. Aufgrund der schlechten Löslichkeit von tdaH₂ in d₆-DMSO nimmt man den freien Liganden mit D₂O auf und verwendet eine d₆-DMSO-Siedekapillare als externen Standard. 2,2'-Thiodiessigsäure liegt im nichtkomplexierten Zustand als C_{2v}-symmetrisches Molekül vor. Durch die Koordination an die {RuNO}⁶-Fragmente reduziert sich die Symmetrie auf C₁, so dass die chemische Äquivalenz der Kohlenstoffatome C1/4 und C2/3 aufgehoben wird. Für die korrekte Zuordnung der resultierenden vier $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale wird ein Startpunkt benötigt, an dem zweidimensionale NMR-Methoden (¹H,¹H-COSY, ¹H,¹³C-HMQC und ¹H,¹³C-HMBC) ansetzen können. Aus DFT-Rechnungen zu den Komplexanionen [Ru(NO)Cl₂(tda)]⁻, [Ru(NO)Br₂(tda)]⁻ und [Ru(NO)I₂(tda)]⁻ ergeben sich geeignete Ausgangspunkte (Carboxylat-Kohlenstoffatome). Die relative

2 Ergebnisse

Reihenfolge der vollständig berechneten und der mittels 2D-NMR-Methoden und DFT-Ausgangspunkt bestimmten $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale stimmt in allen drei Komplexen überein.

Die größten CIS-Werte von **30–32** treten bei den Methylen-Kohlenstoffatomen C2 auf ($\overline{\Delta\delta} = 7.7$ ppm), dicht gefolgt von den Kohlenstoffatomen der äquatorialen Carboxylatfunktion ($\overline{\Delta\delta} = 6.3$ ppm) und der zweiten Methylengruppe ($\overline{\Delta\delta} = 5.8$ ppm). Die axialen Carboxylatgruppen zeigen gegenüber dem entsprechenden Signal der freien 2,2'-Thiodiessigsäure die geringste Tieffeldverschiebung ($\overline{\Delta\delta} = 3.6$ ppm). Die *trans*-NO-Carboxylatfunktion ist also deutlich abgeschirmter als die äquatoriale COO^- -Gruppe, obwohl der Nitrosylligand als starker π -Akzeptor Elektronendichte von der axialen Carboxylatgruppe abzieht, was sich in einer Verkürzung von Ru–O_{ax} gegenüber den Ru–O_{äq}-Bindungslängen bemerkbar macht. Insgesamt wird in den K[Ru(NO)X₂(tda)]-Komplexen (X = Cl, Br, I) ein relativ kleiner CIS-Bereich von nur 2.43–7.83 ppm abgedeckt (siehe Kapitel 3.2.3, Seite 215).

2.1.13 {RuNO}⁶-Komplexe mit Tris(1-pyrazolyl)methan

Ausgehend von K₂[Ru(NO)Cl₅] und K₂[Ru(NO)Br₅] können durch Umsetzung mit Tris(1-pyrazolyl)methan (tpm) und PF₆[−]- beziehungsweise BF₄[−]-Salzen die {RuNO}⁶-Komplexe [Ru(NO)Cl₂(tpm)]PF₆ (**33**), [Ru(NO)Cl₂(tpm)]BF₄ · Aceton (**34**) und [Ru(NO)Br₂(tpm)]PF₆ (**35**) synthetisiert werden (Abbildung 2.60).

Zur Darstellung von [Ru(NO)Cl₂(tpm)]PF₆ (**33**) werden äquimolare Mengen Dikaliumpentachlorodinitrosylruthenat und Tris(1-pyrazolyl)methan in einem Ethanol/Wasser-Gemisch suspendiert und zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend reduziert man das Volumen der klaren Reaktionslösung auf wenige Milliliter und fällt durch Zugabe von Ammoniumhexafluoridophosphat einen Niederschlag aus, der nach dem Trocknungsprozess als amorphes dunkelbraunes Pulver (**33**) vorliegt. Das Komplexkation [Ru(NO)Cl₂(tpm)]⁺ kann als Tetrafluoridoboratsalz [Ru(NO)Cl₂(tpm)]BF₄ · Aceton (**34**) kristallin erhalten werden. Dazu suspendiert man Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat und Tris(1-pyrazolyl)methan in äquimolarem Verhältnis in einer Ethanol/Wasser-Mischung, erhitzt 1–2 Stunden unter Rückfluss und gibt anschließend drei Äquivalente Silbertetrafluoridoborat zu. Die resultierende Suspension wird zwei Stunden unter Lichtausschluss bei 60 °C gerührt, filtriert und von Lösemittel befreit. Aus einer konzentrierten Lösung des Rohprodukts in Aceton erhält man bei Raumtemperatur durch Eindiffundieren von Diethylether nach einigen Wochen wenige braune Kristalle von **34** (Abbildung 2.61). Aufgrund der geringen Ausbeute von **34** kann, abgesehen von der Röntgenstrukturanalyse, keine Analytik durchgeführt werden.

[Ru(NO)Br₂(tpm)]PF₆ (**35**) wird dargestellt, indem man äquimolare Mengen Dikaliumpentabromodinitrosylruthenat und Tris(1-pyrazolyl)methan mit Ethanol/Wasser versetzt und die Reaktionsmischung eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Dann werden zehn Äquivalente Natriumhexafluoridophosphat zugegeben und die Lösung wird am Rotationsverdampfer eingeengt, bis ein Feststoff ausfällt. Nach dem Aufreinigungs- und Trocknungsprozess liegt **35** in Form eines braunen Pulvers vor.

Die Strukturlösung von **34** gelingt in der triklinen Raumgruppe P $\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit enthält eine Komplexeinheit [Ru(NO)Cl₂(tpm)]BF₄ und ein Molekül Aceton. Da die asymmetrische Einheit durch das Inversionszentrum verdoppelt wird, liegen in der Elementarzelle selbst zwei Formeleinheiten

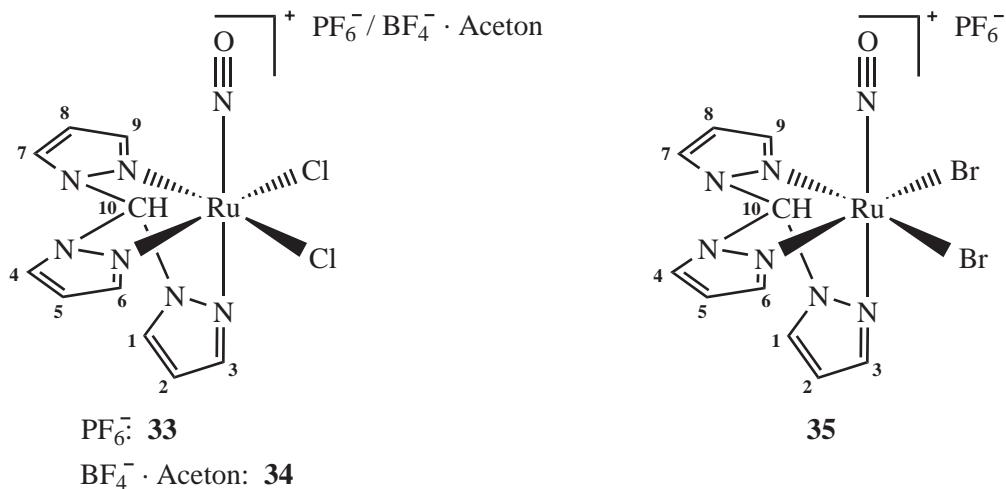


Abbildung 2.60: Strukturformeln von $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{tpm})]\text{PF}_6$ (**33**), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{tpm})]\text{BF}_4 \cdot \text{Aceton}$ (**34**) und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{tpm})]\text{PF}_6$ (**35**). Die Ziffern geben die verwendete Nummerierung der Kohlenstoffatome des Liganden an.

$[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{tpm})]\text{BF}_4 \cdot \text{Aceton}$ vor. Bei der Strukturlösung werden die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome berechnet und die Temperaturfaktoren auf ein gemeinsames U_{iso} verfeinert.

Der kationische Komplex $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{tpm})]^+$ besitzt einen verzerrt oktaedrischen Strukturaufbau. Die molekulare Achse ist durch den Nitrosylliganden (NO) und das *trans* zu NO koordinierende Stickstoffatom eines Pyrazolrings (N_{ax}) festgelegt. In der äquatorialen Ebene befinden sich zwei *cis*-Chloridoliganden und zwei weitere *cis*-Pyrazol-Stickstoffatome ($\text{N}_{\text{äq}}$). Alle äquatorialen Ligandatome ($\text{L}_{\text{äq}}$) schließen mit dem $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragment $\text{L}_{\text{äq}}-\text{Ru}-\text{NO}$ -Winkel $> 90^\circ$ ein $(90.07(9)-98.54(11)^\circ)$ und sind damit von der Nitrosylgruppe weggeneigt. Die $\text{N}_{\text{ax}}-\text{Ru}-\text{NO}$ - und $\text{Ru}-\text{N}-\text{O}$ -Winkel der molekularen Achse zeigen mit $176.98(12)$ und $174.3(3)^\circ$ nur eine geringe Abweichung von der Linearität. In der Kristallstruktur von **34** fungiert Tris(1-pyrazolyl)methan als neutraler dreizähniger Ligand, der facial unter Ausbildung von drei Chelatsechsringen an das Rutheniumzentrum koordiniert.

Die Ru–NO- und N–O-Bindungen liegen mit $1.746(3)$ und $1.135(4)$ Å in einem für $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe üblichen Bereich. Vergleicht man die beiden Ru– $\text{N}_{\text{äq}}$ -Abstände mit der Ru– N_{ax} -Bindungslänge, so sieht man, dass der *trans*-Einfluss des Nitrosylliganden in $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{tpm})]^+$ gering ausfällt. Die Ru– N_{ax} -Bindung ist gegenüber Ru–N7 kaum nennenswert verkürzt und Ru–N5 ist nur 0.017 Å länger als Ru– N_{ax} . Die, laut CSD-Suche (Version 5.29, November 2007), bislang einzige strukturell aufgeklärte $\{\text{RuNO}\}^6$ -Verbindung mit dreizähnig koordiniertem Tris(1-pyrazolyl)methan – der Komplex $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{bpy})(\text{tpm})](\text{ClO}_4)_3$ ^[105] (bpy = 2,2'-Bipyridin) – besitzt ähnliche Ru–NO- (1.77 Å), N–O- (1.09 Å), Ru– N_{ax} - (2.07 Å) und Ru– $\text{N}_{\text{äq}}$ -Bindungslängen ($2.10/2.07$ Å) wie **34**. Die $\text{N}_{\text{ax}}-\text{Ru}-\text{NO}$ - und Ru–N–O-Winkel der molekularen Achse liegen mit 177.6 und 179.1° etwas näher bei 180° als die entsprechenden Winkel des $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{tpm})]^+$ -Komplexes. Die CSD-Recherche ergibt auch eine Reihe NO-freier einkerniger Ruthenium-tpm-Komplexe mit dreizähnigem Koordinationsmuster: $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{tpm})]\text{Cl}$,^[106] $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{Cl}]\text{PF}_6$,^[107] $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$,^[107] $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{py})_3](\text{PF}_6)_2$ ^[108] (py = Pyridin), $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{pz})(\text{tpm})](\text{PF}_6)_2$ ^[109] (pz = Pyrazin), $[\text{Ru}(\eta^5-$

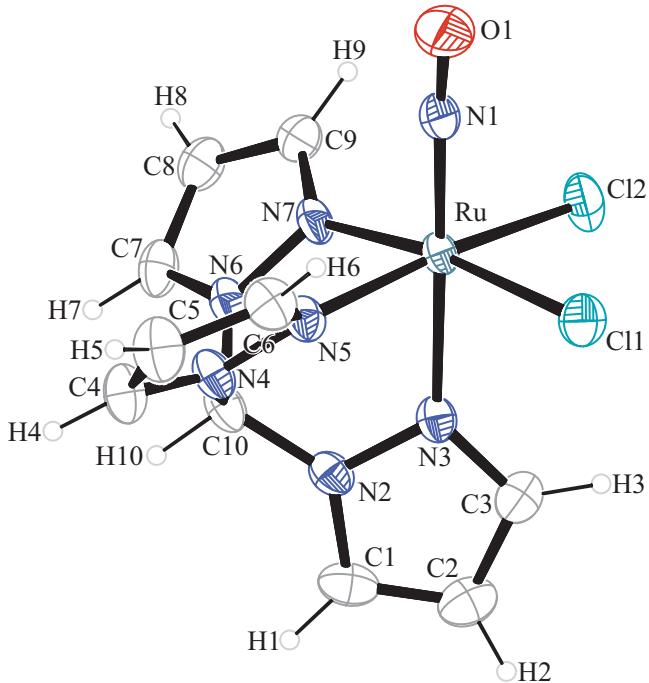


Abbildung 2.61: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{tpm})]^+$ in Kristallen von **34**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): Ru–Cl1 2.3640(9), Ru–Cl2 2.3429(9), Ru–N1 1.746(3), Ru–N3 2.065(3), Ru–N5 2.082(3), Ru–N7 2.068(3), N1–O1 1.135(4); Cl1–Ru–Cl2 91.71(3), Cl1–Ru–N1 90.07(9), Cl1–Ru–N3 88.72(7), Cl1–Ru–N5 91.55(7), Cl1–Ru–N7 171.35(8), Cl2–Ru–N1 94.15(9), Cl2–Ru–N3 88.65(8), Cl2–Ru–N5 171.21(8), Cl2–Ru–N7 88.53(8), N1–Ru–N3 176.98(12), N1–Ru–N5 94.01(12), N1–Ru–N7 98.54(11), N3–Ru–N5 83.27(11), N3–Ru–N7 82.65(10), N5–Ru–N7 87.03(10), Ru–N1–O1 174.3(3). Faltungsparameter: ^[76, 78, 79] Ru–N3–N2–C10–N4–N5: $Q = 0.900(3)$ \AA , $\theta = 97.73(19)^\circ$, $\phi = 172.92(18)^\circ$ ($B_{\text{C}10,\text{Ru}}$); Ru–N3–N2–C10–N6–N7: $Q = 0.902(3)$ \AA , $\theta = 81.25(19)^\circ$, $\phi = 2.70(18)^\circ$ ($R^{\text{u,C}10}B$); Ru–N5–N4–C10–N6–N7: $Q = 0.837(3)$ \AA , $\theta = 93.5(2)^\circ$, $\phi = 175.6(2)^\circ$ ($B_{\text{C}10,\text{Ru}}$).

$\text{C}_6\text{H}_6\text{CN})(\text{tpm})]\text{PF}_6$, ^[110] $[(\text{tpm})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3](p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2$, ^[111] $[\text{RuCl}(\text{cod})(\text{tpm})]\text{Cl}$ ^[112] (cod = Cycloocta-1,5-dien), $[(\text{tpm})\text{Ru}(\text{nbd})\text{Cl}]\text{PF}_6$ ^[113] (nbd = Norbornadien), $[(\text{tpm})\text{Ru}(\text{dpvp})_2\text{Cl}]\text{PF}_6$ ^[113] (dpvp = Diphenylvinylphosphoran), $[(\text{tpm})\text{Ru}(\text{dppe})\text{Cl}]\text{PF}_6$ ^[113] (dppe = 1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan), *fac*- $[\text{Ru}(\text{tpm})\text{Cl}_2(\text{DMSO-S})]$, ^[114] $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dppn})](\text{PF}_6)_2$ ^[115] (dppn = Benzo[*i*]dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin), *fac*- $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{DMSO-O})(\text{DMSO-S})_2](\text{F}_3\text{CSO}_3)_2$, ^[114] $[\text{Ru}(\eta^6-p\text{-cym})(\text{tpm})](\text{PF}_6)_2$ ^[116] (*p*-cym = *p*-Cymol), $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{CH}_3\text{CN})(\text{dppz})](\text{PF}_6)_2$ ^[117] (dppz = Dipyrido[3,2-*a*:2',3'-*c*]phenazin) und $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})(\text{CH}_3\text{CN})](\text{PF}_6)_2$. ^[118] Ruthenium liegt in jedem dieser tpm-Komplexe in der Oxidationsstufe +2 vor. Die Ru–N_{tpm}-Bindungslängen der einzelnen Komplexe variieren aber teilweise stark. Die kleinsten Werte treten in der Koordinationsverbindung $[(\text{tpm})\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_3](p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3)_2$ ^[111] (2.01–2.03 \AA) auf, da hier der π -Akzeptorcharakter der Pyrazolringe deutlich zum Tragen kommt. Große Ru–N_{tpm}-Abstände findet man dagegen in den Komplexen $[\text{Ru}(\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{CN})(\text{tpm})](\text{PF}_6)$ ^[110] (2.13–2.14 \AA), $[\text{Ru}(\eta^6-p\text{-cym})(\text{tpm})](\text{PF}_6)_2$ ^[116] (2.10–2.13 \AA), $[\text{RuCl}(\text{cod})(\text{tpm})]\text{Cl}$ ^[112] (2.13–2.15 \AA), $[(\text{tpm})\text{Ru}(\text{nbd})\text{Cl}](\text{PF}_6)$ ^[113] (2.07–2.13 \AA), $[(\text{tpm})\text{Ru}(\text{dpvp})_2\text{Cl}](\text{PF}_6)$ ^[113] (2.08–2.14 \AA), $[(\text{tpm})\text{Ru}(\text{dppe})\text{Cl}](\text{PF}_6)$ ^[113] (2.09–2.14 \AA), $[\text{RuCl}(\text{PPh}_3)_2(\text{tpm})]\text{Cl}$ ^[106] (2.07–2.13 \AA) und *fac*- $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{DMSO-O})(\text{DMSO-S})_2](\text{F}_3\text{CSO}_3)_2$ ^[114] (2.05–2.13 \AA). Mindestens zwei der Ru–N_{tpm}-Bindungen liegen dabei *trans* zu teilweise starken

2 Ergebnisse

Tabelle 2.36: Abstände (Å) und Winkel (°) der nichtklassischen ($\text{C}-\text{H}\cdots\text{A}$) Wasserstoffbrückenbindungen in **34** (D: Donor, A: Akzeptor). Abstände (Å) der kurzen Nichtwasserstoffkontakte (V: Kontaktatom 1, W: Kontaktatom 2). Abstände (Å) und Winkel (°) der $\pi\cdots\pi$ -Wechselwirkungen ($\text{CgI}\cdots\text{CgJ}$) des 5-Rings N2–N3–C3–C2–C1 (Zentroid: Cg1) (α : Diederwinkel zwischen Ebene I und J; β : Winkel zwischen dem Vektor $\text{CgI}\rightarrow\text{CgJ}$ und der Normalen zu Ebene I; $\text{CgI}\perp\text{Ring J}$: Lot von CgI auf Ring J; $\text{CgJ}\perp\text{Ring I}$: Lot von CgJ auf Ring I). Abstände (Å) und Winkel (°) der $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ -Wechselwirkungen ($\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cg}$) des 5-Rings N2–N3–C3–C2–C1 (Zentroid: Cg1). Bei Wasserstoffbrückenbindungen und kurzen Nichtwasserstoffkontakten sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 Å unterschreitet; $\pi\cdots\pi$ - und $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ -Wechselwirkungen werden nur für $\text{Cg}\cdots\text{Cg}$ -Abstände unter 4.0 und $\text{H}\cdots\text{Cg}$ -Abstände unter 3.0 Å betrachtet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage. Gegenion: $\text{BF}_4(1/2/3/4)$. Lösemittelmolekül: C(91)H₃(911/912/913)C(92)O(91)C(93)H₃(931/932/933).

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
C1	H1	F4 ⁱ	3.339(5)	0.95	2.50	147
C3	H3	F1 ⁱⁱ	3.099(4)	0.95	2.41	129
C6	H6	F1 ⁱⁱⁱ	3.235(4)	0.95	2.29	171
C7	H7	Cl2 ^{iv}	3.412(3)	0.95	2.58	146
C7	H7	F3 ⁱ	2.999(5)	0.95	2.52	111
V	W		V···W			
N1		O91	2.893(4)			
O1		O91	2.840(4)			
C4		F4	3.011(5)			
CgI	CgJ	CgI···CgJ	α	β	CgI \perp Ring J	CgJ \perp Ring I
Cg1	Cg1 ⁱⁱ	3.633(2)	0.00	27.94	3.210	3.210
C	H	Cg	C···Cg	C–H	H···Cg	C–H···Cg
C91	H912	Cg1 ^v	3.479(5)	0.95	2.97	113

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

π -Akzeptoren ($\eta^5\text{-C}_6\text{H}_6\text{CN}$, $\eta^6\text{-}p\text{-cym}$, cod, nbd, dpvp, dppe, PPh_3 , DMSO), mit denen sie um Elektronen konkurrieren müssen. In den übrigen Komplexen sind die Ru–N_{tpm}-Bindungen ähnlich lang wie in **34** oder etwas kürzer: $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{py})_3](\text{PF}_6)_2$ ^[108] (2.07–2.08 Å), $[\text{Ru}(\text{bpy})(\text{pz})(\text{tpm})](\text{PF}_6)_2$ ^[109] (2.06–2.08 Å), *fac*- $[\text{Ru}(\text{tpm})\text{Cl}_2(\text{DMSO-S})]$ ^[114] (2.05–2.08 Å), $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{MeCN})(\text{dppn})](\text{PF}_6)_2$ ^[115] (2.04–2.06 Å), $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{MeCN})(\text{dppz})](\text{PF}_6)_2$ ^[117] (2.05–2.07 Å), $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})(\text{MeCN})](\text{PF}_6)_2$ ^[118] (2.05–2.07 Å), $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})\text{Cl}](\text{PF}_6)$ ^[107] (2.02–2.07 Å) und $[\text{Ru}(\text{tpm})(\text{bpy})(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ ^[107] (2.01–2.08 Å). Die meisten Verbindungen dieser letzten Gruppe ähneln in Bezug auf Ligandensphäre und Ru–N_{tpm}-Bindungslängen dem $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{tpm})]^+$ -Komplex. Deshalb ist anzunehmen, dass in **34** die Rückbindung ausgehend vom Ru^{II}-Zentralmetall (spektroskopische Oxidationsstufe) in die π^* -Orbitale des linear gebundenen NO^+ -Liganden nur schwach ausgeprägt ist.

Die Untersuchung der intermolekularen Wechselwirkungen in der Struktur von **34** ergibt, dass neben nichtklassischen Wasserstoffbrückenbindungen ($\text{C}-\text{H}\cdots\text{A}$)^[81] auch einige kurze Nichtwasserstoffkontakte (V···W) sowie $\pi\cdots\pi$ - ($\text{CgI}\cdots\text{CgJ}$) und $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ -Wechselwirkungen ($\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cg}$) vorhanden sind. In Tabelle 2.36 sind alle Wechselwirkungen mit den zugehörigen Symmetrieanweisungen aufgeführt.

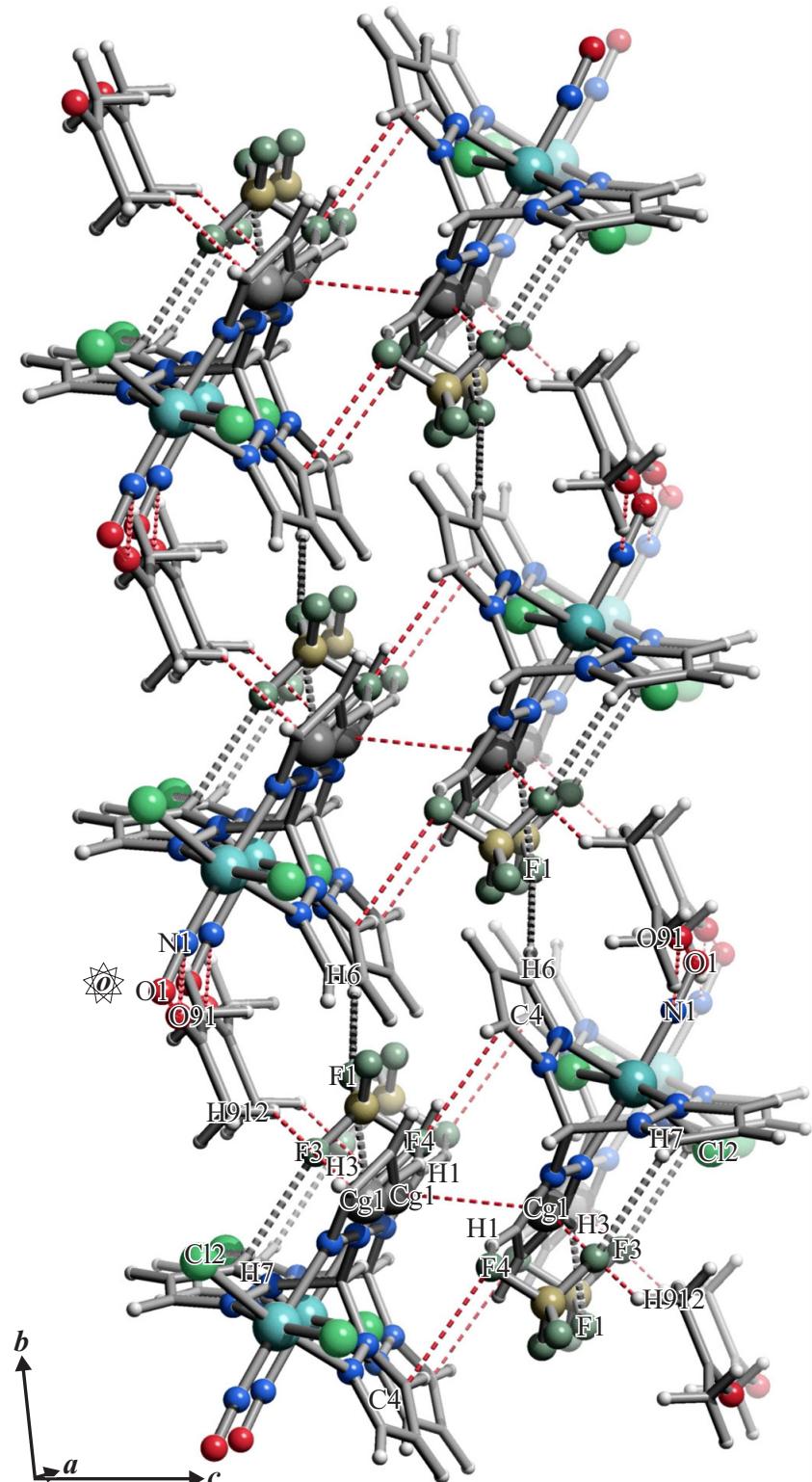


Abbildung 2.62: SCHAKAL-Darstellung der nichtklassischen Wasserstoffbrückenbindungen (dick gestrichelt, grau; $H \cdots A < \text{van-der-Waals-Abstand} - 0.1 \text{ \AA}$), kurzen intermolekularen Nichtwasserstoffkontakte (dünn gestrichelt, rot; $V \cdots W < \text{van-der-Waals-Abstand} - 0.1 \text{ \AA}$), $\pi \cdots \pi$ - (dünn gestrichelt, rot; $Cg \cdots Cg < 4.0 \text{ \AA}$) und $C-H \cdots \pi$ -Wechselwirkungen (dünn gestrichelt, rot; $H \cdots Cg < 3.0 \text{ \AA}$) in **34** mit Blick ungefähr entlang [100] ($0.0 < x < 2.0$, $-1.0 < y < 2.0$, $0.0 < z < 1.0$). Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Chlor (grün, groß), Cg (Zentroid, grau, groß), Bor (grau-braun, mittelgroß), Fluor (grau-grün, mittelgroß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

2 Ergebnisse

In Abbildung 2.62 ist ein Ausschnitt der Kristallstruktur von **34** mit Blick ungefähr entlang der [100]-Richtung dargestellt. Parallel zur *ab*-Ebene verlaufen A- und B-Schichten, die aus $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{tpm})]\text{BF}_4 \cdot \text{Aceton}$ -Einheiten aufgebaut sind ($\cdots\text{ABABAB}\cdots$ -Schichtfolge). In jeder der Schichten A und B sind $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{tpm})]^+$ -Kationen entlang [100] aufeinander gestapelt. Zwischen den Stapeln einer Schicht sind Acetonmoleküle und BF_4^- -Gegenionen eingelagert, die über C–H \cdots F/Cl- und C91–H912 \cdots Cg1-Wechselwirkungen für den Zusammenhalt in und zwischen den Stapeln sorgen und ein zweidimensionales Netzwerk aufbauen. Zwischen dem Sauerstoffatom der Acetonmoleküle und dem NO-Liganden der $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{tpm})]^+$ -Kationen treten dabei kurze Nichtwasserstoffkontakte auf. Jeweils zwei benachbarte Schichten A und B sind miteinander über π \cdots π -Wechselwirkungen zu einer Doppelschicht verknüpft. Zudem kommt es zur Ausbildung kurzer C4 \cdots F4-Kontakte. Zwischen den Doppelschichten selbst treten keine signifikanten intermolekularen Wechselwirkungen auf.

In Tabelle 2.37 sind die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemischen Verschiebungen des freien Liganden Tris(1-pyrazolyl)methan sowie der Komplexe $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{tpm})]\text{PF}_6$ und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{tpm})]\text{PF}_6$ aufgeführt. Von **34** kann, abgesehen von der Röntgenstrukturanalyse, aufgrund der geringen Ausbeute keine Analytik durchgeführt werden. Alle NMR-Spektren sind in d_6 -DMSO aufgenommen. Anders als $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{tpm})]\text{PF}_6$ zeigt die Chloridoverbindung geringe Anzeichen von Solvolyse. Tris(1-pyrazolyl)methan liegt im nichtkomplexierten Zustand als C_{3v} -symmetrisches Molekül vor. Durch die Koordination an das $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragment wird die Symmetrie auf C_s reduziert, so dass nur noch die Kohlenstoffatome C4/7, C5/8 und C6/9 jeweils chemisch äquivalent sind. Man erhält für die Komplexbildungen $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{tpm})]^+$ und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{tpm})]^+$ sieben $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale, die sich mit Hilfe von ^1H , ^1H -COSY-, ^1H , ^{13}C -HMQC- und ^1H , ^{13}C -HMBC-Spektren eindeutig zuordnen lassen.

In beiden Komplexen treten die größten CIS-Werte bei C4/7 ($\overline{\Delta\delta} = 7.4$ ppm) der äquatorialen Pyrazolringe auf, dicht gefolgt von den ebenfalls äquatorialen Kohlenstoffatomen C6/9 ($\overline{\Delta\delta} = 6.5$ ppm) und C1 ($\overline{\Delta\delta} = 6.5$ ppm) beziehungsweise C3 ($\overline{\Delta\delta} = 6.7$ ppm) des axialen Pyrazolrings. Allerdings sind nur C6/9 und C3 einem koordinierenden Donoratom direkt benachbart. C4/7 und C1 liegen neben nichtkoordinierenden Stickstoffatomen. C10 der Methingruppe ist mit durchschnittlich -6.1 ppm als einziges Kohlenstoffatom Richtung Hochfeld verschoben. C5/8 und C2 sind in Bezug auf die entsprechenden

Tabelle 2.37: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) des freien Liganden Tris(1-pyrazolyl)methan sowie der Komplexe $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{tpm})]\text{PF}_6$ und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{tpm})]\text{PF}_6$. Der *coordination induced shift* (CIS) (in ppm) der Kohlenstoffatome wird gemäß $\delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{freier Ligand}}$ ($\Delta\delta$) berechnet (Nummerierung der Kohlenstoffatome: Abbildung 2.60).

		C1	C2	C3	C4/7	C5/8	C6/9	C10
Tris(1-pyrazolyl)methan ^a	δ	130.18	106.94	140.98	130.18	106.94	140.98	81.61
$[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{tpm})]\text{PF}_6^b$	δ	136.55	108.58	146.66	137.64	109.41	147.17	75.48
	$\Delta\delta$	6.37	1.64	5.68	7.46	2.47	6.19	-6.13
$[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{tpm})]\text{PF}_6^c$	δ	136.72	108.76	148.69	137.54	109.34	147.85	75.46
	$\Delta\delta$	6.54	1.83	7.71	7.36	2.40	6.87	-6.15

^a d_6 -DMSO, 100.53 MHz, 23 °C; ^b d_6 -DMSO, 100.53 MHz, 24 °C; ^c d_6 -DMSO, 100.53 MHz, 23 °C.

Signale des freien Liganden in beiden Verbindungen nur schwach tieffeldverschoben (1.64–2.47 ppm). Insgesamt decken die $\Delta\delta$ -Werte der $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2(\text{tpm})]\text{PF}_6$ -Komplexe ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) einen CIS-Bereich von –6.15 bis 7.71 ppm ab.

2.1.14 $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe mit Bis(2-pyridylmethyl)amin

Ausgehend von $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ und $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_5]$ können durch Umsetzung mit Bis(2-pyridylmethyl)amin (bpma) die $\{\text{RuNO}\}^6$ -Verbindungen $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{bpma})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**36**) und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{bpma})]\text{Br}$ (**37**) synthetisiert werden (Abbildung 2.63). Äquimolare Mengen Dikaliumpentahalogenidonitrosylruthenat und Bis(2-pyridylmethyl)amin werden dazu in Wasser gelöst und eine Stunde bei 100 °C gerührt. Anschließend wird das Lösemittel vollständig entfernt. Braune Kristalle von **36** (Abbildung 2.64) erhält man innerhalb von zwei Wochen, wenn man das Rohprodukt mit Methanol aufnimmt, in ein offenes Kristallisierungsgefäß filtriert und die Lösung bei Raumtemperatur lagert. Der Bromidokomplex **37** fällt nach der Aufreinigung durch wiederholtes Suspendieren in Wasser und anschließende Zentrifugation in Form eines grün-braunen Pulvers an.

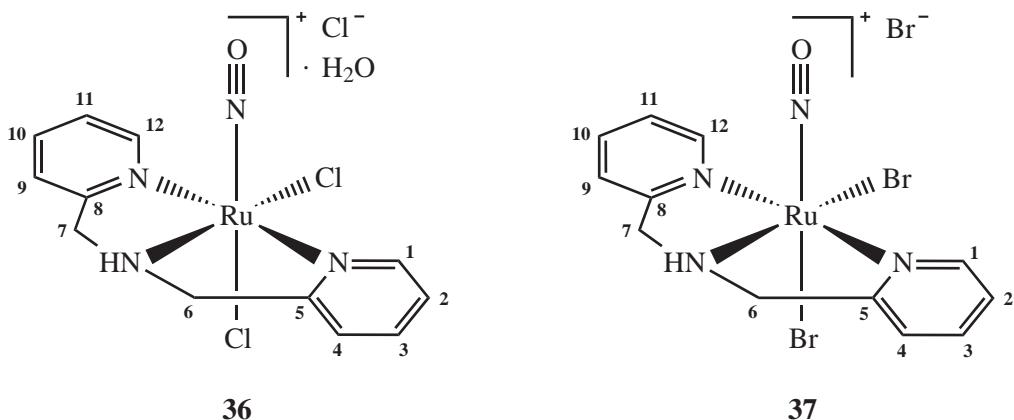


Abbildung 2.63: Strukturformeln von $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{bpma})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**36**) und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{bpma})]\text{Br}$ (**37**). Die Ziffern geben die verwendete Nummerierung der Kohlenstoffatome des Liganden an.

36 kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P1$. Die asymmetrische Einheit entspricht der Elementarzelle und enthält drei $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{bpma})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Einheiten. Die Wasserstoffatome der Kristallwasser-Moleküle werden bei der Strukturlösung nicht berücksichtigt. Die Lagen der an Kohlenstoff und Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome werden berechnet und die Temperaturfaktoren auf ein gemeinsames U_{iso} verfeinert.

Die drei $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{bpma})]^+$ -Komplexkationen der asymmetrischen Einheit besitzen jeweils den gleichen verzerrt oktaedrischen Strukturaufbau. Die molekulare Achse ist durch die Nitrosylgruppe (NO) und den *trans*-NO-Chloridoliganden (Cl_{ax}) festgelegt. In der äquatorialen Ebene liegen die drei koordinierenden Stickstoffatome des bpma-Liganden ($\text{N}_{\text{äq}}$) und ein weiteres Chloratom ($\text{Cl}_{\text{äq}}$). Die $\text{Cl}_{\text{ax}}-\text{Ru}-\text{NO}$ - und $\text{Ru}-\text{N}-\text{O}$ -Winkel der molekularen Achse sind mit durchschnittlich 176.0 beziehungsweise 172.4° näherungsweise linear. Die drei Donoratome des bpma-Liganden nehmen $\text{N}_{\text{äq}}-\text{Ru}-\text{NO}$ -Winkel

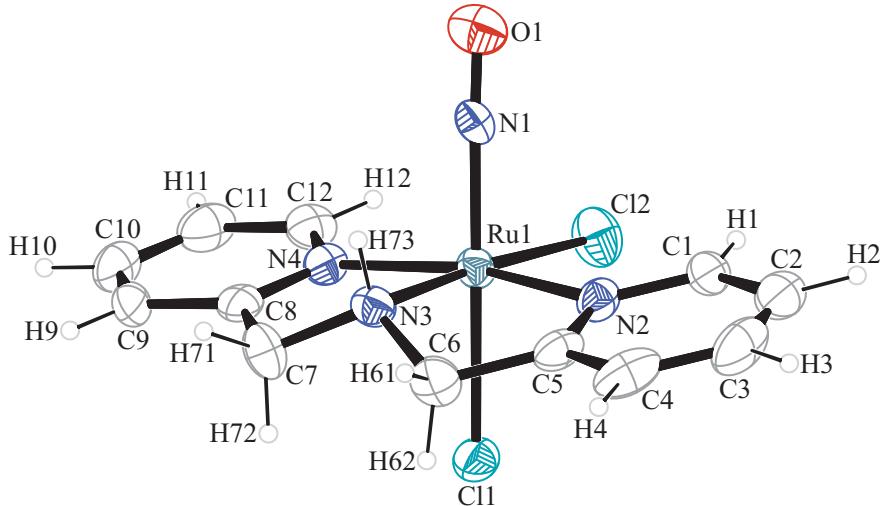


Abbildung 2.64: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{bpma})]^+$ in Kristallen von **36**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Dargestellt ist nur eines der drei Komplexkationen der asymmetrischen Einheit. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): Ru1–Cl1 2.3469(15) [Ru2–Cl4 2.3483(15), Ru3–Cl7 2.3536(15)], Ru1–Cl2 2.3771(17) [Ru2–Cl5 2.3959(17), Ru3–Cl8 2.3776(15)], Ru1–N1 1.765(5) [Ru2–N5 1.756(5), Ru3–N9 1.738(5)], Ru1–N2 2.072(5) [Ru2–N6 2.071(5), Ru3–N10 2.074(4)], Ru1–N3 2.053(4) [Ru2–N7 2.004(6), Ru3–N11 2.047(4)], Ru1–N4 2.065(5) [Ru2–N8 2.072(5), Ru3–N12 2.064(4)], N1–O1 1.108(7) [N5–O2 1.118(7), N9–O3 1.142(7)]; Cl1–Ru1–Cl2 89.08(6) [Cl_4 –Ru2–Cl5 89.20(6), Cl7–Ru3–Cl8 87.53(5)], Cl1–Ru1–N1 175.71(15) [Cl_4 –Ru2–N5 176.30(15), Cl7–Ru3–N9 175.9(2)], Cl1–Ru1–N2 88.08(15) [Cl_4 –Ru2–N6 84.93(15), Cl7–Ru3–N10 86.69(12)], Cl1–Ru1–N3 87.02(15) [Cl_4 –Ru2–N7 86.62(15), Cl7–Ru3–N11 87.07(13)], Cl1–Ru1–N4 85.28(15) [Cl_4 –Ru2–N8 87.64(14), Cl7–Ru3–N12 87.69(12)], Cl2–Ru1–N1 87.70(14) [Cl_5 –Ru2–N5 87.83(14), Cl8–Ru3–N9 88.4(2)], Cl2–Ru1–N2 97.21(17) [Cl_5 –Ru2–N6 98.27(18), Cl8–Ru3–N10 97.88(12)], Cl2–Ru1–N3 176.02(15) [Cl_5 –Ru2–N7 175.79(15), Cl8–Ru3–N11 174.60(13)], Cl2–Ru1–N4 98.46(12) [Cl_5 –Ru2–N8 97.04(13), Cl8–Ru3–N12 97.94(12)], N1–Ru1–N2 95.1(2) [N5–Ru2–N6 93.3(2), N9–Ru3–N10 93.5(2)], N1–Ru1–N3 96.2(2) [N5–Ru2–N7 96.4(2), N9–Ru3–N11 97.0(2)], N1–Ru1–N4 92.4(2) [N5–Ru2–N8 94.9(2), N9–Ru3–N12 93.3(2)], N2–Ru1–N3 81.9(2) [N6–Ru2–N7 81.9(2), N10–Ru3–N11 81.54(17)], N2–Ru1–N4 162.9(2) [N6–Ru2–N8 162.9(2), N10–Ru3–N12 162.96(17)], N3–Ru1–N4 82.03(18) [N7–Ru2–N8 82.23(19), N11–Ru3–N12 82.11(17)], Ru1–N1–O1 173.2(4) [Ru2–N5–O2 172.1(4), Ru3–N9–O3 171.8(6)]. Torsionswinkel ($^\circ$): N2–C5–C6–N3 –25.1(8) [N6–C17–C18–N7 –19.0(7), N10–C29–C30–N11 –28.8(6)]; N3–C7–C8–N4 22.5(8) [N7–C19–C20–N8 26.6(7), N11–C31–C32–N12 26.1(6)]. Faltungsparameter:^[76,77] Ru1–N2–C5–C6–N3: $Q_2 = 0.344(6)$ \AA , $\phi_2 = 143.2(10)^\circ$ ($^{\text{N}3}\text{E}$) [Ru2–N6–C17–C18–N7: $Q_2 = 0.255(5)$ \AA , $\phi_2 = 142.2(13)^\circ$ ($^{\text{N}7}\text{E}$); Ru3–N10–C29–C30–N11: $Q_2 = 0.343(5)$ \AA , $\phi_2 = 137.5(8)^\circ$ ($^{\text{N}11}\text{E}$)]; Ru1–N3–C7–C8–N4: $Q_2 = 0.285(5)$ \AA , $\phi_2 = 219.5(12)^\circ$ ($^{\text{N}3}\text{E}$) [Ru2–N7–C19–C20–N8: $Q_2 = 0.324(5)$ \AA , $\phi_2 = 222.2(10)^\circ$ ($^{\text{N}7}\text{E}$); Ru3–N11–C31–C32–N12: $Q_2 = 0.301(5)$ \AA , $\phi_2 = 224.6(9)^\circ$ ($^{\text{N}11}\text{E}$)].

> 90° ein (92.4(2)–97.0(2)°) und sind damit von der Nitrosylgruppe weggeneigt, während der äquatoriale Chloridoligand mit einem $\text{Cl}_{\text{äq}}$ –Ru–NO-Durchschnittswinkel von 88.0° der NO-Funktion zugewandt ist. Der Neutralligand Bis(2-pyridylmethyl)amin koordiniert in der Kristallstruktur von **36** dreizähnig unter Ausbildung von zwei fünfgliedrigen Chelatringen an das $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragment. Unter den oben angegebenen Reaktionsbedingungen wird ausschließlich das *mer*-Isomer isoliert.

In der Struktur von **36** liegen die Ru–NO- und N–O-Bindungen der drei $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{bpma})]^+$ -Kationen der asymmetrischen Einheit mit durchschnittlich 1.75 respektive 1.13 \AA in einem für $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe üblichen Bereich. Vergleicht man den Ru– $\text{Cl}_{\text{äq}}$ -Abstand (2.38 \AA) mit der Ru– Cl_{ax} -Bindungslänge (2.35 \AA), so sieht man, dass Ru– Cl_{ax} durch den *trans*-Einfluss des Nitrosylliganden gegenüber Ru– $\text{Cl}_{\text{äq}}$ verkürzt ist. Die *Cambridge Structural Database* (CSD, Version 5.29, November 2007)

2 Ergebnisse

enthält zum gegenwärtigen Zeitpunkt drei strukturell aufgeklärte Rutheniumkomplexe mit dreizähnig koordiniertem bpma-Liganden: *cis,fac*-[Ru(bpma)(CO)₂Cl]PF₆, *trans,fac*-[Ru(bpma)(CO)₂Cl]PF₆ und *cis,fac*-[Ru(bpma)(CO)₂(CH₃CN)](PF₆)₂.^[119] Bei allen drei kationischen Komplexen handelt es sich um Carbonylverbindungen, in denen Ruthenium die Oxidationsstufe +2 annimmt. Der bpma-Ligand koordiniert facial an die Zentralmetalle. Die Ru–N_{bpma}-Bindungslängen liegen in einem Bereich von 2.096(4)–2.124(5) Å (*cis,fac*-[Ru(bpma)(CO)₂Cl]PF₆), 2.101(3)–2.137(3) Å (*trans,fac*-[Ru(bpma)(CO)₂Cl]PF₆) und 2.070(2)–2.115(2) Å (*cis,fac*-[Ru(bpma)(CO)₂(CH₃CN)](PF₆)₂). Vergleicht man diese Werte mit den Ru–N_{äq}-Abständen in der Kristallstruktur von **36**, so fällt auf, dass selbst der zweifach positiv geladene *cis,fac*-[Ru(bpma)(CO)₂(CH₃CN)]²⁺-Komplex im Durchschnitt längere Ru–N_{bpma}-Bindungen besitzt als **36**. Deshalb ist anzunehmen, dass in **36** die Rückbindung ausgehend vom Ru^{II}-Zentralmetall (spektroskopische Oxidationsstufe) in die π^* -Orbitale des linear gebundenen NO⁺-Liganden relativ stark ausgeprägt ist. Es muss allerdings berücksichtigt werden, dass in **36** ein meridionales Koordinationsmuster vorliegt, während die literaturbekannten Verbindungen^[119] facial koordiniertes bpma enthalten.

Die Untersuchung der intermolekularen Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von **36** ergibt, dass neben klassischen (N–H···A) und nichtklassischen (C–H···A)^[81] Wasserstoffbrückenbindungen auch kurze Kontakte (V···W) und π – π -Wechselwirkungen (CgI···CgJ) vorhanden sind. In Tabelle 2.38 sind alle Wechselwirkungen mit den zugehörigen Symmetrieanweisungen aufgeführt. Signifikante C–H··· π -Wechselwirkungen treten nicht auf. Da die Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle bei der Strukturlösung nicht berücksichtigt werden, sind keine klassischen O–H···A-Wasserstoffbrückenbindungen angegeben. Das Bild der intermolekularen Wechselwirkungen ist somit unvollständig.

In Abbildung 2.65 ist ein Ausschnitt der Kristallstruktur von **36** mit Blick ungefähr entlang der [100]-Richtung dargestellt. Parallel zur *ab*-Ebene liegen repetitive Dreifachschichten vor. Benachbarte Dreifachschichten werden durch van-der-Waals-Wechselwirkungen zusammengehalten. Jede Dreifachschicht besteht aus drei Einzelschichten (A, B und C), die jeweils aus [Ru(NO)Cl₂(bpma)]Cl-Einheiten aufgebaut sind. Die Cl[−]-Gegenionen sind dabei über N–H···Cl-Wasserstoffbrücken an die [Ru(NO)Cl₂(bpma)]⁺-Komplexe gebunden. In jeder [Ru(NO)Cl₂(bpma)]⁺-Verbindung tritt eine nichtklassische intramolekulare C–H···Cl-Wasserstoffbrückenbindung auf. Die Kristallwassermoleküle der Struktur sind zwischen den Einzelschichten B und C eingelagert. Eine Reihe kurzer Kontakte zwischen den Sauerstoffatomen der H₂O-Moleküle (O91, O92, O93) und potentiellen Wasserstoffbrückenbindungsakzeptoren (Cl3, Cl9, O93) zeigt, dass die Schichten B und C hauptsächlich durch O–H···A-Wechselwirkungen zusammengehalten werden. C–H···O- und C–H···Cl-Kontakte unterstützen die Verknüpfung. Zwischen den Schichten A und B treten ausschließlich nichtklassische C–H···Cl-Wasserstoffbrücken auf. Innerhalb von Einzelschicht A erfolgt die Verknüpfung der [Ru(NO)Cl₂(bpma)]Cl-Einheiten durch C18–H182···Cl6-Kontakte entlang [100]. In [010]-Richtung sind die Komplexmoleküle über nichtklassische C22–H22···Cl6- und C15–H15···Cl4-Wasserstoffbrückenbindungen sowie π – π -Wechselwirkungen (Cg3···Cg4) miteinander verbunden. Innerhalb von B werden die [Ru(NO)Cl₂(bpma)]Cl-Einheiten in [010]-Richtung durch π – π -Wechselwirkungen (Cg5···Cg6) verknüpft. C–H···A-Kontakte treten nicht auf. Schicht C wird entlang [100] durch C7–H72···Cl3-Kontakte und entlang [010] durch C3–H3···Cl3- und C10–H10···Cl1- sowie π – π -Wechselwirkungen (Cg1···Cg2) zusammengehalten. Klassische O–H···A-Wasserstoffbrücken

Tabelle 2.38: Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) der klassischen ($\text{N}-\text{H}\cdots\text{A}$) und nichtklassischen ($\text{C}-\text{H}\cdots\text{A}$) Wasserstoffbrückenbindungen in **36** (D: Donor, A: Akzeptor). Abstände (\AA) der kurzen intermolekularen Kontakte (V: Kontaktatom 1, W: Kontaktatom 2). Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) der $\pi\cdots\pi$ -Wechselwirkungen ($\text{CgI}\cdots\text{CgJ}$) der 6-Ringe N2–C1–C2–C3–C4–C5 (Zentroid: Cg1), N4–C8–C9–C10–C11–C12 (Zentroid: Cg2), N6–C13–C14–C15–C16–C17 (Zentroid: Cg3), N8–C20–C21–C22–C23–C24 (Zentroid: Cg4), N10–C25–C26–C27–C28–C29 (Zentroid: Cg5) und N12–C32–C33–C34–C35–C36 (Zentroid: Cg6) (α : Diederwinkel zwischen Ebene I und J; β : Winkel zwischen dem Vektor $\text{CgI}\rightarrow\text{CgJ}$ und der Normalen zu Ebene I; $\text{CgI}\perp\text{Ring J}$: Lot von CgI auf Ring J; $\text{CgJ}\perp\text{Ring I}$: Lot von CgJ auf Ring I). Bei Wasserstoffbrückenbindungen und kurzen intermolekularen Kontakten sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 respektive 0.09 \AA unterschreitet; $\pi\cdots\pi$ -Wechselwirkungen werden nur für $\text{Cg}\cdots\text{Cg}$ -Abstände unter 4.0 \AA betrachtet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage. Zweites Komplexmolekül der asymmetrischen Einheit: $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(4/5)(\text{N}(6)\text{C}_5(13-17)\text{H}_4(13-16)\text{C}(18)\text{H}_2(181/182)\text{N}(7)\text{H}(77)\text{C}(19)\text{H}_2(191/192)\text{C}_5(20-24)\text{H}_4(21-24)\text{N}(8))]\text{Cl}(6)$. Drittes Komplexmolekül: $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(7/8)(\text{N}(10)\text{C}_5(25-29)\text{H}_4(25-28)\text{C}(30)\text{H}_2(301/302)\text{N}(11)\text{H}(711)\text{C}(31)\text{H}_2(311/312)\text{C}_5(32-36)\text{H}_4(33-36)\text{N}(12))]\text{Cl}(9)$. Lösemittelmoleküle: $\text{H}_2\text{O}(91)$, $\text{H}_2\text{O}(92)$, $\text{H}_2\text{O}(93)$; Wasserstoffatome der Kristallwasserstoffmoleküle werden bei der Strukturlösung nicht berücksichtigt.

D	H	A	D \cdots A	D–H	H \cdots A	D–H \cdots A
N3	H73	Cl3	3.108(5)	0.93	2.18	173
N7	H77	Cl6	3.031(5)	0.93	2.11	172
N11	H711	Cl9 ⁱ	3.055(5)	0.93	2.13	175
C3	H3	Cl3 ⁱⁱ	3.658(8)	0.95	2.73	164
C4	H4	Cl9 ⁱⁱⁱ	3.702(8)	0.95	2.82	155
C9	H9	O93 ^{iv}	3.468(10)	0.95	2.52	177
C10	H10	Cl1 ^v	3.574(7)	0.95	2.70	153
C15	H15	Cl4 ⁱⁱ	3.576(7)	0.95	2.71	151
C22	H22	Cl6 ^v	3.649(7)	0.95	2.72	165
C33	H33	O92	3.236(10)	0.95	2.45	141
C35	H35	Cl6 ^{vi}	3.469(6)	0.95	2.77	131
C6	H61	O91 ^{vii}	3.363(9)	0.99	2.57	137
C6	H62	Cl1	3.211(7)	0.99	2.82	104
C7	H72	Cl3 ^{viii}	3.435(7)	0.99	2.71	130
C18	H182	Cl6 ⁱ	3.522(6)	0.99	2.77	134
C19	H192	Cl4	3.210(6)	0.99	2.83	104
C19	H192	Cl8 ^v	3.461(6)	0.99	2.75	130
C30	H302	Cl7	3.195(6)	0.99	2.78	106
V	W	V \cdots W		V	W	V \cdots W
O91	Cl3 ^{ix}	3.163(7)		O92	O93	2.901(10)
O91	Cl9	3.177(7)		O93	Cl9 ^{vi}	3.174(6)
CgI	CgJ	CgI \cdots CgJ	α	β	CgI \perp Ring J	CgJ \perp Ring I
Cg1	Cg2 ⁱⁱ	3.783(4)	3.27	24.72	3.377	3.436
Cg3	Cg4 ⁱⁱ	3.787(4)	1.65	24.98	3.477	3.433
Cg5	Cg6 ^v	3.614(3)	7.96	26.29	3.431	3.241

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

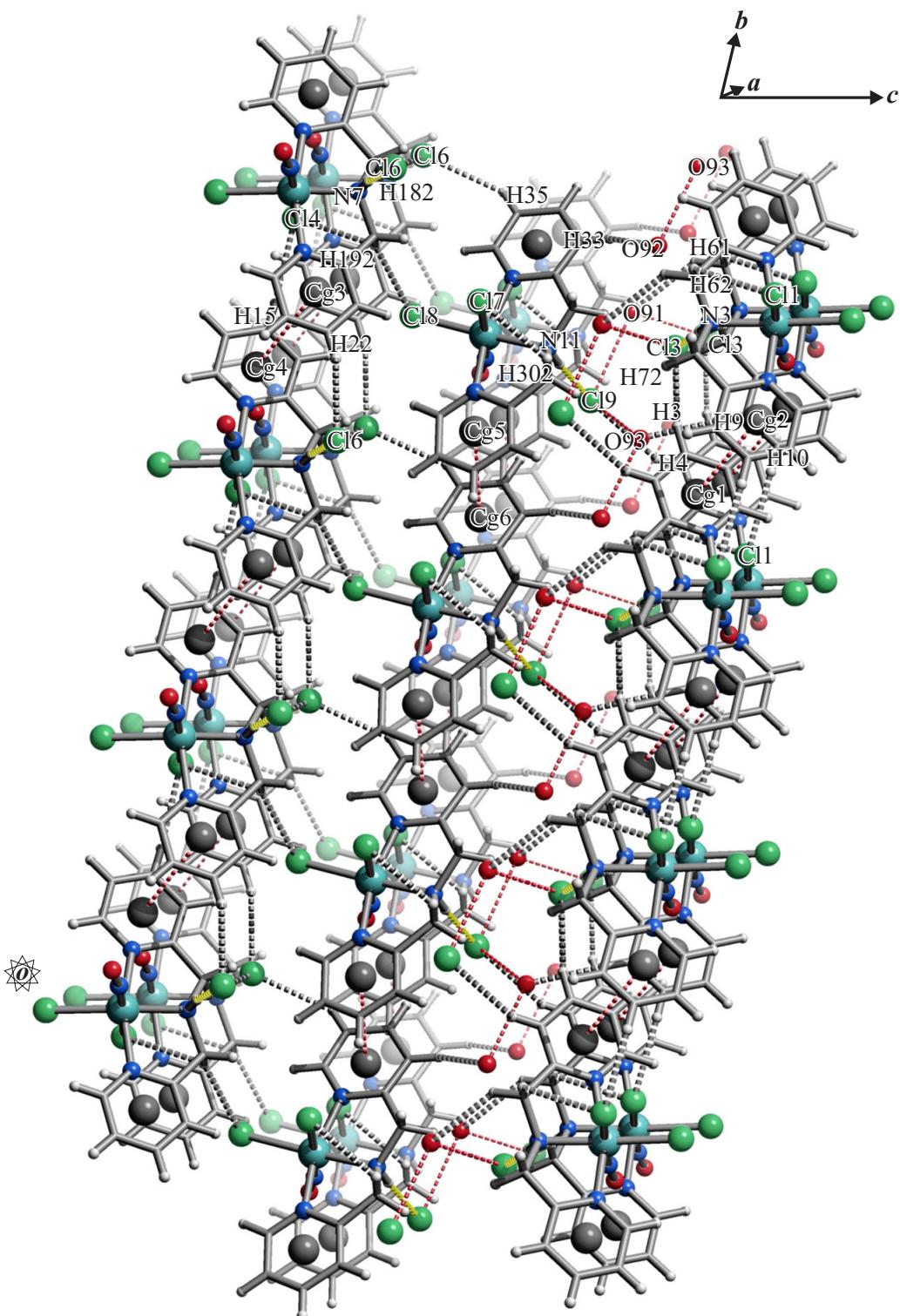


Abbildung 2.65: SCHAKAL-Darstellung der klassischen (dick gestrichelt, gelb) und nichtklassischen (dick gestrichelt, grau) Wasserstoffbrückenbindungen ($\text{H} \cdots \text{A} < \text{van-der-Waals-Abstand} - 0.1 \text{ \AA}$), kurzen intermolekularen Kontakte (dünn gestrichelt, rot; $\text{V} \cdots \text{W} < \text{van-der-Waals-Abstand} - 0.09 \text{ \AA}$) und $\pi\cdots\pi$ -Wechselwirkungen (dünn gestrichelt, rot; $\text{Cg} \cdots \text{Cg} < 4.0 \text{ \AA}$) in **36** mit Blick ungefähr entlang [100] ($0.0 < x < 2.0$, $-1.0 < y < 3.0$, $0.0 < z < 1.0$). Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Chlor (grün, groß), Cg (Zentroid, grau, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

2 Ergebnisse

Tabelle 2.39: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) des freien Liganden Bis(2-pyridylmethyl)amin sowie der Komplexe $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{bpma})]\text{Cl}$ und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{bpma})]\text{Br}$. Der *coordination induced shift* (CIS) (in ppm) der Kohlenstoffatome wird gemäß $\delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{freier Ligand}}$ berechnet (Nummerierung der Kohlenstoffatome: Abbildung 2.63).

		C1/12	C2/11	C3/10	C4/9	C5/8	C6/7
Bis(2-pyridylmethyl)amin ^a	δ	149.63	122.48	137.00	122.48	161.26	55.20
$[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{bpma})]\text{Cl}^{\text{b}}$	δ	151.30	126.47	142.53	124.35	166.86	59.40
	$\Delta\delta$	1.67	3.99	5.53	1.87	5.60	4.20
$[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{bpma})]\text{Br}^{\text{c}}$	δ	154.08	127.41	142.40	124.94	163.50	59.21
	$\Delta\delta$	4.45	4.93	5.40	2.46	2.24	4.01

^a d₇-DMF, 100.53 MHz, 24 °C; ^b d₇-DMF, 100.53 MHz, 24 °C; ^c d₇-DMF, 100.53 MHz, 25 °C.

unterstützen den Zusammenhalt innerhalb der Schichten B und C. Eine genaue Lokalisierung dieser Wechselwirkungen ist aber nicht möglich.

In Tabelle 2.39 sind die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemischen Verschiebungen des freien Liganden Bis(2-pyridylmethyl)amin sowie der Komplexe $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{bpma})]\text{Cl}$ und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{bpma})]\text{Br}$ angegeben. Bis(2-pyridylmethyl)amin liegt im nichtkomplexierten Zustand als C_s -symmetrisches Molekül vor. Bei der Komplexierung der $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragmente wird die Symmetrie aufgrund des meridionalen Koordinationsmusters beibehalten, so dass die Kohlenstoffatome C1/12, C2/11, C3/10, C4/9, C5/8 und C6/7 jeweils chemisch äquivalent sind. Man erhält für die Komplexkationen $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{bpma})]^+$ und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{bpma})]^+$ sechs $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale, die sich mit Hilfe von $^1\text{H}, ^1\text{H}$ -COSY-, $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMQC- und $^1\text{H}, ^{13}\text{C}$ -HMBC-Spektren eindeutig zuordnen lassen. Die Produktspektren und das Ligandenpektrum werden in d₇-DMF aufgenommen. Bis(2-pyridylmethyl)amin ergibt nur fünf Signale, da die Kohlenstoffatom-Paare C2/11 und C4/9 zufällig zusammenfallen. Verwendet man d₆-DMSO oder CD₃OD als NMR-Lösungsmittel, so zeigen $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{bpma})]\text{Cl}$ und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{bpma})]\text{Br}$ bereits nach wenigen Stunden deutliche Solvolyseerscheinungen. In d₇-DMF ist die Chloridoverbindung wenigstens 24 Stunden beständig, während der Bromidokomplex nach der gleichen Zeit in geringem Maß Solvolyse zeigt.

Betrachtet man die CIS-Werte der beiden Komplexe, so fällt auf, dass alle Kohlenstoffatome gegenüber den entsprechenden Atomen des freien Liganden tieffeldverschoben sind. Die größten Verschiebungen treten im Chloridokomplex bei C5/8 und im Bromidokomplex bei C3/10 auf. Die $\Delta\delta$ -Werte gleicher Kohlenstoffatome von $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{bpma})]\text{Cl}$ und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{bpma})]\text{Br}$ zeigen mit Ausnahme von C1/12 und C5/8 weniger als 1 ppm Abweichung voneinander. Die Kohlenstoffatome C1/12 sind in der Bromidoverbindung um 2.78 ppm weiter tieffeldverschoben als in der Chloridoverbindung, während die Kohlenstoffatome C5/8 um 3.36 ppm weiter hochfeldverschoben sind. Insgesamt decken die $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2(\text{bpma})]\text{X}$ -Verbindungen (X = Cl, Br) mit $\Delta\delta$ -Werten zwischen 1.67 und 5.60 ppm nur einen relativ kleinen CIS-Bereich ab (siehe Kapitel 3.2.3, Seite 215).

2.1.15 $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe mit 1,4,7-Trithiacyclonanon

Durch Umsetzung der Dikaliumpentahalogenidonitrosylruthenate $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ und $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_5]$ mit dem Neutralliganden 1,4,7-Trithiacyclonanon (ttcn) erhält man die $\{\text{RuNO}\}^6$ -Verbindungen $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{ttcn})][\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ (**38**) und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{ttcn})]\text{Br}$ (**39**) (Abbildung 2.66). Dazu suspendiert man äquimolare Mengen Dikaliumpentahalogenidonitrosylruthenat und 1,4,7-Trithiacyclonanon in einem Ethanol/Wasser-Gemisch und erhitzt eine Stunde unter Rückfluss.

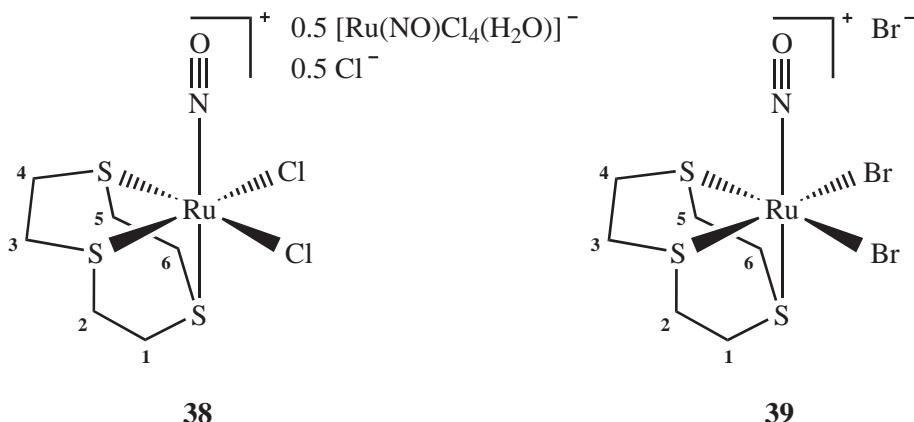


Abbildung 2.66: Strukturformeln von $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{ttcn})][\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ (**38**) und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{ttcn})]\text{Br}$ (**39**). Die Ziffern geben die verwendete Nummerierung der Kohlenstoffatome des Liganden an.

Bei Einsatz des $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ -Edukts erhält man eine braune Suspension, die filtriert und von Lösemittel befreit wird. Der Kolbenrückstand wird mit wenig Wasser aufgenommen und in ein offenes Kristallisierungsgefäß überführt. Innerhalb von fünf Tagen fallen wenige braune Kristalle (**38**) aus. Das Komplexkation $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{ttcn})]^+$ und das Komplexanion $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$ in Kristallen von **38** sind in Abbildung 2.67 und 2.68 dargestellt. Der bei der Filtration der Suspension angefallene Feststoff wird mit Wasser und Diethylether gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Man erhält ein hellbraunes Pulver, dessen Zusammensetzung sich aufgrund elementaranalytischer (C, H, Cl, N, Ru, S), NMR- und IR-spektroskopischer Untersuchungen zu **38** – $0.2 [\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]^- + 0.2 \text{Cl}^- ([\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{ttcn})][\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]_{0.3}\text{Cl}_{0.7})$ ergibt.

Verwendet man $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_5]$ als Ausgangskomplex, so liegt nach beendeter Reaktion eine braune Lösung vor, die man am Rotationsverdampfer einengt. Die dabei entstehende Suspension wird zentrifugiert, der Feststoff verworfen und das Zentrifugat vollständig von Lösemittel befreit. Man suspendiert das Rohprodukt in Ethanol, zentrifugiert erneut und reinigt den erhaltenen Feststoff durch wiederholtes Aufnehmen mit Ethanol/Wasser und anschließende Zentrifugation. Nach dem Trocknen im Vakuum fällt **39** in Form eines braunen Pulvers an.

Die Strukturlösung von **38** gelingt in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Die asymmetrische Einheit enthält zwei Komplexkationen $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{ttcn})]^+$, ein Komplexanion $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$ und ein Cl^- -Anion. Die Elementarzelle ist aus acht Einheiten aufgebaut. Die Wasserstoffatome des komplexierten H_2O -Moleküls in $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$ können bei der Strukturlösung in Differenzfouriersynthesen lokalisiert werden. Die O–H- und H···H-Abstände lassen sich auf $0.86(1)$ Å beziehungsweise das

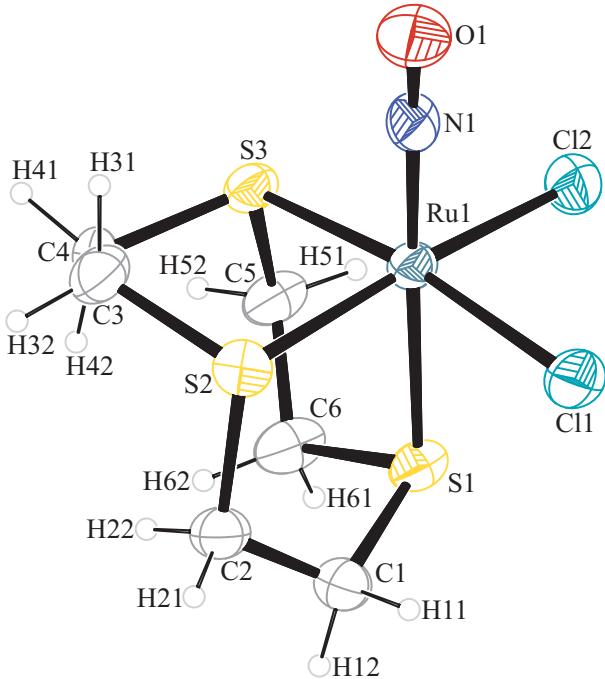


Abbildung 2.67: ORTEP-Darstellung des Komplexkations $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{ttcn})]^+$ in Kristallen von **38**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Dargestellt ist nur eines der beiden Komplexkationen der asymmetrischen Einheit. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): $\text{Ru1}-\text{Cl1}$ 2.3812(19) [$\text{Ru2}-\text{Cl3}$ 2.343(3)], $\text{Ru1}-\text{Cl2}$ 2.3742(19) [$\text{Ru2}-\text{Cl4}$ 2.3741(18)], $\text{Ru1}-\text{S1}$ 2.3841(19) [$\text{Ru2}-\text{S4}$ 2.3689(19)], $\text{Ru1}-\text{S2}$ 2.3537(19) [$\text{Ru2}-\text{S5}$ 2.3517(18)], $\text{Ru1}-\text{S3}$ 2.3472(19) [$\text{Ru2}-\text{S6}$ 2.3502(19)], $\text{Ru1}-\text{N1}$ 1.771(7) [$\text{Ru2}-\text{N2}$ 1.860(9)], $\text{N1}-\text{O1}$ 1.123(10) [$\text{N2}-\text{O2}$ 0.922(13)]; $\text{Cl1}-\text{Ru1}-\text{Cl2}$ 93.33(6) [$\text{Cl3}-\text{Ru2}-\text{Cl4}$ 92.18(8)], $\text{Cl1}-\text{Ru1}-\text{S1}$ 83.25(6) [$\text{Cl3}-\text{Ru2}-\text{S4}$ 83.16(10)], $\text{Cl1}-\text{Ru1}-\text{S2}$ 89.51(6) [$\text{Cl3}-\text{Ru2}-\text{S5}$ 91.23(8)], $\text{Cl1}-\text{Ru1}-\text{S3}$ 170.17(7) [$\text{Cl3}-\text{Ru2}-\text{S6}$ 170.42(10)], $\text{Cl1}-\text{Ru1}-\text{N1}$ 93.38(18) [$\text{Cl3}-\text{Ru2}-\text{N2}$ 100.1(3)], $\text{Cl2}-\text{Ru1}-\text{S1}$ 85.47(6) [$\text{Cl4}-\text{Ru2}-\text{S4}$ 83.59(6)], $\text{Cl2}-\text{Ru1}-\text{S2}$ 171.20(7) [$\text{Cl4}-\text{Ru2}-\text{S5}$ 169.71(7)], $\text{Cl2}-\text{Ru1}-\text{S3}$ 86.29(6) [$\text{Cl4}-\text{Ru2}-\text{S6}$ 87.40(6)], $\text{Cl2}-\text{Ru1}-\text{N1}$ 95.69(19) [$\text{Cl4}-\text{Ru2}-\text{N2}$ 95.9(3)], $\text{S1}-\text{Ru1}-\text{S2}$ 86.60(6) [$\text{S4}-\text{Ru2}-\text{S5}$ 87.19(6)], $\text{S1}-\text{Ru1}-\text{S3}$ 86.94(6) [$\text{S4}-\text{Ru2}-\text{S6}$ 87.29(6)], $\text{S1}-\text{Ru1}-\text{N1}$ 176.50(17) [$\text{S4}-\text{Ru2}-\text{N2}$ 176.7(2)], $\text{S2}-\text{Ru1}-\text{S3}$ 89.49(6) [$\text{S5}-\text{Ru2}-\text{S6}$ 87.62(6)], $\text{S2}-\text{Ru1}-\text{N1}$ 92.45(19) [$\text{S5}-\text{Ru2}-\text{N2}$ 93.1(3)], $\text{S3}-\text{Ru1}-\text{N1}$ 96.43(18) [$\text{S6}-\text{Ru2}-\text{N2}$ 89.5(3)], $\text{Ru1}-\text{N1}-\text{O1}$ 176.0(5) [$\text{Ru2}-\text{N2}-\text{O2}$ 173.8(9)]. Torsionswinkel ($^\circ$): $\text{S1}-\text{C1}-\text{C2}-\text{S2}$ -48.8(7) [$\text{S4}-\text{C7}-\text{C8}-\text{S5}$ 26.2(11)]; $\text{S2}-\text{C3}-\text{C4}-\text{S3}$ -51.2(7) [$\text{S5}-\text{C9}-\text{C10}-\text{S6}$ 30.4(12)]; $\text{S3}-\text{C5}-\text{C6}-\text{S1}$ -52.0(6) [$\text{S6}-\text{C11}-\text{C12}-\text{S4}$ 37.8(11)]. Faltungsparameter: ^[76,77] $\text{Ru1}-\text{S1}-\text{C1}-\text{C2}-\text{S2}$: $Q_2 = 0.454(6)$ \AA , $\phi_2 = 65.5(5)^\circ$ (C^1E) [$\text{Ru2}-\text{S4}-\text{C7}-\text{C8}-\text{S5}$: $Q_2 = 0.266(7)$ \AA , $\phi_2 = 312.3(14)^\circ$ ($\text{C}^8\text{T}_{\text{S5}}$)]; $\text{Ru1}-\text{S1}-\text{C6}-\text{C5}-\text{S3}$: $Q_2 = 0.470(7)$ \AA , $\phi_2 = 105.4(4)^\circ$ (E_{C5}) [$\text{Ru2}-\text{S4}-\text{C12}-\text{C11}-\text{S6}$: $Q_2 = 0.321(9)$ \AA , $\phi_2 = 245.9(10)^\circ$ (E_{C12})]; $\text{Ru1}-\text{S2}-\text{C3}-\text{C4}-\text{S3}$: $Q_2 = 0.459(6)$ \AA , $\phi_2 = 69.0(5)^\circ$ (C^3E) [$\text{Ru2}-\text{S5}-\text{C9}-\text{C10}-\text{S6}$: $Q_2 = 0.299(7)$ \AA , $\phi_2 = 307.3(11)^\circ$ ($\text{C}^{10}\text{T}_{\text{S6}}$)].

1.57fache dieses Wertes verfeinern. Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome werden berechnet. Die Verfeinerung der Temperaturfaktoren aller Wasserstoffatome erfolgt auf ein gemeinsames U_{iso} .

Der kationische Komplex $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{ttcn})]^+$ besitzt einen verzerrt oktaedrischen Strukturaufbau. Die molekulare Achse der beiden Komplexkationen der asymmetrischen Einheit ist durch den Nitrosylliganden (NO) und eine *trans*-NO-Thiofunktion (S_{ax}) festgelegt. Die äquatoriale Ebene enthält zwei weitere Schwefelatome ($\text{S}_{\text{äq}}$) und zwei *cis*-Chloridoliganden. Die $\text{S}_{\text{ax}}-\text{Ru}-\text{NO}$ - und $\text{Ru}-\text{N}-\text{O}$ -Winkel der molekularen Achse liegen im Durchschnitt bei 175.8° und sind damit näherungsweise linear. Die Ligandatome der äquatorialen Ebene ($\text{L}_{\text{äq}}$) sind mit einem $\text{L}_{\text{äq}}-\text{Ru}-\text{NO}$ -Durchschnittswinkel von 94.7° von der

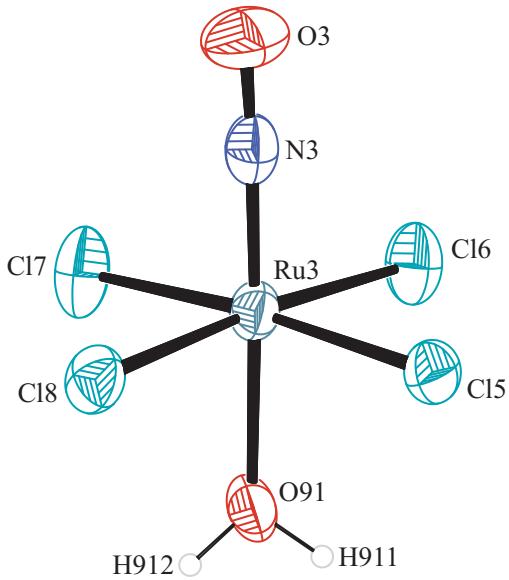


Abbildung 2.68: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$ in Kristallen von **38**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): Ru3–Cl5 2.3614(19), Ru3–Cl6 2.367(2), Ru3–Cl7 2.355(2), Ru3–Cl8 2.3581(19), Ru3–O91 2.064(5), Ru3–N3 1.685(7), O3–N3 1.171(9); Cl5–Ru3–Cl6 90.03(8), Cl5–Ru3–Cl7 173.83(7), Cl5–Ru3–Cl8 90.14(6), Cl5–Ru3–O91 88.33(17), Cl5–Ru3–N3 93.5(2), Cl6–Ru3–Cl7 88.19(8), Cl6–Ru3–Cl8 174.44(8), Cl6–Ru3–O91 87.78(15), Cl6–Ru3–N3 93.0(2), Cl7–Ru3–Cl8 91.06(7), Cl7–Ru3–O91 85.69(18), Cl7–Ru3–N3 92.5(2), Cl8–Ru3–O91 86.67(14), Cl8–Ru3–N3 92.6(2), O91–Ru3–N3 178.0(3), Ru3–N3–O3 177.5(6).

Nitrosylgruppe weggeneigt. Der Neutralligand 1,4,7-Trithiacyclonanon koordiniert über drei Thiofunktionen facial an das $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragment, wobei drei Chelatfünfringe ausgebildet werden.

Der anionische Komplex $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$ ist ebenfalls oktaedrisch aufgebaut. Die äquatoriale Ebene enthält vier Cl^- -Liganden ($\text{Cl}_{\text{äq}}$), während die molekulare Achse durch den Nitrosylliganden (NO) und einen *trans*-NO-Aqualiganden (O_{ax}) festgelegt ist. Alle $\text{Cl}_{\text{äq}}-\text{Ru}-\text{NO}$ -Winkel sind größer als 90° . Die molekulare Achse zeigt nur geringe Abweichungen von der Linearität.

Die Ru–NO- und N–O-Bindungslängen der Komplexionen in **38** weichen mit (durchschnittlich) 1.82 und 1.02 \AA ($[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{ttcn})]^+$) beziehungsweise 1.685(7) und 1.171(9) \AA ($[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$) deutlich voneinander ab. In $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{ttcn})]^+$ erfährt die Ru–S_{ax}-Bindung (2.38 \AA) gegenüber den Ru–S_{äq}-Abständen (2.35 \AA) eine Streckung. Die CSD-Suche (Version 5.29, November 2007) nach weiteren Ruthenium-ttcn-Verbindungen mit dreizähnigem Koordinationsmuster ergibt eine Vielzahl von Treffern. Für einen strukturellen Vergleich mit $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{ttcn})]^+$ eignen sich aufgrund der ähnlichen Ligandsphäre die Ru^{II}-Komplexe $[\text{RuCl}_2(\text{DMSO-S})(\text{ttcn})]$,^[120] $[\text{RuCl}_2(\text{pta})(\text{ttcn})]$ ^[121] (pta = 1,3,5-Triaza-7-phosphaadamantan) und $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{ttcn})]$ ^[122] sowie der Ru^{III}-Komplex $[\text{RuCl}_3(\text{ttcn})]$.^[104] In den neutralen Ru^{II}-Verbindungen sind die Ru–S_{ttcn}-Bindungen der *trans* zu Cl koordinierenden Schwefelatome mit durchschnittlich 2.28 ($[\text{RuCl}_2(\text{DMSO-S})(\text{ttcn})]$), 2.25 ($[\text{RuCl}_2(\text{pta})(\text{ttcn})]$) und 2.27 \AA ($[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{ttcn})]$) deutlich kürzer als der entsprechende Ru–S_{äq}-Durchschnittsabstand in $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{ttcn})]^+$ (2.35 \AA). Die Ru–S_{ttcn}-Bindungen der *trans*-DMSO-S- beziehungsweise *trans*-P-Schwefelatome betragen 2.33 ($[\text{RuCl}_2(\text{DMSO-S})(\text{ttcn})]$) und 2.36 \AA ($[\text{RuCl}_2(\text{pta})(\text{ttcn})]$, $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)(\text{ttcn})]$) und sind ebenfalls kürzer als Ru–S_{ax} in $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{ttcn})]^+$ (2.38 \AA). In der

Ru^{III}-Verbindung [RuCl₃(ttcn)] liegen die Ru–Cl-Abstände bei durchschnittlich 2.38 Å und sind gut mit den Werten in [Ru(NO)Cl₂(ttcn)]⁺ vergleichbar (2.37 Å). Nicht nur in **38**, sondern in allen betrachteten Ruthenium-ttcn-Komplexen sind die Ru–S_{ttcn}-Bindungen der *trans* zu Cl koordinierenden Schwefelatome kürzer als die Ru–S_{ttcn}-Abstände der *trans* zu DMSO-S, pta, PPh₃ oder NO gelegenen Thiofunktionen. Da es sich bei DMSO-S, pta, PPh₃ und NO um π -Akzeptorliganden handelt, stehen der ebenfalls π -aciden^[123] ttcn-Thiofunktion Konkurrenten um die Elektronen des gleichen Metall-d-Orbitals gegenüber. Die beiden zueinander *trans*-ständigen π -Akzeptoren schwächen somit gegenseitig ihre Bindung zum Zentralatom.

Tabelle 2.40: Abstände (Å) und Winkel (°) der klassischen (O–H···A) und nichtklassischen (C–H···A) Wasserstoffbrückenbindungen in **38** (D: Donor, A: Akzeptor). Abstände (Å) der kurzen Nichtwasserstoffkontakte (V: Kontaktatom 1, W: Kontaktatom 2). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 (Wasserstoffbrückenbindungen) oder 0.12 Å (kurze Kontakte) unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage. Zweites Komplexkation der asymmetrischen Einheit: [Ru(NO)Cl₂(3/4)(SC₂(7/8)H₄(71/72/81/82)SC₂(9/10)H₄(91/92/101/102)S(6)C₂(11/12)H₄(111/112/121/122))]⁺. Zweites Anion der asymmetrischen Einheit: Cl(9)[−].

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
O91	H911	Cl9 ⁱ	3.106(6)	0.85(7)	2.31(7)	156(7)
O91	H912	Cl9 ⁱⁱ	3.061(5)	0.85(5)	2.22(6)	167(8)
C1	H11	Cl5 ⁱⁱⁱ	3.477(8)	0.99	2.67	139
C1	H12	Cl8 ^{iv}	3.542(8)	0.99	2.73	139
C2	H22	Cl7 ^{iv}	3.700(7)	0.99	2.74	163
C3	H31	Cl8 ^v	3.611(8)	0.99	2.79	141
C3	H32	Cl5 ^v	3.445(7)	0.99	2.79	124
C4	H41	Cl9 ^{vi}	3.719(7)	0.99	2.77	160
C4	H42	Cl7 ^{iv}	3.349(8)	0.99	2.53	140
C7	H71	Cl2 ^{vii}	3.623(10)	0.99	2.80	141
C7	H72	Cl6 ⁱⁱⁱ	3.426(9)	0.99	2.47	164
C8	H81	Cl3 ^{viii}	3.420(10)	0.99	2.61	139
C8	H82	Cl9 ^{viii}	3.625(9)	0.99	2.74	149
C9	H91	Cl7	3.675(11)	0.99	2.79	149
C10	H102	Cl5 ⁱⁱⁱ	3.529(8)	0.99	2.69	142
C11	H111	Cl4 ^{ix}	3.527(10)	0.99	2.83	128
C11	H112	Cl5 ⁱⁱⁱ	3.711(9)	0.99	2.80	154
C12	H121	S6 ^{ix}	3.555(11)	0.99	2.84	130
V	W	V···W		V	W	V···W
S1	Cl3 ^{ix}	3.407(3)		S6	Cl1	3.343(3)
S3	Cl9 ^x	3.417(3)		Cl3	Cl3 ^{viii}	3.349(3)

Symmetrieschlüssel: ⁱ −x, 1+y, $\frac{1}{2}$ −z; ⁱⁱ x, 1−y, $−\frac{1}{2}$ +z; ⁱⁱⁱ x, −1+y, z; ^{iv} $\frac{1}{2}$ −x, $\frac{1}{2}$ −y, −z; ^v $\frac{1}{2}$ −x, $\frac{3}{2}$ −y, −z; ^{vi} $\frac{1}{2}$ +x, $\frac{1}{2}$ −y, $−\frac{1}{2}$ +z; ^{vii} $−\frac{1}{2}$ +x, $−\frac{1}{2}$ +y, z; ^{viii} −x, y, $\frac{1}{2}$ −z; ^{ix} $\frac{1}{2}$ −x, $−\frac{1}{2}$ +y, $\frac{1}{2}$ −z; ^x $\frac{1}{2}$ −x, $\frac{1}{2}$ +y, $\frac{1}{2}$ −z.

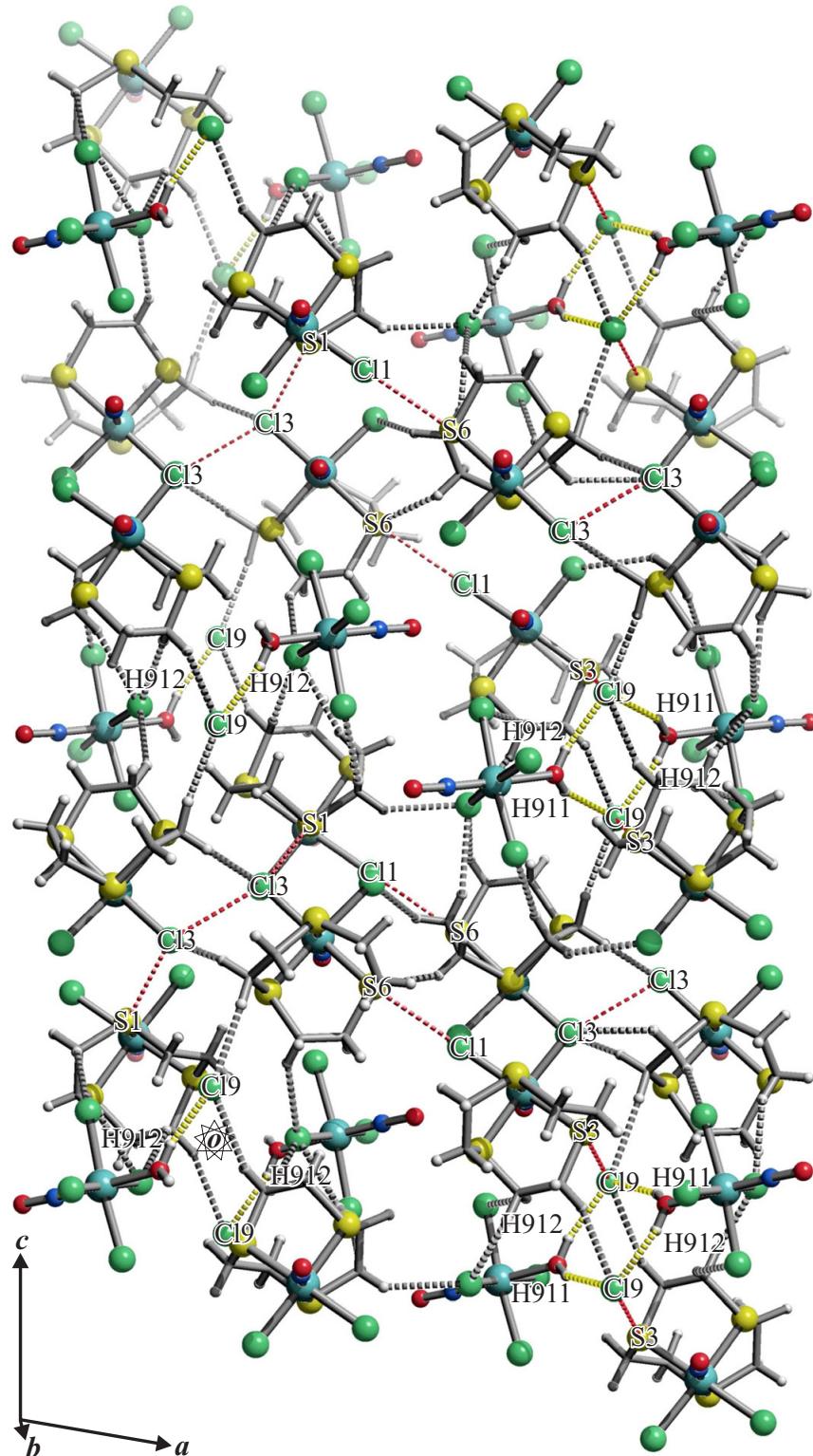


Abbildung 2.69: SCHAKAL-Darstellung der klassischen (dick gestrichelt, gelb) und nichtklassischen (dick gestrichelt, grau) Wasserstoffbrückenbindungen ($H \cdots A < \text{van-der-Waals-Abstand} - 0.1 \text{ \AA}$) und kurzen intermolekularen Nichtwasserstoffkontakte (dünn gestrichelt, rot; $V \cdots W < \text{van-der-Waals-Abstand} - 0.12 \text{ \AA}$) in **38** mit Blick ungefähr entlang [010] ($-0.25 < x < 0.75$, $0.0 < y < 1.0$, $-0.15 < z < 1.15$). Der Übersichtlichkeit halber sind nur die klassischen Wasserstoffbrückenbindungen und kurzen Nichtwasserstoffkontakte beschriftet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Chlor (grün, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Schwefel (gelb, groß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

2 Ergebnisse

Die Untersuchung der intermolekularen Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von **38** ergibt, dass neben klassischen ($\text{O}-\text{H}\cdots\text{A}$) und nichtklassischen ($\text{C}-\text{H}\cdots\text{A}$)^[81] Wasserstoffbrückenbindungen auch kurze Nichtwasserstoffkontakte ($\text{V}\cdots\text{W}$) vorhanden sind. In Tabelle 2.40 sind alle Wechselwirkungen mit den zugehörigen Symmetrieanweisungen aufgeführt.

In Abbildung 2.69 ist ein Ausschnitt der Kristallstruktur von **38** mit Blick ungefähr entlang der [010]-Richtung dargestellt. Der Übersichtlichkeit halber sind nur die klassischen Wasserstoffbrückenbindungen und kurzen Nichtwasserstoffkontakte beschriftet. Parallel zur bc -Ebene findet man Doppelschichten mit $[\cdots\text{ABABAB}\cdots]$ -Schichtfolge. Die Doppelschichten A und B besitzen prinzipiell den gleichen Aufbau und sind lediglich entlang [010] gegeneinander verschoben. Benachbarte Doppelschichten sind durch nichtklassische $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ - und $\text{C}-\text{H}\cdots\text{S}$ -Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verknüpft. Beide Doppelschichten bestehen aus zwei Einzelschichten, in denen entlang der [001]-Richtung abwechselnd ein Stapel $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$ -Anionen und zwei Stapel $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{ttcn})]^+$ -Kationen angeordnet sind. Die $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$ -Anionen sind dabei so orientiert, dass die Nitrosylgruppen nach außen und die *trans*-NO-Aqualiganden zur Doppelschichtmitte hin weisen. Zwischen den beiden Einzelschichten jeder Doppelschicht sind die Cl^- -Ionen in unmittelbarer Nachbarschaft zu den Aqualiganden eingelagert. Durch die Ausbildung achtgliedriger Wasserstoffbrückenbindungsringe – bestehend aus zwei Cl^- -Ionen und zwei H_2O -Liganden – werden die beiden Einzelschichten jeder Doppelschicht miteinander verknüpft. Das klassische Wasserstoffbrückenbindungssystem kann gemäß der Graphensatztheorie^[82, 83] mit dem Deskriptor $R_4^2(8)$ (binärer Graphensatz: O91–H912…Cl9…H911–O91–H912…Cl9…H911–O91) beschrieben werden. Nichtklassische $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Wasserstoffbrückenbindungen unterstützen den Zusammenhalt von $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{ttcn})]^+$, $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$ und Cl^- in und zwischen den Einzelschichten. In und zwischen den Einzelschichten sowie zwischen benachbarten Doppelschichten treten außerdem kurze Nichtwasserstoffkontakte in Form von $\text{S}\cdots\text{Cl}$ - und $\text{Cl}\cdots\text{Cl}$ -Wechselwirkungen auf.

In Tabelle 2.41 sind die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemischen Verschiebungen des freien Liganden 1,4,7-Trithiacyclonanonan sowie der Komplexe $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{ttcn})][\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]_{0.7}\text{Cl}_{0.3}$ und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{ttcn})]\text{Br}$ aufgeführt. Alle NMR-Spektren sind in d_7 -DMF aufgenommen. 1,4,7-Trithiacyclonanonan zeigt in freiem Zustand nur ein $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal. Nach der facialen

Tabelle 2.41: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) des freien Liganden 1,4,7-Trithiacyclonanonan sowie der Komplexe $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{ttcn})]\text{X}$ ($\text{X} = [\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]_{0.3}\text{Cl}_{0.7}$) und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{ttcn})]\text{Br}$. Der *coordination induced shift* (CIS) (in ppm) der Kohlenstoffatome wird gemäß $\delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{freier Ligand}}$ ($\Delta\delta$) berechnet (Nummerierung der Kohlenstoffatome: Abbildung 2.66).

		C1+6/2+5/3+4	C1+6/2+5/3+4	C1+6/2+5/3+4
1,4,7-Trithiacyclonanonan ^a	δ	35.01	35.01	35.01
$[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{ttcn})]\text{X}^b$	δ	40.66	40.50	39.85
	$\Delta\delta$	5.65	5.49	4.84
$[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{ttcn})]\text{Br}^c$	δ	41.74	41.27	40.56
	$\Delta\delta$	6.73	6.26	5.55

^a d_7 -DMF, 100.53 MHz, 24 °C; ^b d_7 -DMF, 100.53 MHz, 25 °C; ^c d_7 -DMF, 100.53 MHz, 24 °C.

2 Ergebnisse

Koordination an die $\{RuNO\}^6$ -Fragmente erhält man die C_s -symmetrischen Komplexkationen $[Ru(NO)Cl_2(ttcn)]^+$ und $[Ru(NO)Br_2(ttcn)]^+$, in denen die Kohlenstoffatome C1/6, C2/5 und C3/4 jeweils chemisch äquivalent sind und drei $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Signale ergeben. In beiden NMR-Spektren liegen die Signale so eng beieinander, dass die DFT-Berechnungen der isotropen magnetischen ^{13}C -Abschirmtensoren (*isotropic magnetic shielding tensors*) für $[Ru(NO)Cl_2(ttcn)]^+$ und $[Ru(NO)Br_2(ttcn)]^+$ nicht verlässlich sind. Da ohne aussagekräftige DFT-Rechnungen ein Startpunkt fehlt, an dem zweidimensionale NMR-Methoden ansetzen können, ist keine eindeutige Zuordnung der Signale möglich. Die CIS-Werte der Komplexe können dennoch bestimmt werden, da das $^{13}C\{^1H\}$ -NMR-Spektrum des freien Liganden nur ein Signal zeigt.

2.2 Zweikernige Nitrosylruthenium-Verbindungen

Von allen in dieser Arbeit dargestellten Nitrosylruthenium-Zweikernkomplexen enthalten nur $K_2[\{Ru(NO)Cl\}_2(\mu\text{-pzdc})_2]$ (**40**), $K_2[\{Ru(NO)Br\}_2(\mu\text{-pzdc})_2]$ (**41**) und $[\{Ru(NO)(H_2O)\}_2(\mu\text{-pzdc})_2] \cdot 4 H_2O$ (**42**) $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragmente mit terminalen Nitrosylgruppen (pzdc = Pyrazol-3,5-dicarboxylat). Dabei sind jeweils zwei $\{\text{RuNO}\}^6$ -Einheiten über zwei pzdc-Liganden miteinander verbunden ($\{\text{RuNO}\}^6\text{--}\{\text{RuNO}\}^6$). Alle anderen Zweikernverbindungen (**43–53**) enthalten ein $\text{Ru}(\mu\text{-NO})_2\text{Ru}$ -Strukturmotiv, in dem zwei $\{\text{RuNO}\}^7$ -Fragmente über eine Ru–Ru-Einfachbindung und die beiden μ -Nitrosylliganden verknüpft sind ($\{\text{RuNO}\}^7\text{--}\{\text{RuNO}\}^7$).

Die Literaturrecherche (Scifinder Sclar, Version 2006; CSD, Version 5.29, November 2007) ergibt, dass bislang nur fünf Komplexe mit $\text{Ru}(\mu\text{-NO})_2\text{Ru}$ -Motiv strukturell aufgeklärt sind: In den Verbindungen $[\{Ru(acac)_2\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ ^[60] (acac = Acetylacetonat) und $[\{RuCl(Cp^*)\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ ^[61] (Cp^* = Pentamethylcyclopentadienyl) liegen wie in **43–53** jeweils zwei $\{\text{RuNO}\}^7$ -Fragmente vor, die über eine Ru–Ru-Einfachbindung und die beiden $\mu\text{-NO}$ -Funktionen verbunden sind ($\{\text{RuNO}\}^7\text{--}\{\text{RuNO}\}^7$). Die (durchschnittlichen) Ru–Ru-, Ru–NO- und N–O-Abstände betragen 2.6143(9), 1.92 und 1.17 Å ($[\{Ru(acac)_2\}_2(\mu\text{-NO})_2]$) beziehungsweise 2.684(2), 1.95 und 1.21(1) Å ($[\{RuCl(Cp^*)\}_2(\mu\text{-NO})_2]$). Die (durchschnittlichen) Ru–N–O-, Ru–N–Ru- und N–Ru–N-Winkel liegen bei 137.0, 85.9 und 94.1° beziehungsweise 136.4, 87.1(9) und 92.8(4)°. In der Verbindung $[\{Ru(Cp^*)\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ ^[62] findet man zwei $\{\text{RuNO}\}^8$ -Fragmente, die über eine Ru=Ru-Doppelbindung und die beiden μ -Nitrosylliganden miteinander verknüpft sind ($\{\text{RuNO}\}^8\text{--}\{\text{RuNO}\}^8$). Die Ru=Ru-Bindung ist 2.538(7) Å lang, die Ru–NO- und N–O-Abstände betragen im Durchschnitt 1.92 und 1.23 Å. Die Ru–N–O-, Ru–N–Ru- und N–Ru–N-Durchschnittswinkel liegen bei 138.6, 82.7 und 97.3°. Bei den beiden übrigen Komplexen handelt es sich um $[\{Ru(bpy)_2\}_2(\mu\text{-NO})_2](ClO_4)_2$ ^[63] (bpy = 2,2'-Bipyridin) und $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-NO})_2]$.^[64] In $[\{Ru(bpy)_2\}_2(\mu\text{-NO})_2](ClO_4)_2$ sind zwei $\{\text{RuNO}\}^8$ -Fragmente über die beiden $\mu\text{-NO}$ -Liganden miteinander verbunden ($\{\text{RuNO}\}^8\text{--}\{\text{RuNO}\}^8$), in $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-NO})_2]$ zwei $\{\text{RuNO}\}^9$ -Fragmente ($\{\text{RuNO}\}^9\text{--}\{\text{RuNO}\}^9$). In keinem der beiden Komplexe ist innerhalb des $\text{Ru}(\mu\text{-NO})_2\text{Ru}$ -Strukturmotivs eine Ru–Ru-Bindung vorhanden. Die Ru···Ru-Abstände sind mit 3.08 ($[\{Ru(bpy)_2\}_2(\mu\text{-NO})_2](ClO_4)_2$) und 3.150(1) Å ($[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-NO})_2]$) relativ groß. Die Ru–NO- und N–O-Bindungen

Tabelle 2.42: Liste der bislang strukturell aufgeklärten Komplexe mit $\text{Ru}(\mu\text{-NO})_2\text{Ru}$ -Motiv. Angabe charakteristischer Bindungslängen (Å) und -winkel (°) sowie der $\nu(\text{NO})$ -Schwingungswellenzahlen ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$, m = medium, s = strong, vs = very strong).

	Ru···Ru	N–O	Ru–N	Ru–N–O	Ru–N–Ru	$\nu(\text{NO})$
$[\{Ru(acac)_2\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ ^[60]	2.6143(9)	1.17	1.92	137.0	85.9	1575 ^a
$[\{RuCl(Cp^*)\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ ^[61]	2.684(2)	1.21(1)	1.95	136.4	87.1(9)	1530 ^b
$[\{Ru(Cp^*)\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ ^[62]	2.538(7)	1.23	1.92	138.6	82.7	1455 ^b
$[\{Ru(bpy)_2\}_2(\mu\text{-NO})_2](ClO_4)_2$ ^[63]	3.08	1.24	1.96	128.1	103.9	1363 ^a
$[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-NO})_2]$ ^[64]	3.150(1)	1.22	2.03	129.0	101.9	1500 ^c

^a keine genauen Angaben zum Aufnahmemodus; ^b in KBr, vs, RT; ^c in KBr, s, RT; zweites $\nu(\text{NO})$ -Signal bei 1517 cm⁻¹ (m).

2 Ergebnisse

betrugen im Durchschnitt 1.96 und 1.24 Å ($\{\{Ru(bpy)_2\}_2(\mu\text{-NO})_2\}(ClO_4)_2$) beziehungsweise 2.03 und 1.22 Å ($[Ru_3(CO)_{10}(\mu\text{-NO})_2]$), während die Ru–N–O-, Ru–N–Ru- und N–Ru–N-Durchschnittswinkel bei 128.1, 103.9 und 76.2° respektive 129.0, 101.9 und 73.6° liegen.

In Tabelle 2.42 sind die fünf strukturell aufgeklärten $Ru(\mu\text{-NO})_2Ru$ -Komplexe zusammen mit den charakteristischen Bindungslängen und -winkeln der $Ru(\mu\text{-NO})_2Ru$ -Einheiten aufgeführt. Die $\nu(NO)$ -Schwingungswellenzahlen sind ebenfalls angegeben. Betrachtet man die gewinkelten Nitrosylgruppen als NO^- -Liganden (spektroskopische Oxidationsstufe), dann lassen sich den $Ru(\mu\text{-NO})_2Ru$ -Rutheniumatomen der fünf Komplexe die Oxidationsstufen +3 ($\{\{Ru(acac)_2\}_2(\mu\text{-NO})_2\}$, $\{\{RuCl(Cp^*)\}_2(\mu\text{-NO})_2\}$), +2 ($\{\{Ru(Cp^*)\}_2(\mu\text{-NO})_2\}$, $\{\{Ru(bpy)_2\}_2(\mu\text{-NO})_2\}(ClO_4)_2$) und +1 ($[Ru_3(CO)_{10}(\mu\text{-NO})_2]$) zuordnen.

2.2.1 $\{RuNO\}^6-\{RuNO\}^6$ -Komplexe mit Pyrazol-3,5-dicarbonsäure

Ausgehend von den Dikaliumpentahalogenidonitrosylruthenaten $K_2[Ru(NO)Cl_5]$ und $K_2[Ru(NO)Br_5]$ können durch Umsetzung mit Pyrazol-3,5-dicarbonsäure (pzdcH₃) die $\{RuNO\}^6-\{RuNO\}^6$ -Komplexe $K_2[\{Ru(NO)Cl\}_2(\mu\text{-pzdc})_2]$ (**40**), $K_2[\{Ru(NO)Br\}_2(\mu\text{-pzdc})_2]$ (**41**) und $[\{Ru(NO)(H_2O)\}_2(\mu\text{-pzdc})_2] \cdot 4 H_2O$ (**42**) synthetisiert werden (Abbildung 2.70).

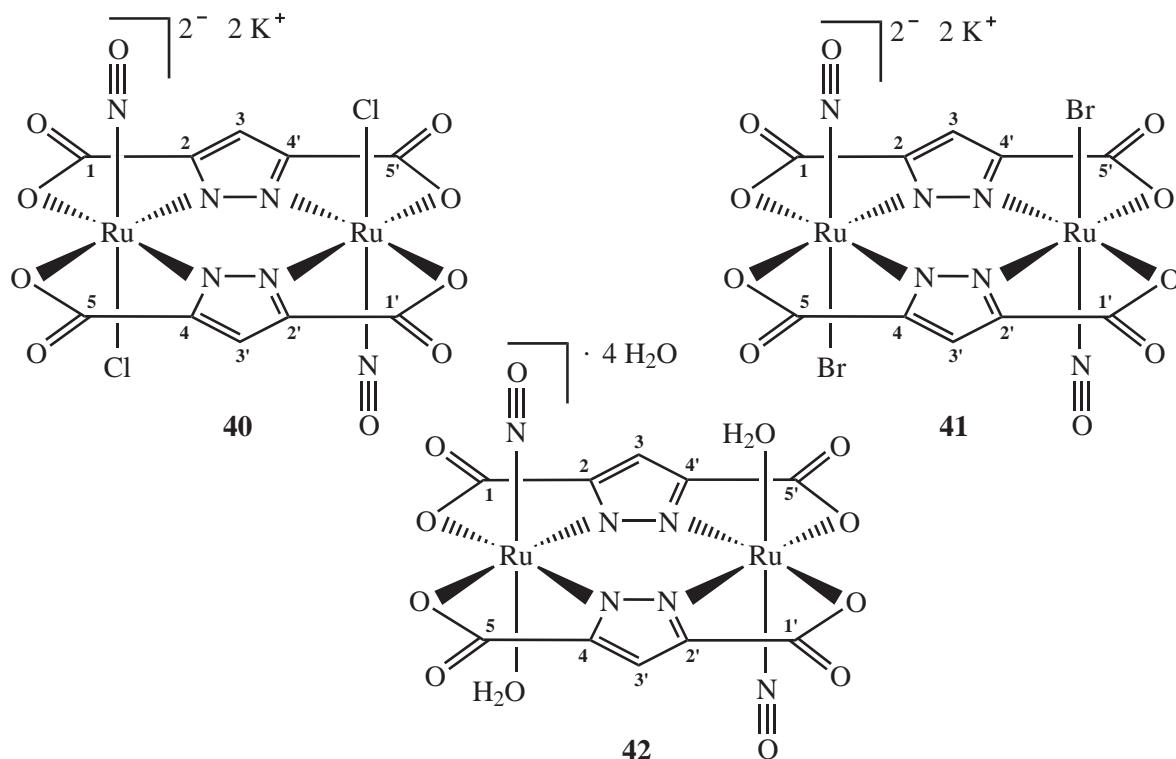


Abbildung 2.70: Strukturformeln von $K_2[\{Ru(NO)Cl\}_2(\mu\text{-pzdc})_2]$ (**40**), $K_2[\{Ru(NO)Br\}_2(\mu\text{-pzdc})_2]$ (**41**) und $[\{Ru(NO)(H_2O)\}_2(\mu\text{-pzdc})_2] \cdot 4 H_2O$ (**42**). Die Ziffern geben die verwendete Nummerierung der Kohlenstoffatome des Liganden an.

Zur Darstellung von $K_2[\{Ru(NO)Cl\}_2(\mu\text{-pzdc})_2]$ (**40**) und $K_2[\{Ru(NO)Br\}_2(\mu\text{-pzdc})_2]$ (**41**) werden äquimolare Mengen Dikaliumpentahalogenidonitrosylruthenat und Pyrazol-3,5-dicarbonsäure in einer Ethanol/Wasser-Mischung suspendiert ($pH = 8$) und eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Lösemittels wird das jeweilige Rohprodukt mit Methanol und Wasser aufgenommen und 24 Stunden bei Raumtemperatur oder $4^\circ C$ gelagert. Der ausgefallene Feststoff wird isoliert und im Vakuum getrocknet. Sowohl **40** als auch **41** fallen in Form eines gelb-orangefarbenen Pulvers an. Orangefarbene Einkristalle von $[\{Ru(NO)(H_2O)\}_2(\mu\text{-pzdc})_2] \cdot 4 H_2O$ (**42**) bilden sich innerhalb von zwei Wochen aus einer gesättigten Lösung von **40** in Wasser/Methanol (4/1) durch langsames Verdunsten des Lösemittels bei Raumtemperatur (Abbildung 2.71).

Die Strukturlösung von **42** gelingt in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Komplexmolekül $[\{Ru(NO)(H_2O)\}_2(\mu\text{-pzdc})_2]$, die andere Hälfte wird durch das Inversionszentrum der Elementarzelle symmetrieerzeugt. Zudem liegen in jeder asymmetrischen Einheit zwei Kristallwassermoleküle vor, deren Wasserstoffatome in Differenzfouriersynthesen lokalisiert werden. Die O–H- und H···H-Abstände der Kristallwassermoleküle und H_2O -Liganden werden auf $0.83(1)$ Å beziehungsweise das 1.57fache dieses Wertes verfeinert. Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasser-

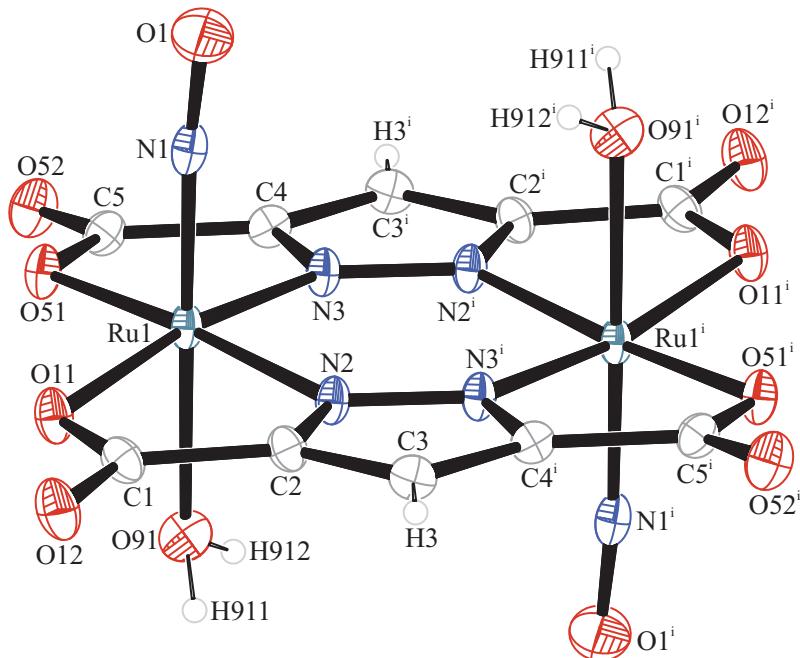


Abbildung 2.71: ORTEP-Darstellung des Komplexmoleküls $[\{Ru(NO)(H_2O)\}_2(\mu\text{-pzdc})_2]$ in Kristallen von **42**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit enthält nur das halbe Komplexmolekül. Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–O11 2.103(2), Ru1–O51 2.096(2), Ru1–O91 2.033(2), Ru1–N1 1.744(3), Ru1–N2 1.991(3), Ru1–N3 1.984(2), N1–O1 1.140(4); O11–Ru1–O51 106.84(9), O11–Ru1–O91 85.40(8), O11–Ru1–N1 93.94(10), O11–Ru1–N2 75.98(9), O11–Ru1–N3 171.74(8), O51–Ru1–O91 86.22(9), O51–Ru1–N1 95.15(10), O51–Ru1–N2 172.43(9), O51–Ru1–N3 76.45(9), O91–Ru1–N1 178.60(12), O91–Ru1–N2 87.02(10), O91–Ru1–N3 87.29(8), N1–Ru1–N2 91.63(11), N1–Ru1–N3 93.29(10), N2–Ru1–N3 99.83(10), Ru1–N1–O1 174.5(3). Torsionswinkel (°): O11–C1–C2–N2 –2.6(4); N3–C4–C5–O51 4.4(4); Ru1–N2–N3ⁱ–Ru1ⁱ –9.4(3). Faltungsparameter:^[76–79] Ru1–O11–C1–C2–N2: $Q_2 = 0.094(2)$ Å, $\phi_2 = 166.8(19)^\circ$ (N^2T_{Ru1}); Ru1–N2–N3ⁱ–Ru1ⁱ–N2ⁱ–N3: $Q = 0.078(2)$ Å (zentrosymmetrischer Stuhl, $Ru1^i C_{Ru1}$). Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 –x, –y, –z.

2 Ergebnisse

stoffatome werden berechnet. Die Verfeinerung der Temperaturfaktoren aller Wasserstoffatome erfolgt auf ein gemeinsames U_{iso} . Symmetrieerzeugte Atome sind in Abbildung 2.70 mit Apostroph gekennzeichnet.

Der Neutralkomplex $\left[\{\text{Ru}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-pzdc})_2\right]$ besteht aus zwei $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragmenten, die über zwei pzdc-Einheiten verbrückt sind. Die pzdc-Liganden werden aus der Pyrazol-3,5-dicarbonsäure (pzdcH_3) durch dreifache Deprotonierung erzeugt und koordinieren jeweils über die beiden Stickstoffatome des Pyrazolrings sowie die beiden Carboxylatgruppen an die Rutheniumzentren. Beide Zentralmetalle sind verzerrt oktaedrisch koordiniert, wobei die axialen Positionen von den Nitrosylfunktionen (NO) und den *trans*-NO-Sauerstoffatomen der Aqualiganden (O_{ax}) eingenommen werden. Die äquatorialen Positionen beider Rutheniumzentren sind durch zwei *cis*-Sauerstoff- (O_{eq}) und zwei *cis*-Stickstoffatome (N_{eq}) festgelegt. Alle Atome der pzdc-Liganden liegen näherungsweise in der Ebene, die durch die äquatorialen Positionen aufgespannt wird. Der zweikernige Komplex besitzt C_{2h} -Symmetrie. Die $\text{O}_{\text{ax}}\text{-Ru-NO-}$ und Ru-N-O -Winkel der Oktaederachsen sind mit $178.60(12)$ und $174.5(3)^\circ$ näherungsweise linear. Alle Ligandatome der äquatorialen Positionen (L_{eq}) nehmen $\text{L}_{\text{eq}}\text{-Ru-NO-Winkel} > 90^\circ$ ein ($91.63(11)\text{--}95.15(10)^\circ$) und sind damit von der Nitrosylgruppe weggeneigt. Durch die verbrückende Koordination der pzdc-Liganden werden insgesamt vier Chelatfünfringe und ein Sechsring ausgebildet. Die dabei entstehenden O11-C1-C2-N2-, N3-C4-C5-O51- und Ru1-N2-N3ⁱ-Ru1ⁱ-Torsionswinkel sind mit $-2.6(4)$, $4.4(4)$ und $-9.4(3)^\circ$ relativ klein.

Die Ru-NO- und N-O-Bindungslängen von **42** liegen mit $1.744(3)$ und $1.140(4)$ Å in einem für $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe üblichen Bereich. Die CSD-Suche (Version 5.29, November 2007) nach weiteren Rutheniumverbindungen mit koordinierten pzdc-Liganden ergibt die zweikernigen Komplexe $\left[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2(\mu\text{-pzdc})\text{ClO}_4\right]$ und $\left[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}(\mu\text{-pzdc})\{\text{Os}(\text{bpy})_2\}\text{ClO}_4\right]$,^[124] in denen die Zentralmetalle jeweils in der Oxidationsstufe +2 vorliegen. Der Ru-N_{pzdc}-Abstand liegt bei (durchschnittlich) 2.11 ($\left[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2(\mu\text{-pzdc})\text{ClO}_4\right]$) und $2.106(9)$ Å ($\left[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}(\mu\text{-pzdc})\{\text{Os}(\text{bpy})_2\}\text{ClO}_4\right]$), während die Ru-O_{pzdc}-Bindung 2.10 beziehungsweise $2.092(10)$ Å lang ist. Vergleicht man diese Werte mit den Ru-N_{eq}- (1.99 Å) und Ru-O_{eq}-Durchschnittsabständen (2.10 Å) in **42**, so sieht man, dass die Ru-O-Bindungslängen gut übereinstimmen, während die Ru-N-Abstände in den einfach verbrückten Komplexen $\left[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2(\mu\text{-pzdc})\text{ClO}_4\right]$ und $\left[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}(\mu\text{-pzdc})\{\text{Os}(\text{bpy})_2\}\text{ClO}_4\right]$ deutlich größer sind als in der zweifach verbrückten $\left[\{\text{Ru}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-pzdc})_2\right]$ -Verbindung.

Die Untersuchung der intermolekularen Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von **42** ergibt, dass neben klassischen (O-H···A) und nichtklassischen (C-H···A)^[81] Wasserstoffbrückenbindungen auch kurze Nichtwasserstoffkontakte (V···W) vorhanden sind. Signifikante $\pi\text{-}\pi$ - oder C-H··· π -Kontakte treten nicht auf. In Tabelle 2.43 sind alle Wechselwirkungen mit den zugehörigen Symmetrieanweisungen aufgeführt.

In Abbildung 2.72 ist ein Ausschnitt der Kristallstruktur von **42** mit Blick ungefähr entlang der [100]-Richtung dargestellt. Man sieht, dass parallel zur ab-Ebene Schichten von $\left[\{\text{Ru}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-pzdc})_2\right]$ -Komplexmolekülen verlaufen ([···AAA···]-Schichtfolge). Zwischen den einzelnen Schichten sind Kristallwassermoleküle eingelagert, die zusammen mit den H₂O-Liganden ein komplexes Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk aufspannen, das für den Zusammenhalt in und zwischen den Schichten sorgt. Jeder O-H-Donor wechselwirkt mit genau einem Akzeptor. Die Verknüpfung zwi-

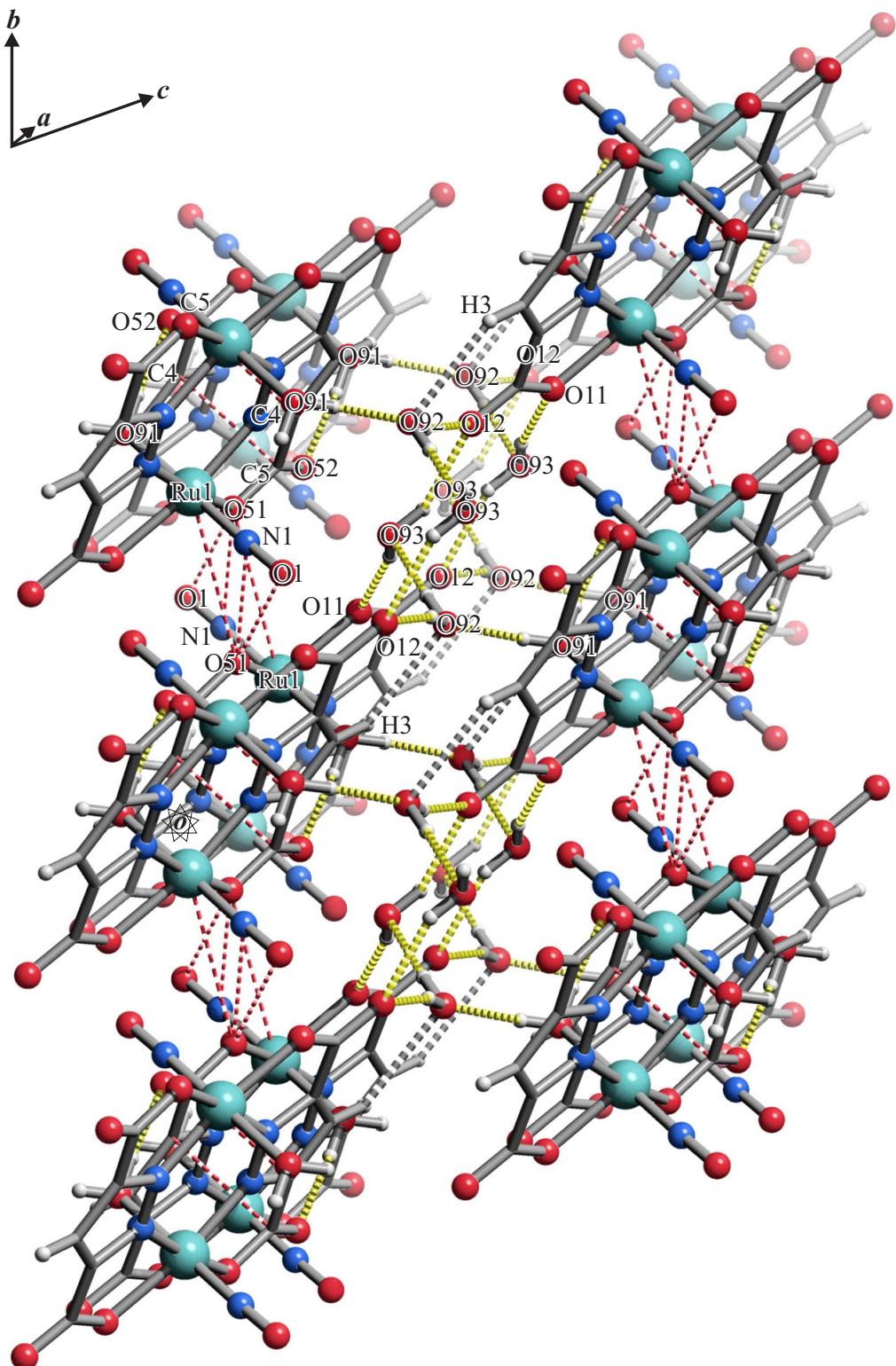


Abbildung 2.72: SCHAKAL-Darstellung der klassischen (dick gestrichelt, gelb) und nichtklassischen (dick gestrichelt, grau) Wasserstoffbrückenbindungen sowie der kurzen intermolekularen Nichtwasserstoffkontakte (dünn gestrichelt, rot) in **42** mit Blick ungefähr entlang [100] ($0.0 < x < 2.0$, $-1.2 < y < 1.2$, $-0.2 < z < 1.2$). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 \AA unterschreitet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

2 Ergebnisse

Tabelle 2.43: Abstände (Å) und Winkel (°) der klassischen (O–H···A) und nichtklassischen (C–H···A) Wasserstoffbrückenbindungen in **42** (D: Donor, A: Akzeptor). Abstände (Å) der kurzen Nichtwasserstoffkontakte (V: Kontaktatom 1, W: Kontaktatom 2). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 Å unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage. Lösemittelmoleküle: H₂(921/922)O(92), H₂(931/932)O(93).

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
O91	H911	O92 ⁱ	2.490(3)	0.83(3)	1.66(3)	176(5)
O91	H912	O52 ⁱⁱ	2.630(3)	0.83(4)	1.81(4)	172(5)
O92	H921	O12	2.778(4)	0.84(3)	1.96(3)	165(4)
O92	H922	O93 ⁱⁱⁱ	2.696(4)	0.84(4)	1.86(4)	173(4)
O93	H931	O12	2.809(3)	0.83(3)	2.07(3)	148(4)
O93	H932	O11 ^{iv}	2.780(4)	0.83(4)	1.98(4)	162(3)
C3	H3	O92	3.296(4)	0.95	2.58	133
V	W	V···W		V	W	V···W
Ru1	O51 ^v	3.589(2)		N1	O51 ^v	2.813(3)
O1	O51 ^v	2.916(3)		C4	C5 ⁱⁱ	3.272(4)

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

schen den Schichten wird durch C3–H3···O92-Kontakte unterstützt. Innerhalb der Schichten sind Stapel von [{Ru(NO)(H₂O)}₂(μ-pzdc)₂]-Einheiten aneinandergereiht. In jedem Stapel treten kurze Nichtwasserstoffkontakte zwischen quartären Kohlenstoffatomen der Pyrazolringe und Carboxylat-Kohlenstoffatomen benachbarter Rutheniumdimere auf. Zwischen den einzelnen Stapeln kommt es ebenfalls zur Ausbildung kurzer Nichtwasserstoffkontakte, da jedes {RuNO}⁶-Fragment einem Carboxylat-Sauerstoffatom aus einem der beiden Nachbarstapel nahe kommt.

In Tabelle 2.44 sind die ¹³C{¹H}-NMR-chemischen Verschiebungen der freien Pyrazol-3,5-dicarbonsäure sowie der Komplexe K₂[{Ru(NO)Cl}₂(μ-pzdc)₂], K₂[{Ru(NO)Br}₂(μ-pzdc)₂] und [{Ru(NO)(H₂O)}₂(μ-pzdc)₂] aufgeführt. Alle NMR-Spektren sind in d₆-DMSO aufgenommen. Anzeichen von Solvolyse werden nicht beobachtet. Pyrazol-3,5-dicarbonsäure ergibt drei ¹³C{¹H}-NMR-Signale, da das N–H-Proton selbst in trockenem d₆-DMSO einem schnellen Austauschprozess mit der benachbarten Stickstofffunktion unterworfen ist, so dass näherungsweise C_{2v}-Symmetrie vorliegt. Die Koordination der pzdcH₃-Einheiten an die {RuNO}⁶-Fragmente erfolgt unter dreifacher Deprotonierung und resultiert in C_{2h}-symmetrischen Komplexen, in denen die Kohlenstoffatome C1/1'/5/5', C2/2'/4/4' und C3/3' jeweils chemisch äquivalent sind. Alle ¹³C{¹H}-NMR-Produktspektren zeigen drei Signale, deren eindeutige Zuordnung mit eindimensionalen NMR-Methoden möglich ist.

Man erkennt, dass die Carboxylat-Kohlenstoffatome C1/1'/5/5' und die quartären Pyrazol-Kohlenstoffatome C2/2'/4/4' in Bezug auf die entsprechenden Signale des pzdcH₃-Liganden ähnlich große Tieffeldverschiebungen erfahren. Die CIS-Werte von C1/1'/5/5' nehmen jedoch in der Reihe K₂[{Ru(NO)Cl}₂(μ-pzdc)₂] > K₂[{Ru(NO)Br}₂(μ-pzdc)₂] > [{Ru(NO)(H₂O)}₂(μ-pzdc)₂] ab, während Δδ von C2/2'/4/4' in der gleichen Reihe zunimmt. Die tertiären Kohlenstoffatome C3/3' sind in

2 Ergebnisse

Tabelle 2.44: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) des freien Liganden Pyrazol-3,5-dicarbonsäure sowie der Komplexe $\text{K}_2[\{\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}\}_2(\mu\text{-pzdc})_2]$, $\text{K}_2[\{\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}\}_2(\mu\text{-pzdc})_2]$ und $[\{\text{Ru}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-pzdc})_2]$. Der *coordination induced shift* (CIS) (in ppm) der Kohlenstoffatome wird gemäß $\delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{freier Ligand}}$ berechnet (Nummerierung der Kohlenstoffatome: Abbildung 2.70).

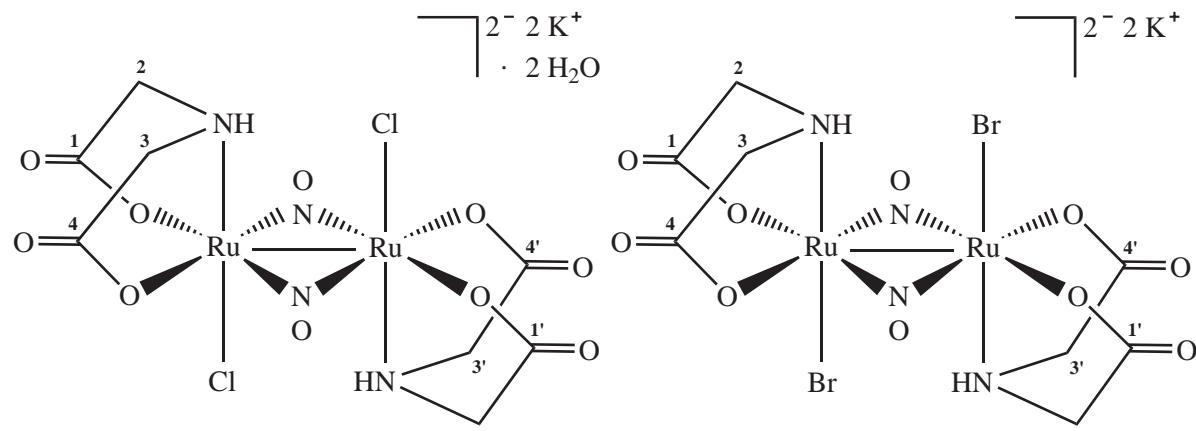
		C1/1'/5/5'	C2/2'/4/4'	C3/3'
Pyrazol-3,5-dicarbonsäure ^a	δ	161.51	140.88	110.80
$\text{K}_2[\{\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}\}_2(\mu\text{-pzdc})_2]^b$	δ	167.66	146.44	104.79
	$\Delta\delta$	6.15	5.56	-6.01
$\text{K}_2[\{\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}\}_2(\mu\text{-pzdc})_2]^c$	δ	167.65	146.76	104.97
	$\Delta\delta$	6.14	5.88	-5.83
$[\{\text{Ru}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-pzdc})_2]^d$	δ	167.44	147.24	105.68
	$\Delta\delta$	5.93	6.36	-5.12

^a d₆-DMSO, 100.53 MHz, 24 °C; ^b d₆-DMSO, 100.53 MHz, 25 °C; ^c d₆-DMSO, 100.53 MHz, 24 °C; ^d d₆-DMSO, 100.53 MHz, 23 °C.

allen drei Komplexen gegenüber den entsprechenden $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signalen der freien Pyrazol-3,5-dicarbonsäure hochfeldverschoben.

2.2.2 $\{\text{RuNO}\}^7\text{-}\{\text{RuNO}\}^7$ -Komplexe mit Iminodiessigsäure

Setzt man die $\{\text{RuNO}\}^6$ -Verbindungen $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ und $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_5]$ in reduzierendem Milieu mit Iminodiessigsäure (idaH₂) um, so bilden sich die $\{\text{RuNO}\}^7\text{-}\{\text{RuNO}\}^7$ -Komplexe $\text{K}_2[\{\text{RuCl(ida)}\}_2(\mu\text{-NO})_2] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**43**) und $\text{K}_2[\{\text{RuBr(ida)}\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ (**44**) (Abbildung 2.73).



43

44

Abbildung 2.73: Strukturformeln von $\text{K}_2[\{\text{RuCl(ida)}\}_2(\mu\text{-NO})_2] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**43**) und $\text{K}_2[\{\text{RuBr(ida)}\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ (**44**). Die Ziffern geben die verwendete Nummerierung der Kohlenstoffatome des Liganden an.

Dazu suspendiert man äquimolare Mengen Dikaliumpentahalogenidonitrosylruthenat und Iminodisessigsäure in einer Ethanol/Wasser-Mischung ($\text{pH} = 8$) und erhitzt 1–2 Stunden unter Rückfluss. Der dabei ausfallende Feststoff wird isoliert und im Vakuum getrocknet. Geht man von $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ aus, so erhält man ein olivgrünes Pulver, das sich gut in Wasser löst. Kristalle von **43** (Abbildung 2.74) bilden sich innerhalb eines Monats durch Eindiffundieren von Aceton in eine konzentrierte wässrige Lösung des Pulvers. Setzt man $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_5]$ als Edukt ein, dann fällt **44** in Form eines grau-grünen, amorphen Feststoffs an.

43 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Die asymmetrische Einheit enthält eine halbe Komplexeinheit $\text{K}_2[\{\text{RuCl(ida)}\}_2(\mu\text{-NO})_2]$, die andere Hälfte wird symmetrieerzeugt. Zudem liegt in jeder asymmetrischen Einheit ein H_2O -Molekül, dessen Wasserstoffatome in Differenzfouriersynthesen lokalisiert werden. Die O–H- und H···H-Abstände werden dabei auf $0.74(1)$ Å beziehungsweise das 1.57fache dieses Wertes verfeinert. Die Lagen der an Kohlenstoff und Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome werden berechnet. Die Verfeinerung der Temperaturfaktoren aller Wasserstoffatome erfolgt auf ein gemeinsames U_{iso} . In der Elementarzelle von **43** sind insgesamt zwei $\text{K}_2[\{\text{RuCl(ida)}\}_2(\mu\text{-NO})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ -Einheiten vorhanden. Symmetrieerzeugte Atome sind in Abbildung 2.73 mit Apostroph gekennzeichnet.

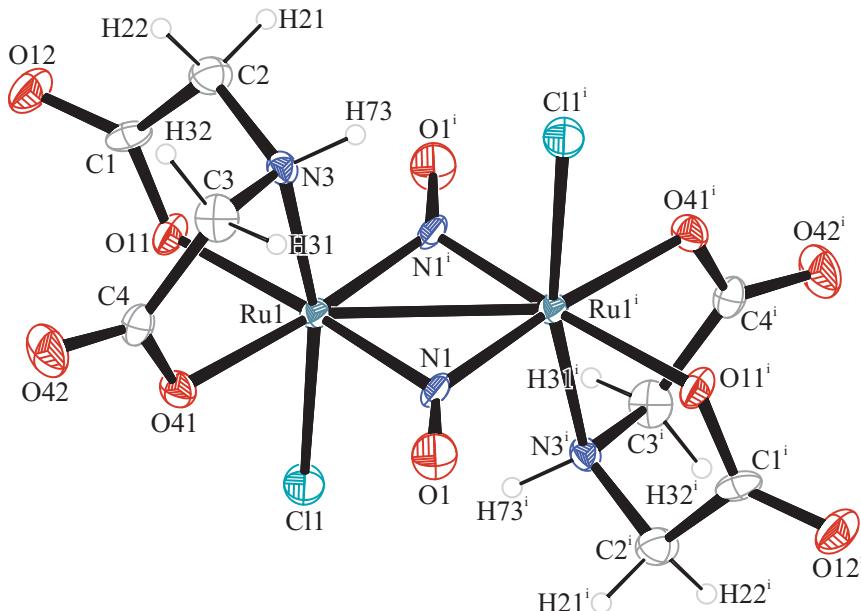


Abbildung 2.74: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\{\text{RuCl(ida)}\}_2(\mu\text{-NO})_2]^{2-}$ in Kristallen von **43**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit enthält nur das halbe Komplexanion. Abstände (Å) und Winkel (°): $\text{Ru1}-\text{Cl1}$ 2.3893(11), $\text{Ru1}-\text{O11}$ 2.078(3), $\text{Ru1}-\text{O41}$ 2.049(3), $\text{Ru1}-\text{N1}$ 1.936(3), $\text{Ru1}-\text{N3}$ 2.103(3), $\text{Ru1}-\text{Ru1}^i$ 2.6210(5), $\text{Ru1}-\text{N1}^i$ 1.920(3), $\text{N1}-\text{O1}$ 1.193(4); $\text{Cl1}-\text{Ru1}-\text{O11}$ 89.90(8), $\text{Cl1}-\text{Ru1}-\text{O41}$ 88.18(8), $\text{Cl1}-\text{Ru1}-\text{N1}$ 92.56(9), $\text{Cl1}-\text{Ru1}-\text{N3}$ 167.01(10), $\text{Cl1}-\text{Ru1}-\text{Ru1}^i$ 94.06(3), $\text{Cl1}-\text{Ru1}-\text{N1}^i$ 92.95(10), $\text{O11}-\text{Ru1}-\text{O41}$ 81.94(10), $\text{O11}-\text{Ru1}-\text{N1}$ 172.61(13), $\text{O11}-\text{Ru1}-\text{N3}$ 81.10(12), $\text{O11}-\text{Ru1}-\text{Ru1}^i$ 139.82(7), $\text{O11}-\text{Ru1}-\text{N1}^i$ 92.46(12), $\text{O41}-\text{Ru1}-\text{N1}$ 91.17(12), $\text{O41}-\text{Ru1}-\text{N3}$ 81.32(12), $\text{O41}-\text{Ru1}-\text{Ru1}^i$ 138.08(7), $\text{O41}-\text{Ru1}-\text{N1}^i$ 174.29(12), $\text{N1}-\text{Ru1}-\text{N3}$ 95.27(13), $\text{N1}-\text{Ru1}-\text{Ru1}^i$ 46.93(10), $\text{N1}-\text{Ru1}-\text{N1}^i$ 94.37(14), $\text{N3}-\text{Ru1}-\text{Ru1}^i$ 98.87(10), $\text{N3}-\text{Ru1}-\text{N1}^i$ 96.76(13), $\text{Ru1}^i-\text{Ru1}-\text{N1}^i$ 47.44(10), $\text{Ru1}-\text{N1}-\text{Ru1}^i$ 85.63(12), $\text{Ru1}-\text{N1}-\text{O1}$ 135.7(3), $\text{O1}-\text{N1}-\text{Ru1}^i$ 138.6(3). Torsionswinkel (°): $\text{O11}-\text{C1}-\text{C2}-\text{N3}$ –33.4(5); $\text{N3}-\text{C3}-\text{C4}-\text{O41}$ 30.8(5). Faltungsparameter:^[76, 77] $\text{Ru1}-\text{O11}-\text{C1}-\text{C2}-\text{N3}$: $Q_2 = 0.307(4)$ Å, $\phi_2 = 122.4(6)^\circ$ (${}^{\text{N}3}\text{T}_{\text{C}2}$); $\text{Ru1}-\text{N3}-\text{C3}-\text{C4}-\text{O41}$: $Q_2 = 0.302(4)$ Å, $\phi_2 = 233.5(6)^\circ$ (${}^{\text{N}3}\text{T}_{\text{C}3}$). Symmetrieschlüssel: $^i -x, 1-y, -z$.

2 Ergebnisse

Iminodiessigsäure (idaH₂) koordiniert im zweifach deprotonierten Zustand (ida) als dreizähniger Ligand facial an je ein {RuNO}⁷-Fragment des Ru(μ-NO)₂Ru-Motivs von **43**. Die Rutheniumzentren sind über die beiden μ-Nitrosylliganden verbrückt und gehen eine Ru–Ru-Einfachbindung ein, so dass die 18-Valenzelektronen-Regel erfüllt ist. Es resultiert ein zweikerniger Rutheniumkomplex, der C_{2h}-Symmetrie besitzt. Die Rutheniumzentren sind verzerrt oktaedrisch koordiniert, wobei die axialen Positionen von Cl[−]-Ionen (Cl_{ax}) und *trans*-Cl-Stickstoffatomen des ida-Liganden (N_{ax}) eingenommen werden. Mit einem Cl_{ax}–Ru–N_{ax}-Winkel von 167.01(10)[°] weicht die Oktaederachse allerdings deutlich von der Linearität ab. Die äquatorialen Positionen um die Zentralmetalle sind mit zwei *cis*-Carboxylat-Sauerstoffatomen des ida-Liganden (O_{äq}) und zwei *cis*-Stickstoffatomen der verbrückenden NO-Funktionen (N_{äq}) belegt. Der O_{äq}–Ru–O_{äq}-Winkel weicht mit 81.94(10)[°] merklich von der Rechtwinkligkeit ab. Bei der Koordination von ida an die Rutheniumzentren werden insgesamt vier Chelatfünfringe ausgebildet.

Die Ru(μ-NO)₂Ru-Einheit in **43** ist annähernd planar, da die einzelnen Atome maximal Abweichungen von ±0.007(3) Å von der mittleren Ebene zeigen. Innerhalb des Ru(μ-NO)₂Ru-Strukturmotivs findet man (durchschnittlich) Ru–N–O-, Ru–N–Ru- und N–Ru–N-Winkel von 137.2, 85.63(12) und 94.37(14)[°]. Die Ru–NO- und N–O-Abstände betragen (im Durchschnitt) 1.93 und 1.193(4) Å. Die Ru–NO-Bindung ist damit deutlich länger als der Ru–NO-Abstand in {RuNO}⁶-Komplexen, aber kürzer als normale Ru–N-Einfachbindungen. Die N–O-Bindung ist ebenfalls länger als der N–O-Abstand in {RuNO}⁶-Komplexen (K[Ru(NO)Cl₂(mida)]: Ru–NO 1.740(2), N–O 1.138(3), Ru–N_{mida} 2.0944(14) Å; K[Ru(NO)Cl₂(heida)]: Ru–NO 1.7431(17), N–O 1.138(2), Ru–N_{heida} 2.1204(15) Å; K[Ru(NO)Cl₂(bzida)]: Ru–NO 1.734(5), N–O 1.146(7), Ru–N_{bzida} 2.108(4) Å.)

Mit 2.6210(5) Å lässt sich der Ru–Ru-Abstand in **43** zwischen den Werten von [{Ru(acac)₂}₂(μ-NO)₂]^[60] (2.6143(9) Å) und [{RuCl(Cp^{*})}₂(μ-NO)₂]^[61] (2.684(2) Å) einordnen. Bei letzteren handelt es sich um die bislang einzigen literaturbekannten und strukturell aufgeklärten {RuNO}⁷–{RuNO}⁷-Komplexe mit Ru(μ-NO)₂Ru-Motiv (Scifinder Scolar, Version 2006; CSD, Version 5.29, November 2007). In allen drei Komplexen sind zwei {RuNO}⁷-Fragmente über eine Ru–Ru-Einfachbindung und zwei μ-NO-Funktionen miteinander verbunden ({RuNO}⁷–{RuNO}⁷). Die Ru–NO- und N–O-Abstände der beiden Literaturkomplexe betragen im Durchschnitt 1.92 und 1.17 Å ([{Ru(acac)₂}₂(μ-NO)₂]) beziehungsweise 1.95 und 1.21(1) Å ([{RuCl(Cp^{*})}₂(μ-NO)₂]). Die (durchschnittlichen) Ru–N–O-, Ru–N–Ru- und N–Ru–N-Winkel liegen bei 137.0, 85.9 und 94.1[°] respektive 136.4, 87.1(9) und 92.8(4)[°]. Damit besitzen die in **43**, [{Ru(acac)₂}₂(μ-NO)₂] und [{RuCl(Cp^{*})}₂(μ-NO)₂] auftretenden Ru(μ-NO)₂Ru-Bindungen und -Winkel ähnliche Größenordnungen.

Die kurzen Nichtwasserstoffkontakte (V···W) der Kalium-Koordinationssphäre sowie die klassischen (N–H···A, O–H···A) und nichtklassischen (C–H···A)^[81] Wasserstoffbrückenbindungen in **43** sind mit den zugehörigen Symmetrieanweisungen in Tabelle 2.45 aufgeführt.

In Abbildung 2.75 ist ein Ausschnitt der Kristallstruktur von **43** mit Blick ungefähr entlang der [010]-Richtung dargestellt. Eingezeichnet sind die klassischen (gestrichelt, gelb) und nichtklassischen (gestrichelt, grau) Wasserstoffbrückenbindungen. Man erkennt, dass parallel zur bc-Ebene Schichten mit [···AAA···]-Schichtfolge verlaufen, die aus [{RuCl(ida)}₂(μ-NO)₂]^{2−}-Anionen aufgebaut sind. Zwischen den Schichten sind die Kristallwassermoleküle und K⁺-Ionen eingelagert. Die Verknüpfung der Schichten erfolgt über die Kalium-Koordinationssphären. Kaliumkontakte tragen auch zum Zusammen-

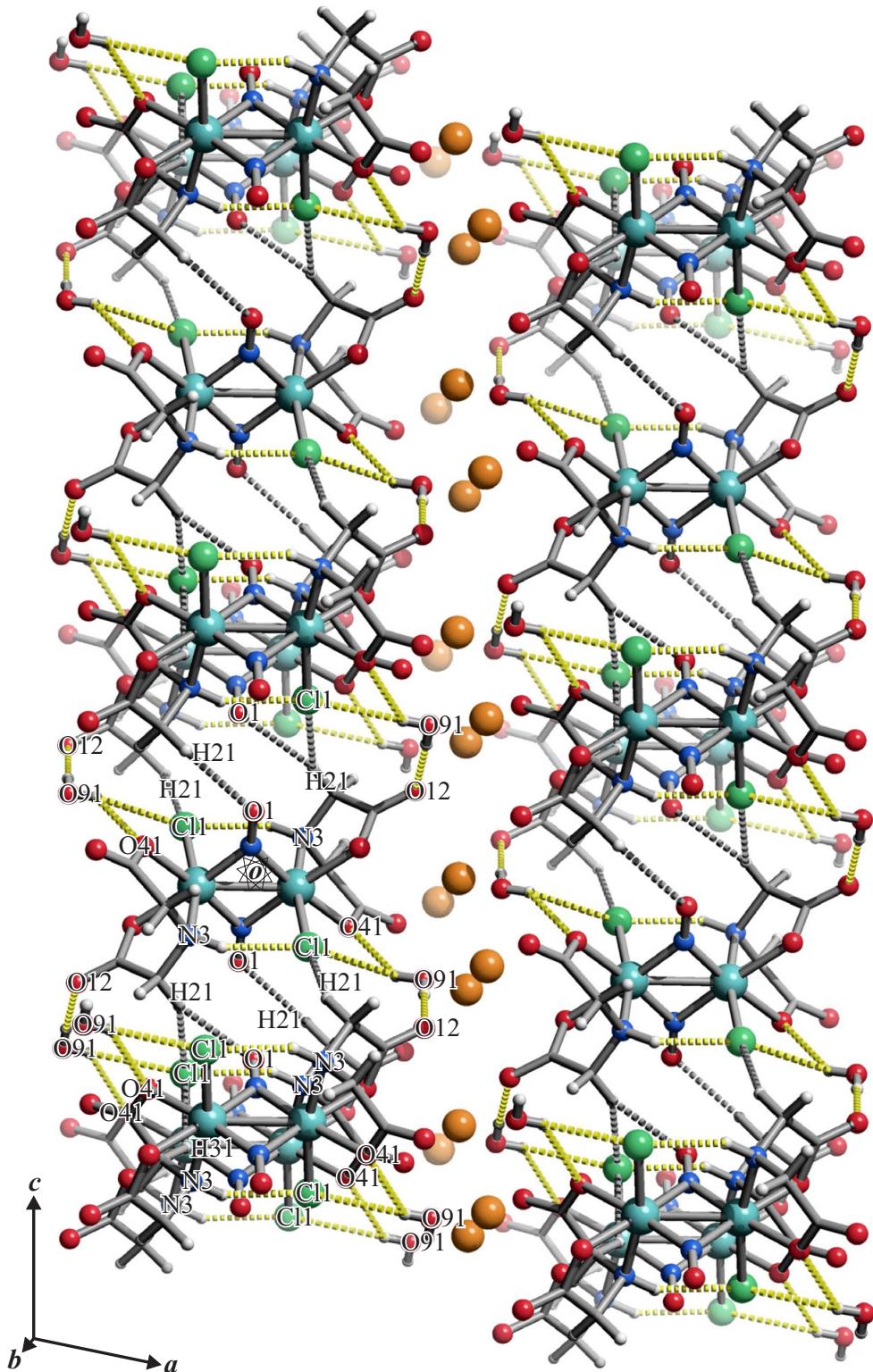


Abbildung 2.75: SCHAKAL-Darstellung der klassischen (gestrichelt, gelb) und nichtklassischen (gestrichelt, grau) Wasserstoffbrückenbindungen in **43** mit Blick ungefähr entlang [010] ($-0.45 < x < 1.45$, $-0.3 < y < 1.3$, $-0.8 < z < 1.8$). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 \AA unterschreitet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Chlor (grün, groß), Kalium (orange-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

2 Ergebnisse

Tabelle 2.45: Abstände (Å) und Winkel (°) der klassischen (N–H···A, O–H···A) und nichtklassischen (C–H···A) Wasserstoffbrückenbindungen in **43** (D: Donor, A: Akzeptor). Abstände (Å) der kurzen Nichtwasserstoffkontakte der Kalium-Koordinationsphäre (V: K1, W: Kontaktatom 2). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 (Wasserstoffbrückenbindungen) oder 0.2 Å (Kalium-Koordinationsphäre) unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage. Lösemittelmolekül: H₂(911/912)O(91).

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
N3	H73	C11 ⁱ	3.130(4)	0.93	2.30	148
O91	H911	O12 ⁱⁱ	2.864(5)	0.74(4)	2.13(4)	173(4)
O91	H912	C11 ⁱⁱⁱ	3.386(4)	0.74(4)	2.78(4)	140(4)
O91	H912	O41 ⁱⁱⁱ	2.923(5)	0.74(4)	2.36(4)	134(4)
C2	H21	C11 ^{iv}	3.618(4)	0.99	2.78	142
C2	H21	O1 ^v	3.356(4)	0.99	2.61	132
C3	H31	C11 ^{vi}	3.632(4)	0.99	2.85	136
V	W	V···W		V	W	V···W
K1	O42 ^{vii}	2.672(3)		K1	O12 ^{viii}	2.887(3)
K1	O91	2.702(4)		K1	O91 ⁱⁱⁱ	2.944(4)
K1	O42 ⁱⁱⁱ	2.758(3)		K1	O12	3.002(3)
K1	O11	2.855(3)				

Symmetrieschlüssel: ⁱ $-x, 1-y, -z$; ⁱⁱ $1-x, \frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$; ⁱⁱⁱ $1-x, 1-y, -z$; ^{iv} $x, \frac{1}{2}-y, \frac{1}{2}+z$; ^v $x, \frac{3}{2}-y, \frac{1}{2}+z$; ^{vi} $x, 1+y, z$; ^{vii} $x, -1+y, z$; ^{viii} $1-x, -\frac{1}{2}+y, \frac{1}{2}-z$.

halt der $\left[\{\text{RuCl(ida)}\}_2(\mu\text{-NO})_2\right]^{2-}$ -Anionen innerhalb der Schichten bei. Jedes Kaliumion wird von insgesamt sieben Sauerstoffatomen koordiniert. Alle K···O-Abstände unterschreiten dabei die Summe der van-der-Waals-Radien um wenigstens 0.64 Å. Innerhalb der A-Schichten bilden klassische und nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen unabhängig voneinander zweidimensionale Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerke aus. Jeder N–H- und O–H-Donor wechselt mit mindestens einem Akzeptoratom, wobei ein zyklisches Wasserstoffbrückenbindungsmuster entsteht, dessen graphensatztheoretische Beschreibung [82, 83] mit dem Deskriptor R₁²(4) (binärer Graphensatz: Ru1–O41···H912···C11–Ru1) gelingt. Neben intermolekularen Wechselwirkungen tritt auch eine klassische intramolekulare N3–H73···C11-Wasserstoffbrückenbindung auf, die einen fünfgliedrigen Ring beschreibt (S(5)).

In Tabelle 2.46 sind die ¹³C{¹H}-NMR-chemischen Verschiebungen der freien Iminodiessigsäure sowie der Komplexe K₂[{RuCl(ida)}₂(μ-NO)₂] und K₂[{RuBr(ida)}₂(μ-NO)₂] aufgeführt. Die NMR-Spektren der Produkte werden in d₆-DMSO aufgenommen. Da idaH₂ in d₆-DMSO schwerlöslich ist, löst man den freien Liganden in D₂O und verwendet eine d₆-DMSO-Siedekapillare als externen Standard. Die Rutheniumkomplexe zeigen keine Anzeichen von Solvolyse. Iminodiessigsäure ergibt im freien Zustand als C_s-symmetrisches Molekül zwei ¹³C{¹H}-NMR-Signale. Die C_{2h}-symmetrischen Komplexanionen [{RuCl(ida)}₂(μ-NO)₂]²⁻ und [{RuBr(ida)}₂(μ-NO)₂]²⁻ verursachen ebenfalls nur zwei ¹³C{¹H}-NMR-Signale, da die Kohlenstoffatome C1/1'/4/4' und C2/2'/3/3' (Abbildung 2.73) jeweils chemisch äquivalent sind. Somit bereitet die Zuordnung der Signale keine Probleme. Man erkennt,

2 Ergebnisse

Tabelle 2.46: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) des freien Liganden Iminodiessigsäure sowie der Komplexe $\text{K}_2[\{\text{RuCl(ida)}\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ und $\text{K}_2[\{\text{RuBr(ida)}\}_2(\mu\text{-NO})_2]$. Der *coordination induced shift* (CIS) (in ppm) der Kohlenstoffatome wird gemäß $\delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{freier Ligand}}$ berechnet (Nummerierung der Kohlenstoffatome: Abbildung 2.73).

		C1/1'/4/4'	C2/2'/3/3'
Iminodiessigsäure ^a	δ	169.95	47.97
$\text{K}_2[\{\text{RuCl(ida)}\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ ^b	δ	178.16	56.89
	$\Delta\delta$	8.21	8.92
$\text{K}_2[\{\text{RuBr(ida)}\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ ^c	δ	178.67	56.26
	$\Delta\delta$	8.72	8.29

^a D_2O , $\text{d}_6\text{-DMSO}$ -Siedekapillare als externer Standard, 100.53 MHz, 24 °C; ^b $\text{d}_6\text{-DMSO}$, 100.53 MHz, 24 °C;

^c $\text{d}_6\text{-DMSO}$, 100.53 MHz, 24 °C.

dass die Carboxylat- ($\overline{\Delta\delta} = 8.5$ ppm) und Methylen-Kohlenstoffatome ($\overline{\Delta\delta} = 8.6$ ppm) in Bezug auf die entsprechenden Signale des freien Liganden ähnlich weit tieffeldverschoben sind. Verglichen mit anderen Nitrosylruthenium-Komplexen spannen die beiden Produkte einen sehr kleinen CIS-Bereich von nur 8.21–8.92 ppm auf (siehe Kapitel 3.2.3, Seite 215).

2.2.3 $\{\text{RuNO}\}^7\text{--}\{\text{RuNO}\}^7$ -Komplexe mit 2,2'-Thiodiessigsäure

Die $\{\text{RuNO}\}^7\text{--}\{\text{RuNO}\}^7$ -Komplexe $\text{K}_2[\{\text{RuCl(tda)}\}_2(\mu\text{-NO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**45**), $\text{K}_2[\{\text{RuBr(tda)}\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ (**46**) und $[\{\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{tda})\}_2(\mu\text{-NO})_2] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**47**) können durch Umsetzung von $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ und $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_5]$ mit 2,2'-Thiodiessigsäure (tdaH_2) in reduzierendem Milieu synthetisiert werden (Abbildung 2.76). Die Darstellung von **45** erfolgt ausgehend von äquimolaren Mengen $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ und 2,2'-Thiodiessigsäure. Die beiden Edukte werden in einer Ethanol/Wasser-Mischung suspendiert und mit zwei Äquivalenten Kaliumhydroxid versetzt. Dann erhitzt man zwei Stunden unter Rückfluss. Der ausgefallene silbergraue Feststoff wird isoliert und im Vakuum getrocknet. Durch Eindiffundieren von Aceton in eine konzentrierte wässrige Lösung des silbergrauen Pulvers erhält man bei Raumtemperatur innerhalb eines Monats Kristalle von **45** (Abbildung 2.77). **46** wird synthetisiert, indem man äquimolare Mengen $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_5]$ und 2,2'-Thiodiessigsäure in einem Ethanol/Wasser-Gemisch suspendiert, den pH-Wert mit Kaliumhydroxid auf acht einstellt und eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Dabei fällt ein Feststoff aus, der isoliert und getrocknet wird. Man erhält **46** in Form eines goldbraunen Pulvers. Die Darstellung des Aquakomplexes **47** erfolgt ausgehend von der Chloridoverbindung $\text{K}_2[\{\text{RuCl(tda)}\}_2(\mu\text{-NO})_2]$. Diese wird bei Raumtemperatur tropfenweise mit Wasser versetzt, bis eine klare violette Lösung resultiert. Bei 4 °C kristallisieren innerhalb weniger Tage violette Kristalle von **47** aus (Abbildung 2.78). In der Struktur von **45** sind *trans* zu Cl^- tda-Thiofunktionen koordiniert, die als schwache σ - und mittelstarke π -Donoren fungieren und zudem deutliche π -Akzeptoreigenschaften besitzen. Damit üben sie einen signifikanten *trans*-Effekt aus, der schon bei Raumtemperatur einen zügigen $\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$ -Austausch in wässriger Lösung ermöglicht.

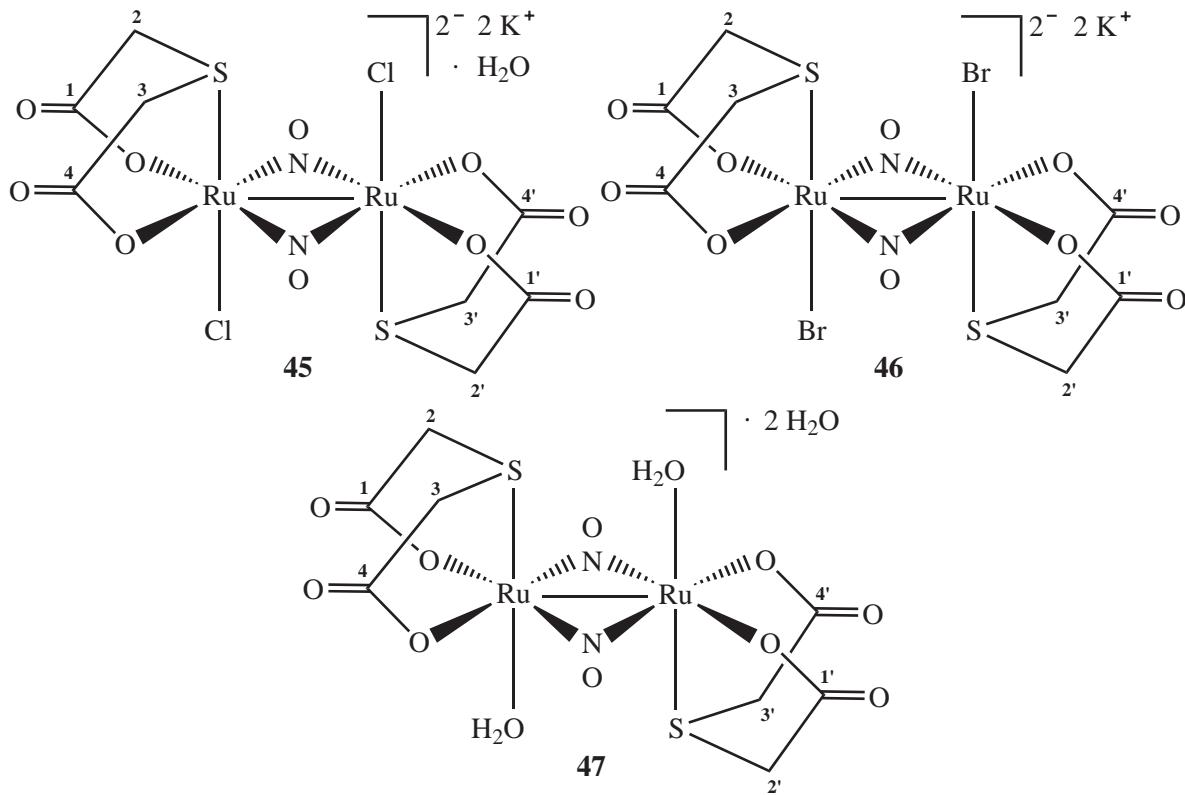


Abbildung 2.76: Strukturformeln von $\text{K}_2[\{\text{RuCl}(\text{tda})\}_2(\mu\text{-NO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**45**), $\text{K}_2[\{\text{RuBr}(\text{tda})\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ (**46**) und $[\{\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{tda})\}_2(\mu\text{-NO})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (**47**). Die Ziffern geben die verwendete Nummerierung der Kohlenstoffatome des Liganden an.

Die Strukturlösung von **45** gelingt in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$. Die asymmetrische Einheit enthält eine halbe Komplexeinheit $\text{K}_2[\{\text{RuCl}(\text{tda})\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ und ein halbes H_2O -Molekül, dessen Wasserstoffatom sich in einer Differenzfouriersynthese lokalisieren lässt. O–H- und H···H-Abstand des Kristallwassermoleküls werden auf 0.77(1) Å beziehungsweise das 1.57fache dieses Wertes verfeinert. Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome werden berechnet. Die Verfeinerung der Temperaturfaktoren aller Wasserstoffatome erfolgt auf ein gemeinsames U_{iso} . Die Elementarzelle besteht aus insgesamt acht Einheiten und enthält damit vier $\text{K}_2[\{\text{RuCl}(\text{tda})\}_2(\mu\text{-NO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ -Motive. **47** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit zwei Formeleinheiten $[\{\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{tda})\}_2(\mu\text{-NO})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit beinhaltet ein halbes Komplexmolekül $[\{\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{tda})\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ und ein Kristallwassermolekül. Bei der Strukturlösung werden die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome berechnet, während die an Sauerstoff gebundenen H-Atome in Differenzfouriersynthesen lokalisiert werden. Die O–H- und H···H-Abstände der Kristallwassermoleküle und H_2O -Liganden lassen sich auf 0.73(1) Å beziehungsweise das 1.57fache dieses Wertes verfeinern. Die Verfeinerung der Temperaturfaktoren aller Wasserstoffatome erfolgt auf ein gemeinsames U_{iso} . Symmetriegerzeugte Atome sind in Abbildung 2.76 mit Apostroph gekennzeichnet.

2,2'-Thiodiessigsäure (tdaH₂) koordiniert im zweifach deprotonierten Zustand (tda) als dreizähniger Ligand facial an die $\{\text{RuNO}\}^7$ -Fragmente der $\text{Ru}(\mu\text{-NO})_2\text{Ru}$ -Motive von **45** und **47**. Die Rutheniumzentren sind über die beiden $\mu\text{-NO}$ -Liganden und eine Ru–Ru-Einfachbindung miteinander ver-

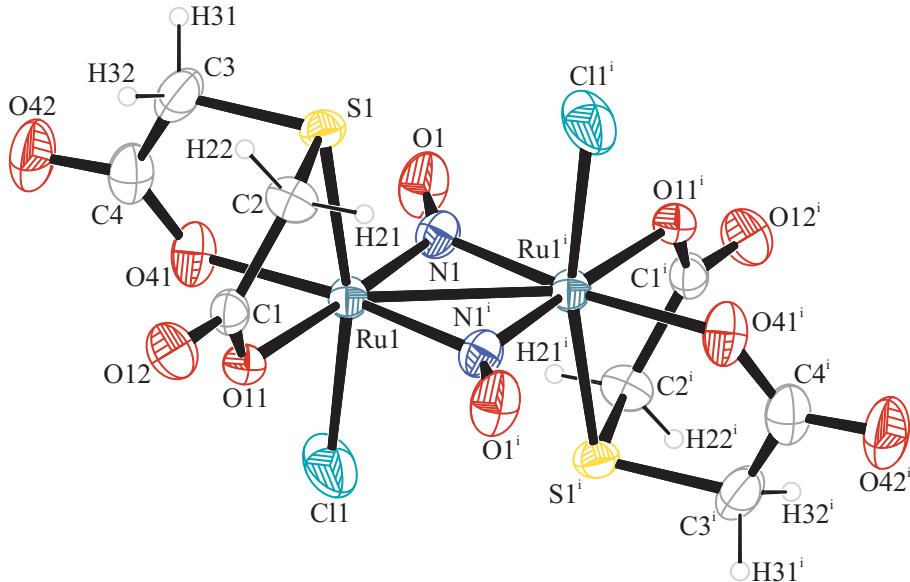


Abbildung 2.77: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $\{[\text{RuCl}(\text{tda})_2](\mu\text{-NO})_2\}^{2-}$ in Kristallen von **45**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit enthält nur das halbe Komplexanion. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): Ru1–Cl1 2.3431(18), Ru1–S1 2.3514(12), Ru1–O11 2.071(3), Ru1–O41 2.071(4), Ru1–N1 1.909(4), Ru1–Ru1ⁱ 2.6454(5), Ru1–N1ⁱ 1.949(4), N1–O1 1.194(6); Cl1–Ru1–S1 167.17(5), Cl1–Ru1–O11 90.30(9), Cl1–Ru1–O41 84.83(12), Cl1–Ru1–N1 89.26(13), Cl1–Ru1–Ru1ⁱ 91.85(4), Cl1–Ru1–N1ⁱ 93.24(13), S1–Ru1–O11 82.38(9), S1–Ru1–O41 83.75(11), S1–Ru1–N1 97.53(12), S1–Ru1–Ru1ⁱ 100.76(3), S1–Ru1–N1ⁱ 97.19(12), O11–Ru1–O41 82.14(14), O11–Ru1–N1 177.15(15), O11–Ru1–Ru1ⁱ 135.50(9), O11–Ru1–N1ⁱ 89.42(15), O41–Ru1–N1 95.02(16), O41–Ru1–Ru1ⁱ 142.32(11), O41–Ru1–N1ⁱ 171.32(16), N1–Ru1–Ru1ⁱ 47.34(12), N1–Ru1–N1ⁱ 93.41(17), Ru1ⁱ–Ru1–N1ⁱ 46.08(12), Ru1–N1–O1 138.4(4), Ru1–N1–Ru1ⁱ 86.59(16), O1–N1–Ru1ⁱ 135.0(4). Torsionswinkel ($^\circ$): O11–C1–C2–S1 25.8(5); S1–C3–C4–O41 –2.8(7). Faltungsparameter: ^[76,77] Ru1–O11–C1–C2–S1: $Q_2 = 0.429(3)$ \AA , $\phi_2 = 327.3(5)^\circ$ (E_{S1}); Ru1–S1–C3–C4–O41: $Q_2 = 0.116(3)$ \AA , $\phi_2 = 175(3)^\circ$ (E_{Ru1}). Symmetrieschlüssel: ⁱ $\frac{1}{2} - x, \frac{3}{2} - y, -z$.

bunden. In beiden Fällen ist die 18-Valenzelektronen-Regel erfüllt. Die Rutheniumkomplexe besitzen C_{2h} -Symmetrie. In beiden Verbindungen sind die Zentralmetalle verzerrt oktaedrisch koordiniert, wobei die axialen Positionen von tda-Schwefelatomen (S_{ax}) und Chloridionen (Cl_{ax}) beziehungsweise Aquaganden (O_{ax}) eingenommen werden. Die Oktaederachsen weichen mit $\text{Cl}_{\text{ax}}\text{-Ru-S}_{\text{ax}}$ - und $O_{\text{ax}}\text{-Ru-S}_{\text{ax}}$ -Winkeln von durchschnittlich 168.0° deutlich von der Linearität ab. Die äquatorialen Positionen um die Rutheniumzentren in **45** und **47** sind mit jeweils zwei *cis*-Carboxylat-Sauerstoffatomen des tda-Liganden (O_{aq}) und zwei *cis*-Stickstoffatomen der $\mu\text{-NO}$ -Funktionen (N_{aq}) belegt. Die $O_{\text{aq}}\text{-Ru-O}_{\text{aq}}$ -Durchschnittswinkel weichen mit 82.4° merklich von 90° ab. Bei der Koordination von tda an die Rutheniumzentren werden sowohl in der Struktur von **45** als auch in der von **47** vier Chelatfünfringe ausgebildet.

Die $\text{Ru}(\mu\text{-NO})_2\text{Ru}$ -Einheiten des Chlorido- und Aquakomplexes sind annähernd planar. Die einzelnen Atome liegen maximal $\pm 0.005(4)$ (**45**) und $\pm 0.036(3)$ \AA (**47**) von der mittleren Ebene entfernt. Innerhalb der $\text{Ru}(\mu\text{-NO})_2\text{Ru}$ -Strukturmotive treten Ru-N-O -, Ru-N-Ru - und N-Ru-N -Winkel von (durchschnittlich) 136.7 , $86.59(16)$ und $93.41(17)^\circ$ (**45**) beziehungsweise 137.1 , $85.39(12)$ und $94.61(12)^\circ$ (**47**) auf. Die Ru-NO - und N-O -Abstände betragen (im Durchschnitt) 1.93 und $1.194(6)$ \AA (**45**) beziehungsweise 1.94 und $1.180(4)$ \AA (**47**). Damit sind die Ru-NO -Bindungen deutlich länger als die

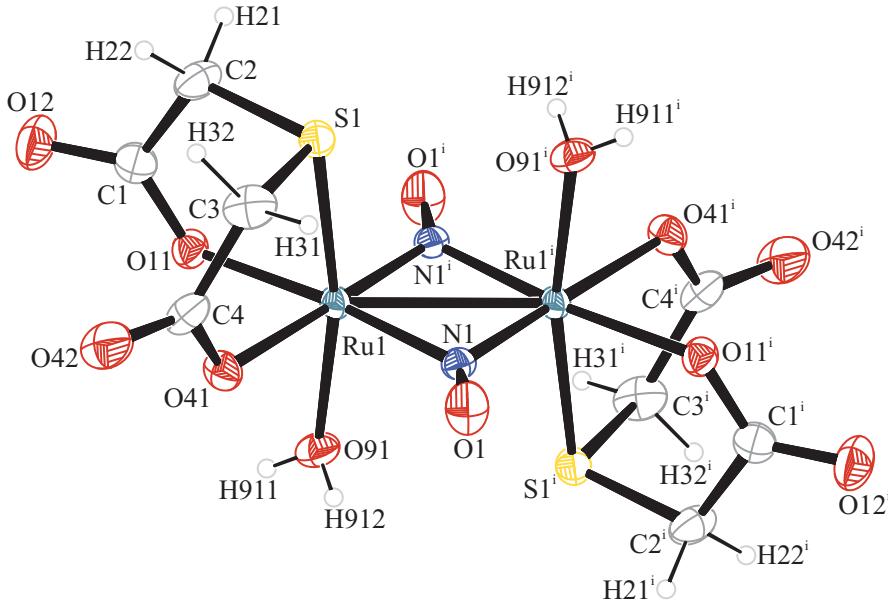


Abbildung 2.78: ORTEP-Darstellung des Komplexmoleküls $\{[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{tda}]\}_2(\mu\text{-NO})_2$ in Kristallen von **47**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit enthält nur das halbe Komplexmolekül. Abstände (Å) und Winkel (°): Ru1–S1 2.3297(9), Ru1–O11 2.059(2), Ru1–O41 2.055(2), Ru1–O91 2.105(3), Ru1–N1 1.949(3), Ru1–Ru1ⁱ 2.6239(3), Ru1–N1ⁱ 1.921(3), N1–O1 1.180(4); S1–Ru1–O11 84.98(5), S1–Ru1–O41 84.73(5), S1–Ru1–O91 168.87(7), S1–Ru1–N1 94.63(8), S1–Ru1–Ru1ⁱ 99.12(2), S1–Ru1–N1ⁱ 97.73(8), O11–Ru1–O41 82.68(9), O11–Ru1–O91 85.66(8), O11–Ru1–N1 171.94(11), O11–Ru1–Ru1ⁱ 141.16(6), O11–Ru1–N1ⁱ 93.42(10), O41–Ru1–O91 88.11(8), O41–Ru1–N1 89.26(11), O41–Ru1–Ru1ⁱ 136.05(7), O41–Ru1–N1ⁱ 175.22(10), O91–Ru1–N1 93.78(10), O91–Ru1–Ru1ⁱ 91.95(6), O91–Ru1–N1ⁱ 88.83(10), N1–Ru1–Ru1ⁱ 46.86(9), N1–Ru1–N1ⁱ 94.61(12), Ru1ⁱ–Ru1–N1ⁱ 47.75(8), Ru1–N1–O1 135.5(2), Ru1–N1–Ru1ⁱ 85.39(12), O1–N1–Ru1ⁱ 138.7(2). Torsionswinkel (°): O11–C1–C2–S1 –24.2(4); S1–C3–C4–O41 28.2(4). Faltungsparameter: ^[76,77] Ru1–O11–C1–C2–S1: $Q_2 = 0.189(3)$ Å, $\phi_2 = 96.2(6)^\circ$ (C^1T_{C2}); Ru1–S1–C3–C4–O41: $Q_2 = 0.291(3)$ Å, $\phi_2 = 232.8(5)^\circ$ (S^1T_{C3}). Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 – x, 1 – y, –z.

Ru–NO-Abstände in $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexen, aber kürzer als normale Ru–N-Einfachbindungen. Auch die N–O-Bindungen sind länger als in $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexen (K $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2\text{tda}]$): Ru–NO 1.741(4), N–O 1.142(4) Å; K $_2\{[\text{RuCl(ida)}\}_2(\mu\text{-NO})_2\}$: Ru–N_{ida} 2.103(3) Å).

Mit 2.6454(5) und 2.6239(3) Å lassen sich die Ru–Ru-Abstände in **45** und **47** zwischen den Werten von $\{[\text{Ru}(\text{acac})_2\}_2(\mu\text{-NO})_2$ ^[60] (2.6143(9) Å) und $\{[\text{RuCl}(\text{Cp}^*)\}_2(\mu\text{-NO})_2$ ^[61] (2.684(2) Å) einordnen. Bei letzteren handelt es sich um die bislang einzigen literaturbekannten und strukturell aufgeklärten $\{\text{RuNO}\}^7$ – $\{\text{RuNO}\}^7$ -Verbindungen mit Ru(μ -NO)₂Ru-Motiv (Scifinder Sclar, Version 2006; CSD, Version 5.29, November 2007). Alle in **45**, **47**, $\{[\text{Ru}(\text{acac})_2\}_2(\mu\text{-NO})_2\}$ und $\{[\text{RuCl}(\text{Cp}^*)\}_2(\mu\text{-NO})_2\}$ auftretenden Ru(μ -NO)₂Ru-Bindungen und -Winkel nehmen ähnliche Werte an.

Die kurzen Nichtwasserstoffkontakte (V···W) der Kalium-Koordinationssphäre sowie die klassischen (O–H···A) und nichtklassischen (C–H···A) ^[81] Wasserstoffbrückenbindungen in der Kristallstruktur von **45** sind mit den zugehörigen Symmetrieanweisungen in Tabelle 2.47 aufgeführt. In Abbildung 2.79 ist ein Ausschnitt der Kristallstruktur von **45** mit Blick ungefähr entlang der [010]-Richtung dargestellt. Die Kristallwassermoleküle sind aufgrund der gewählten Begrenzungskriterien teilweise nur halb abgebildet. Man erkennt, dass parallel zur bc-Ebene Schichten von $\{[\text{RuCl}(\text{tda})\}_2(\mu\text{-NO})_2\}^{2-}$ -Anionen mit [···ABABAB···]-Schichtfolge vorliegen. Die Schichten A und B sind identisch aufgebaut und nur ent-

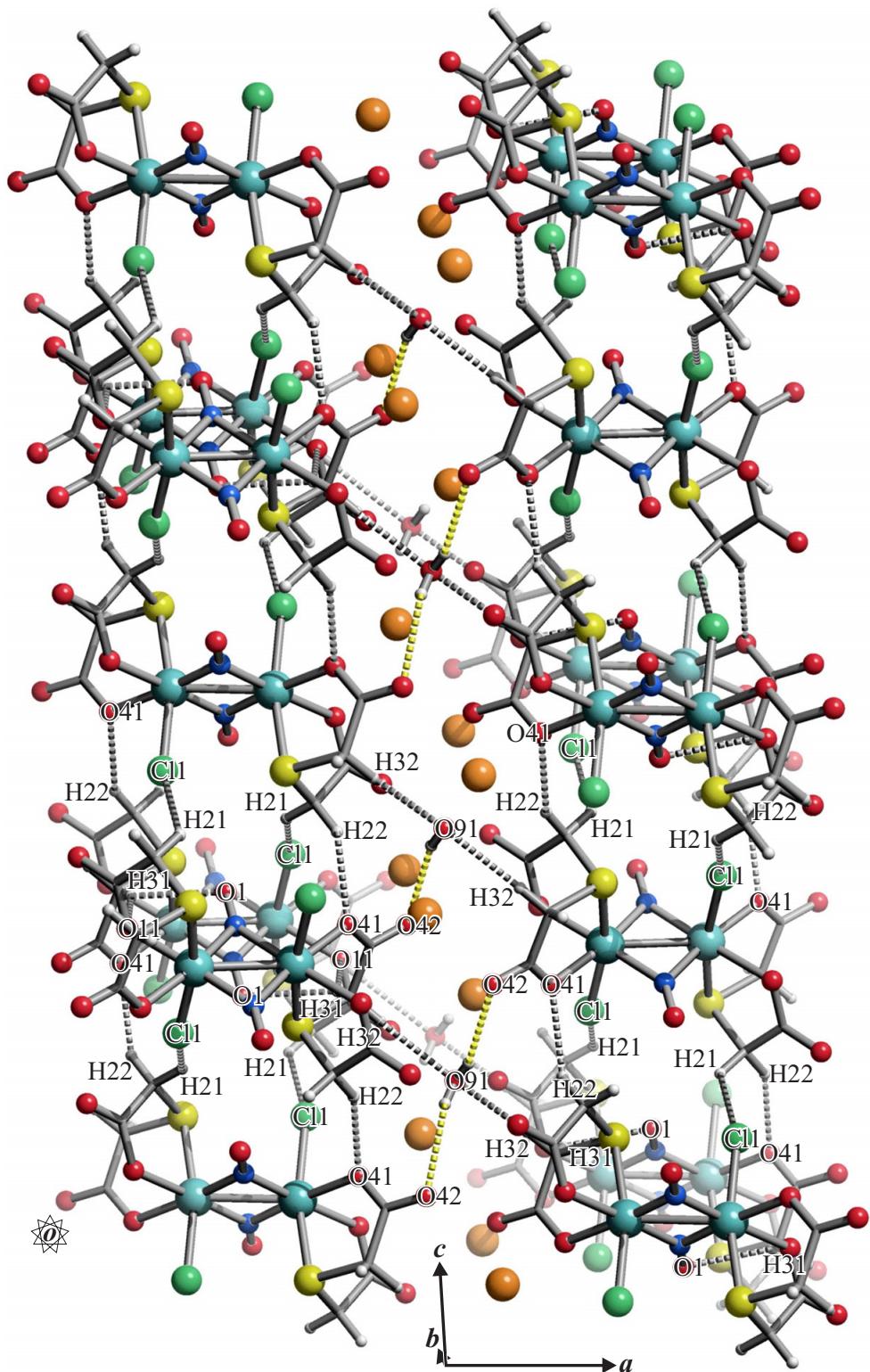


Abbildung 2.79: SCHAKAL-Darstellung der klassischen (gestrichelt, gelb) und nichtklassischen (gestrichelt, grau) Wasserstoffbrückenbindungen in **45** mit Blick ungefähr entlang [010] ($0.1 < x < 0.9$, $0.0 < y < 1.5$, $-0.2 < z < 2.2$). Aufgrund der gewählten Begrenzungskriterien sind die Kristallwasser-Moleküle teilweise nur halb abgebildet. Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 Å unterschreitet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Chlor (grün, groß), Kalium (orange-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Schwefel (gelb, groß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

2 Ergebnisse

Tabelle 2.47: Abstände (Å) und Winkel (°) der klassischen (O–H···A) und nichtklassischen (C–H···A) Wasserstoffbrückenbindungen in **45** (D: Donor, A: Akzeptor). Abstände (Å) der kurzen Nichtwasserstoffkontakte der Kalium-Koordinationssphäre (V: K1, W: Kontaktatom 2). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 (Wasserstoffbrückenbindungen) oder 0.2 Å (Kalium-Koordinationssphäre) unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage. Lösemittelmolekül: H₂(911/911')O(91).

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
O91	H911	O42 ⁱ	3.223(6)	0.77(5)	2.49(5)	160(5)
C2	H21	Cl1 ⁱⁱ	3.260(5)	0.99	2.54	130
C2	H22	O41 ⁱ	3.336(6)	0.99	2.45	149
C3	H31	O11 ⁱⁱⁱ	3.346(7)	0.99	2.42	156
C3	H31	O1 ^{iv}	3.289(7)	0.99	2.58	128
C3	H32	O91	3.453(7)	0.99	2.47	172
V	W	V···W		V	W	V···W
K1	O12 ^v	2.690(4)		K1	O91 ^{viii}	3.130(6)
K1	O11	2.861(3)		K1	Cl1	2.990(2)
K1	O12 ^{vi}	2.874(4)		K1	K1 ^v	3.7110(19)
K1	O42 ^{vii}	2.895(5)		K1	K1 ^{ix}	3.8596(19)
K1	O41	3.083(4)		K1	Ru1	3.7676(14)
K1	O42 ^{viii}	3.115(5)				

Symmetrieschlüssel: ⁱ x, 2 – y, $\frac{1}{2}$ + z; ⁱⁱ x, 1 – y, $\frac{1}{2}$ + z; ⁱⁱⁱ x, 1 + y, z; ^{iv} $\frac{1}{2}$ – x, $\frac{5}{2}$ – y, –z; ^v –x, 1 – y, –z; ^{vi} x, 1 – y, $-\frac{1}{2}$ + z; ^{vii} x, –1 + y, z; ^{viii} –x, 2 – y, –z; ^{ix} –x, y, $-\frac{1}{2}$ – z.

lang [010] gegeneinander verschoben. Zwischen den Schichten sind die Kaliumionen und Kristallwasser moleküle eingelagert, die über kurze Kaliumkontakte und klassische Wasserstoffbrückenbindungen für den Zusammenhalt zwischen den Schichten sorgen. Unterstützt wird die A···B···A···B-Verknüpfung durch nichtklassische C3–H32···O91-Wechselwirkungen. Innerhalb der A- und B-Schichten treten C–H···A-Wasserstoffbrückenbindungen und Kaliumkontakte auf, die die $[\{\text{RuCl}(\text{tda})_2(\mu\text{-NO})_2\}]^{2-}$ -Anionen zu einem zweidimensionalen Netzwerk verknüpfen. Jedes Kaliumion wird von einem Chlor- und sieben Sauerstoffatomen koordiniert. Die Summe der jeweiligen van-der-Waals-Radien wird dabei um wenigstens 0.52 Å unterschritten.

Die Untersuchung der intermolekularen Wechselwirkungen in **47** zeigt, dass neben klassischen (O–H···A) und nichtklassischen (C–H···A)^[81] Wasserstoffbrückenbindungen auch kurze Nichtwasserstoffkontakte (V···W) vorhanden sind. In Tabelle 2.48 sind alle Wechselwirkungen mit den zugehörigen Symmetrieanweisungen aufgeführt. Abbildung 2.80 zeigt einen Ausschnitt der Kristallstruktur von **47** mit Blick ungefähr entlang der [100]-Richtung. Die $[\{\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{tda})_2(\mu\text{-NO})_2\}]$ -Komplexe sind parallel zur ab-Ebene in Schichten mit [···ABABAB···]-Schichtfolge angeordnet. B ist gegenüber A entlang [100] und [010] so verschoben, dass die $[\{\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{tda})_2(\mu\text{-NO})_2\}]$ -Einheiten aufeinanderfolgender Schichten „auf Lücke“ liegen. Durch die kompakte Lagerung der Komplexe bleibt zwischen den einzelnen Schichten nicht genug Platz zum Einbau der Kristallwassermoleküle. Diese werden daher innerhalb von A und B zwischen den Stapeln von $[\{\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{tda})_2(\mu\text{-NO})_2\}]$ -Komplexen ([100]-Stapelvektor) eingelagert

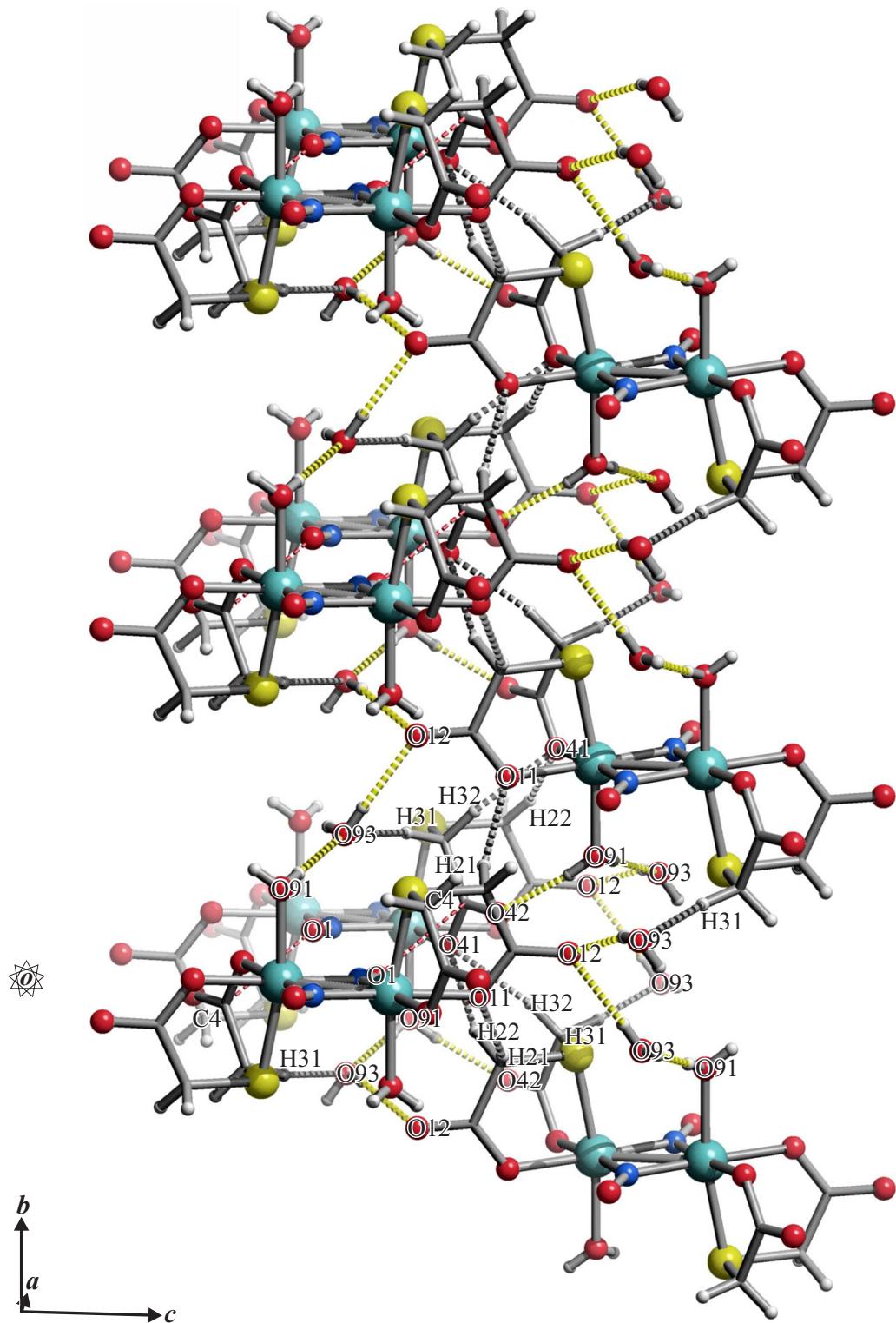


Abbildung 2.80: SCHAKAL-Darstellung der klassischen (dick gestrichelt, gelb) und nichtklassischen (dick gestrichelt, grau) Wasserstoffbrückenbindungen sowie der kurzen intermolekularen Nichtwasserstoffkontakte (dünn gestrichelt, rot) in **47** mit Blick ungefähr entlang [100] ($-0.2 < x < 1.2$, $-0.6 < y < 2.2$, $0.2 < z < 1.2$). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 Å unterschreitet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Kohlenstoff (graublau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Schwefel (gelb, groß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

2 Ergebnisse

Tabelle 2.48: Abstände (Å) und Winkel (°) der klassischen (O–H···A) und nichtklassischen (C–H···A) Wasserstoffbrückenbindungen in **47** (D: Donor, A: Akzeptor). Abstände (Å) der kurzen Nichtwasserstoffkontakte (V: Kontaktatom 1, W: Kontaktatom 2). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 Å unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage. Lösemittelmoleküle: H₂(931/932)O(93).

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
O91	H911	O42 ⁱ	2.589(4)	0.72(3)	1.88(3)	171(4)
O91	H912	O93 ⁱⁱ	2.602(4)	0.73(3)	1.88(3)	178(5)
O93	H931	O12 ⁱⁱⁱ	2.759(4)	0.73(3)	2.03(3)	177(5)
O93	H932	O12 ^{iv}	2.899(4)	0.73(3)	2.20(4)	163(4)
C2	H21	O11 ⁱⁱⁱ	3.281(4)	0.99	2.39	150
C2	H22	O41 ^v	3.467(4)	0.99	2.54	157
C3	H31	O93 ^{vi}	3.435(5)	0.99	2.52	153
C3	H32	O41 ^v	3.262(4)	0.99	2.30	162
V	W	V···W				
O1	C4 ^{vi}	3.115(4)				

Symmetrieschlüssel: ⁱ $\frac{1}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; ⁱⁱ $1 - x, 1 - y, -z$; ⁱⁱⁱ $\frac{3}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; ^{iv} $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$; ^v $\frac{1}{2} - x, -\frac{1}{2} + y, \frac{1}{2} - z$; ^{vi} $-1 + x, y, z$; ^{vii} $-x, 1 - y, -z$.

und über klassische O91–H912···O93- sowie nichtklassische C3–H31···O93-Wasserstoffbrücken an die einzelnen Stapel fixiert. Von dieser Position aus gehen die Kristallwassermoleküle O93–H931···O12- und O93–H932···O12-Wechselwirkungen mit Komplexen aus beiden Nachbarschichten ein. Die Kristallwassermoleküle sind dabei in achtgliedrige Wasserstoffbrückenbindungsringe (nur zur Hälfte dargestellt) eingebunden, die gemäß der Graphensatztheorie^[82, 83] mit dem Deskriptor R₄²(8) (binärer Graphensatz: O93–H932···O12···H931–O93–H932···O12···H931–O93) beschrieben werden können. Die H₂O-Liganden der unmittelbaren Nachbarschaft unterstützen die Kristallwasserwechselwirkungen unter Ausbildung zwölfgliedriger Ringmuster, deren Beschreibung mit dem Deskriptor R₃³(12) gelingt (ternärer Graphensatz: Ru1–O11–C1–O12···H932–O93···H912–O91–H911···O42–C4–O41–Ru1). Insgesamt wird so ein dreidimensionales Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk aufgebaut, das für den Zusammenhalt in und zwischen den Schichten sorgt. Der kompakte Raum zwischen den Schichten begünstigt zudem die Ausbildung einiger nichtklassischer C–H···O-Wasserstoffbrückenbindungen, die das klassische Netzwerk stärken. Kurze Nichtwasserstoffkontakte treten in der Kristallstruktur von **47** zwischen den Sauerstoffatomen O1 der μ-NO-Liganden und benachbarten Carboxylat-Kohlenstoffatomen C4 auf. Mit 3.115(4) Å unterschreitet der O1···C4-Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien aber nur um 0.105 Å.

In Tabelle 2.49 sind die ¹³C{¹H}-NMR-chemischen Verschiebungen der 2,2'-Thiodiessigsäure sowie der Komplexe K₂[{RuCl(tda)}₂(μ-NO)₂] und K₂[{RuBr(tda)}₂(μ-NO)₂] aufgeführt. Die NMR-Spektren der Produkte werden in d₆-DMSO aufgenommen, während die in d₆-DMSO schwerlösliche 2,2'-Thiodiessigsäure in D₂O gelöst und mit d₆-DMSO-Siedekapillare als externem Standard vermessen wird. In keinem der Produktspektren sind Anzeichen von Solvolyse zu sehen. Von [{Ru(H₂O)(tda)}₂(μ-

2 Ergebnisse

Tabelle 2.49: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) des freien Liganden 2,2'-Thiodiessigsäure sowie der Komplexe $\text{K}_2[\{\text{RuCl}(\text{tda})\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ und $\text{K}_2[\{\text{RuBr}(\text{tda})\}_2(\mu\text{-NO})_2]$. Der *coordination induced shift* (CIS) (in ppm) der Kohlenstoffatome wird gemäß $\delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{freier Ligand}}$ berechnet (Nummerierung der Kohlenstoffatome: Abbildung 2.76).

		C1/1'/4/4'	C2/2'/3/3'
2,2'-Thiodiessigsäure ^a	δ	173.13	33.03
$\text{K}_2[\{\text{RuCl}(\text{tda})\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ ^b	δ	176.48	39.00
	$\Delta\delta$	3.35	5.97
$\text{K}_2[\{\text{RuBr}(\text{tda})\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ ^c	δ	177.01	38.78
	$\Delta\delta$	3.88	5.75
$[\{\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{tda})\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ ^d	δ	—	—
	$\Delta\delta$	—	—

^a D_2O , $\text{d}_6\text{-DMSO}$ -Siedekapillare als externer Standard, 100.53 MHz, 24 °C; ^b $\text{d}_6\text{-DMSO}$, 100.53 MHz, 24 °C;
^c $\text{d}_6\text{-DMSO}$, 100.53 MHz, 24 °C; ^d schwerlöslich in allen üblichen Lösemitteln.

$\text{NO}_2]$ kann aufgrund der Schwerlöslichkeit des Komplexes in allen üblichen Lösemitteln (Wasser, Methanol, Ethanol, Isopropanol, Dimethylsulfoxid, *N,N*-Dimethylformamid, Acetonitril, Pyridin, Toluol, Diethylether, Tetrahydrofuran, Aceton, Chloroform, Dichlormethan) kein NMR-Spektrum erhalten werden. 2,2'-Thiodiessigsäure liegt im freien Zustand als C_{2v} -symmetrisches Molekül vor und ergibt zwei $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale. Auch die C_{2h} -symmetrischen Komplexanionen $[\{\text{RuX}(\text{tda})\}_2(\mu\text{-NO})_2]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) zeigen nur zwei $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale, da die Kohlenstoffatome C1/1'/4/4' und C2/2'/3/3' (Abbildung 2.76) jeweils chemisch äquivalent sind. Somit bereitet die Zuordnung der Signale keine Probleme. Man sieht, dass die Methylen-Kohlenstoffatome C2/2'/3/3' mit CIS-Werten von durchschnittlich 5.9 ppm in Bezug auf tdaH_2 weiter Richtung Tieffeld verschoben sind als die Carboxylat-Kohlenstoffatome. Letztere sind zwar den koordinierenden Sauerstoffatomen der COO^- -Gruppen direkt benachbart, zeigen aber nur $\overline{\Delta\delta}$ -Werte von 3.6 ppm. Der CIS-Bereich der $\text{K}_2[\{\text{RuX}(\text{tda})\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ -Verbindungen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) umfasst lediglich Werte zwischen 3.35 und 5.97 ppm (siehe Kapitel 3.2.3, Seite 215).

2.2.4 $\{\text{RuNO}\}^7\text{-}\{\text{RuNO}\}^7$ -Komplexe mit Pyridin-2,6-dicarbonsäure

Ausgehend von $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ und $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_5]$ können durch Umsetzung mit Pyridin-2,6-dicarbonsäure (pydcH₂) in reduzierendem Milieu die $\{\text{RuNO}\}^7\text{-}\{\text{RuNO}\}^7$ -Komplexe $\text{K}_2[\{\text{RuCl}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 4 \text{ DMF}$ (**48**), $\text{K}_2[\{\text{RuBr}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2]$ (**49**) und $[\{\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (**50**) synthetisiert werden (Abbildung 2.81).

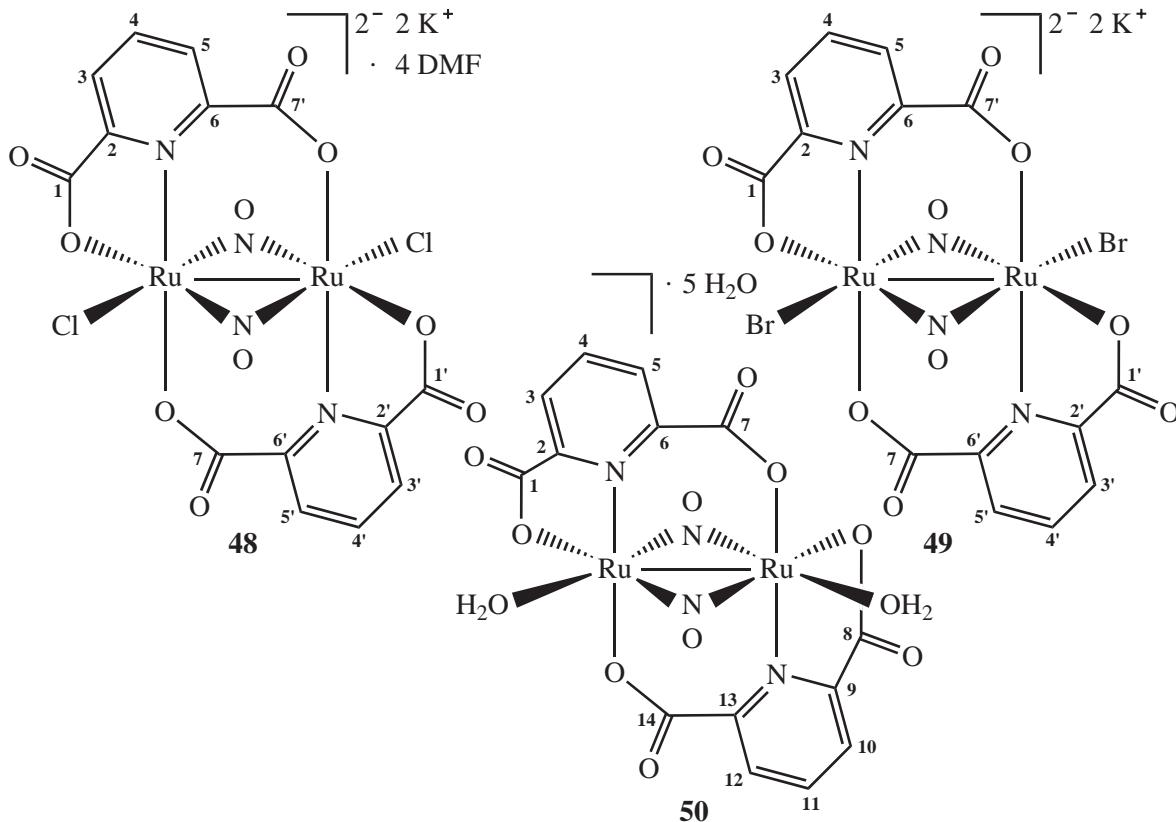


Abbildung 2.81: Strukturformeln von $\text{K}_2[\{\text{RuCl}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 4 \text{ DMF}$ (**48**), $\text{K}_2[\{\text{RuBr}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2]$ (**49**) und $[\{\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (**50**). Die Ziffern geben die verwendete Nummerierung der Kohlenstoffatome des Liganden an.

Zur Darstellung von **48** suspendiert man äquimolare Mengen Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat und Pyridin-2,6-dicarbonsäure in einer Ethanol/Wasser-Mischung, stellt den pH-Wert mit Kalilauge auf acht ein und erhitzt eine Stunde unter Rückfluss. Das Lösemittel wird entfernt und das Rohprodukt durch wiederholtes Aufnehmen mit Methanol/Wasser und anschließende Zentrifugation gereinigt. Das Chloridoproduct fällt nach dem Trocknungsprozess als grünes Pulver an. Kristalle von **48** (Abbildung 2.82) erhält man innerhalb eines Tages aus einer konzentrierten Lösung des Pulvers in *N,N*-Dimethylformamid. Der Bromidokomplex **49** bildet sich, wenn man Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat, Pyridin-2,6-dicarbonsäure und Kaliumhydroxid im Verhältnis 1:1:2 mit einem Ethanol/Wasser-Gemisch versetzt und eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des Lösemittels wird das Rohprodukt mehrmals in Methanol/Wasser suspendiert und durch Zentrifugation gereinigt. **49** fällt nach dem Trocknungsprozess als grünes Pulver an. Die Aquaverbindung **50** kann aus dem Chloridokomplex gewonnen werden,

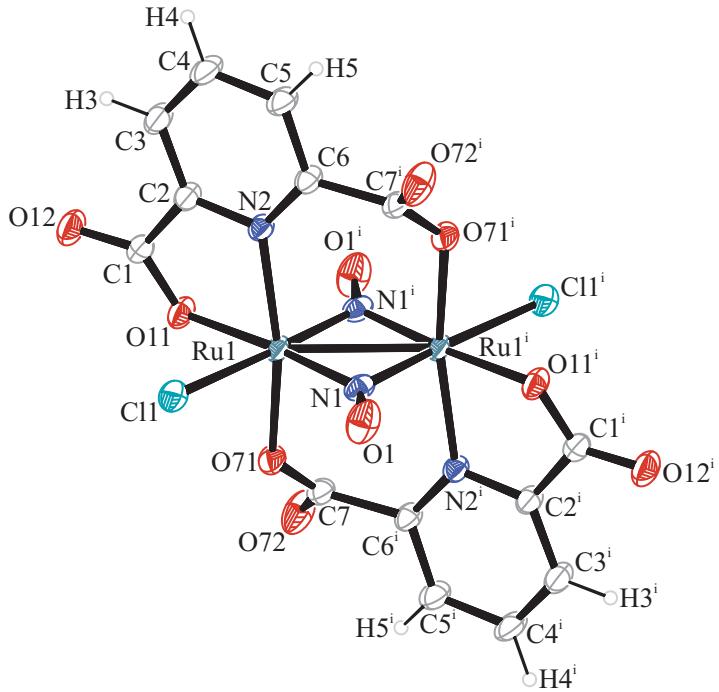


Abbildung 2.82: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $\{[\text{RuCl}]_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2\}^{2-}$ in Kristallen von **48**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit enthält nur das halbe Komplexanion. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): Ru1–C1 2.3811(8), Ru1–O11 2.055(2), Ru1–O71 2.074(2), Ru1–N1 1.919(2), Ru1–N2 2.081(2), Ru1–Ru1ⁱ 2.5866(3), Ru1–N1ⁱ 1.935(3), N1–O1 1.187(4); Cl1–Ru1–O11 85.86(6), Cl1–Ru1–O71 90.95(6), Cl1–Ru1–N1 87.95(8), Cl1–Ru1–N2 90.09(6), Cl1–Ru1–Ru1ⁱ 136.04(2), Cl1–Ru1–N1ⁱ 176.35(7), O11–Ru1–O71 84.55(8), O11–Ru1–N1 173.79(10), O11–Ru1–N2 80.15(8), O11–Ru1–Ru1ⁱ 138.09(6), O11–Ru1–N1ⁱ 90.50(9), O71–Ru1–N1 95.07(9), O71–Ru1–N2 164.55(8), O71–Ru1–Ru1ⁱ 92.55(6), O71–Ru1–N1ⁱ 88.38(9), N1–Ru1–N2 100.37(9), N1–Ru1–Ru1ⁱ 48.09(8), N1–Ru1–N1ⁱ 95.69(10), N2–Ru1–Ru1ⁱ 97.39(6), N2–Ru1–N1ⁱ 89.61(9), Ru1ⁱ–Ru1–N1ⁱ 47.59(7), Ru1–N1–O1 140.0(2), Ru1–N1–Ru1ⁱ 84.32(11), O1–N1–Ru1ⁱ 135.66(18), Ru1–O11–C1 113.8(2), Ru1–O71–C7 131.7(2), Ru1–N2–C2 110.48(19), Ru1–N2–C6 130.93(18). Torsionswinkel ($^\circ$): O11–C1–C2–N2 –8.5(4); N2–C6–C7–O71ⁱ 42.2(4). Faltungsparameter: ^[76–79] Ru1–O11–C1–C2–N2: $Q_2 = 0.235(2)$ \AA , $\phi_2 = 14.9(7)^\circ$ (${}^{\text{Ru1}}T_{\text{O11}}$); Ru1–N2–C6–C7ⁱ–O71ⁱ–Ru1ⁱ: $Q = 0.536(2)$ \AA , $\theta = 91.2(2)^\circ$, $\phi = 14.6(2)^\circ$ (${}^{\text{Ru1,C7^i}}B$ – ${}^{\text{C7^i}}T_{\text{N2}}$). Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 – x , 1 – y , 1 – z .

indem man $\text{K}_2\{[\text{RuCl}]_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2\}$ in Wasser suspendiert und 24 Stunden bei Raumtemperatur röhrt. Der Feststoff wird isoliert und im Vakuum getrocknet. Kristallisiert man das bronzefarbene Pulver aus Wasser um, so erhält man innerhalb einer Woche durch langsames Verdunsten des Lösemittels bei Raumtemperatur Einkristalle von **50** (Abbildung 2.83).

Die Strukturlösung von **48** und **50** gelingt in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Die asymmetrische Einheit von **48** enthält eine halbe Komplexeinheit $\text{K}_2\{[\text{RuCl}]_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2\}$ und zwei DMF-Moleküle. Da mit Ausnahme des Inversionszentrums keine Symmetrieelemente in $P\bar{1}$ vorhanden sind, ergibt sich der Inhalt der Elementarzelle zu $\text{K}_2\{[\text{RuCl}]_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2\} \cdot 4$ DMF. Die Lagen und Temperaturfaktoren der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome werden berechnet, wobei U_{iso} an das Trägeratom gekoppelt ist. Die asymmetrische Einheit in Kristallen von **50** enthält ein Komplexmolekül $[\{\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2]$ und fünf H_2O -Moleküle. In der Elementarzelle selbst sind zwei Formeleinheiten $[\{\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ vorhanden. Bei der Strukturlösung werden die

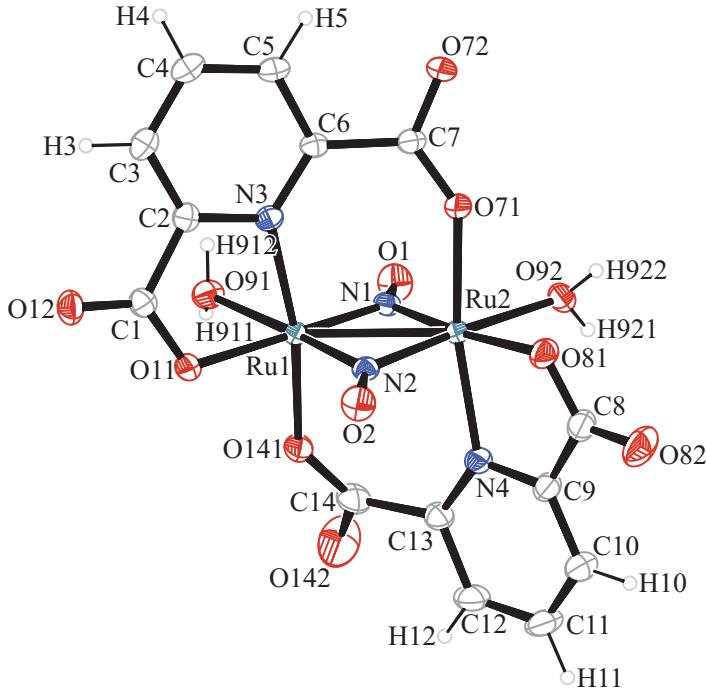


Abbildung 2.83: ORTEP-Darstellung des Komplexmoleküls $\{[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2](\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2\}$ in Kristallen von **50**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): Ru1–Ru2 2.5655(3), Ru1–O11 2.040(2), Ru1–O91 2.117(2), Ru1–O141 2.0563(19), Ru1–N1 1.927(2), Ru1–N2 1.905(2), Ru1–N3 2.078(2), Ru2–O71 2.0380(18), Ru2–O81 2.046(2), Ru2–O92 2.096(2), Ru2–N1 1.920(2), Ru2–N2 1.913(2), Ru2–N4 2.076(2), N1–O1 1.181(3), N2–O2 1.187(3); Ru2–Ru1–O11 139.78(6), Ru2–Ru1–O91 136.90(6), Ru2–Ru1–O141 92.53(6), Ru2–Ru1–N1 48.04(7), Ru2–Ru1–N2 47.92(7), Ru2–Ru1–N3 97.64(6), O11–Ru1–O91 83.30(8), O11–Ru1–O141 91.63(8), O11–Ru1–N1 171.55(9), O11–Ru1–N2 91.85(9), O11–Ru1–N3 80.93(8), O91–Ru1–O141 86.17(8), O91–Ru1–N1 89.09(9), O91–Ru1–N2 174.94(9), O91–Ru1–N3 86.06(8), O141–Ru1–N1 84.18(9), O141–Ru1–N2 95.45(9), O141–Ru1–N3 169.82(8), N1–Ru1–N2 95.84(9), N1–Ru1–N3 102.26(9), N2–Ru1–N3 91.76(9), Ru1–Ru2–O71 92.66(6), Ru1–Ru2–O81 139.01(6), Ru1–Ru2–O92 135.58(6), Ru1–Ru2–N1 48.29(7), Ru1–Ru2–N2 47.65(7), Ru1–Ru2–N4 97.77(6), O71–Ru2–O81 89.01(8), O71–Ru2–O92 82.75(8), O71–Ru2–N1 88.07(8), O71–Ru2–N2 99.22(9), O71–Ru2–N4 169.00(8), O81–Ru2–O92 85.26(9), O81–Ru2–N1 172.32(9), O81–Ru2–N2 91.67(9), O81–Ru2–N4 80.84(8), O92–Ru2–N1 87.32(9), O92–Ru2–N2 176.34(8), O92–Ru2–N4 92.16(8), N1–Ru2–N2 95.81(10), N1–Ru2–N4 101.47(9), N2–Ru2–N4 85.37(9), Ru1–O11–C1 113.16(19), Ru2–O71–C7 143.1(2), Ru2–O81–C8 114.66(19), Ru1–O141–C14 138.5(2), Ru1–N1–Ru2 83.67(9), Ru1–N1–O1 137.40(19), Ru2–N1–O1 138.86(19), Ru1–N2–Ru2 84.43(9), Ru1–N2–O2 138.34(19), Ru2–N2–O2 136.98(19), Ru1–N3–C2 108.62(17), Ru1–N3–C6 131.86(18), Ru2–N4–C9 110.41(17), Ru2–N4–C13 130.62(18). Torsionswinkel ($^\circ$): O11–C1–C2–N3 –4.7(4); N3–C6–C7–O71 –5.0(5); O81–C8–C9–N4 –2.1(4); N4–C13–C14–O141 –27.7(5). Faltungsparameter: $^{[76–79]} \text{Ru1–O11–C1–C2–N3: } Q_2 = 0.268(2) \text{ \AA}, \phi_2 = 172.1(6)^\circ (E_{\text{Ru1}})$; $\text{Ru1–N3–C6–C7–O71–Ru2: } Q = 0.3484(18) \text{ \AA}, \theta = 115.1(3)^\circ, \phi = 194.6(4)^\circ (N^3 S_{\text{Ru1}})$; $\text{Ru2–O81–C8–C9–N4: } Q_2 = 0.155(2) \text{ \AA}, \phi_2 = 173.7(11)^\circ (E_{\text{Ru2}})$; $\text{Ru2–N4–C13–C14–O141–Ru1: } Q = 0.486(2) \text{ \AA}, \theta = 103.3(2)^\circ, \phi = 183.2(3)^\circ (B_{\text{C14,Ru2}})$.

Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome berechnet, während alle an Sauerstoff gebundenen H-Atome in Differenzfouriersynthesen lokalisiert werden. Die O–H- und H···H-Abstände der Kristallwassermoleküle und H_2O -Liganden lassen sich auf 0.79(1) \AA beziehungsweise das 1.57fache dieses Wertes verfeinern, wobei der H951···O82-Abstand auf 1.86(5) \AA fixiert wird. Die Verfeinerung der Temperaturfaktoren aller Wasserstoffatome erfolgt auf ein gemeinsames U_{iso} . Symmetrieerzeugte Atome sind in Abbildung 2.81 mit Apostroph gekennzeichnet.

2 Ergebnisse

Pyridin-2,6-dicarbonsäure (pydcH₂) fungiert in den Strukturen von **48** und **50** im zweifach deprotonierten Zustand (pydc) als dreizähniger Ligand. Dabei verbrücken zwei pydc-Anionen zwei Rutheniumzentren, indem sie mit der Stickstoff- und einer Carboxylatfunktion an das erste Zentralatom und mit der verbleibenden Carboxylatgruppe an das zweite Zentralatom koordinieren – und umgekehrt. Zusätzlich werden die beiden Rutheniumzentren durch zwei Nitrosylliganden verbrückt, wobei die Ru(μ-NO)₂Ru-Ebene senkrecht auf der von den pydc-Liganden aufgespannten Ru(N-C-C-O)₂Ru-Ebene steht. Die Rutheniumzentren gehen zudem Ru–Ru-Einfachbindungen ein, so dass die 18-Valenzelektronen-Regel erfüllt ist ($\{\text{RuNO}\}^7 - \{\text{RuNO}\}^7$). In **48** (und **49**) stehen die Halogenidoliganden *trans* zueinander, in **50** sind die H₂O-Liganden *cis*-ständig angeordnet.

Der anionische Komplex $[\{\text{RuCl}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2]^{2-}$ besitzt C_i -Symmetrie, während die Neutralverbindung $[\{\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2]$ näherungsweise als C_2 -symmetrisches Molekül betrachtet werden kann. In beiden Zweikernkomplexen sind die Rutheniumzentren verzerrt oktaedrisch koordiniert, wobei die axialen Positionen von dem Stickstoffdonor des einen pydc-Liganden (N_{ax}) und der Carboxylatgruppe des anderen pydc-Liganden (O_{ax}) eingenommen werden. Mit durchschnittlichen O_{ax}–Ru–N_{ax}-Winkeln von 167.0° weichen die Oktaederachsen deutlich von der Linearität ab. Die äquatorialen Positionen um die Zentralmetalle sind mit zwei *cis*-NO-Funktionen (N_{äq}), einem Carboxylat-Sauerstoffatom (O_{äq}) und einem Chlorido- (**48**) beziehungsweise Aqualiganden (**50**) (Cl/H₂O_{äq}) belegt. Die Cl_{äq}–Ru–O_{äq}- und H₂O_{äq}–Ru–O_{äq}-Durchschnittswinkel sind mit 85.1° kleiner als 90°. Sowohl in **48**

Tabelle 2.50: Abstände (Å) und Winkel (°) der nichtklassischen (C–H···A) Wasserstoffbrückenbindungen in **48** (D: Donor, A: Akzeptor). Abstände (Å) der kurzen Nichtwasserstoffkontakte der Kalium-Koordinationssphäre (V: K1, W: Kontaktatom 2). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 (Wasserstoffbrückenbindungen) oder 0.2 Å (Kalium-Koordinationssphäre) unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage. Lösemittelmoleküle: (C(91/92)H₃(911–913/921–923))₂N–C(93)H(93)O(91), (C(94/95)H₃(941–943/951–953))₂N–C(96)H(96)O(92).

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
C3	H3	O92 ⁱ	3.330(4)	0.95	2.38	174
C4	H4	C11 ⁱⁱ	3.538(3)	0.95	2.66	154
C5	H5	O91 ⁱⁱⁱ	3.317(5)	0.95	2.40	161
C91	H912	C11 ^{iv}	3.677(5)	0.98	2.83	145
C91	H913	O91	2.779(6)	0.98	2.36	105
C92	H922	O92 ⁱ	3.420(6)	0.98	2.47	163
C95	H953	O92	2.780(9)	0.98	2.39	103
V	W	V···W		V	W	V···W
K1	O92	2.702(3)		K1	O72	2.819(2)
K1	O12 ⁱ	2.716(2)		K1	O72 ^v	2.876(2)
K1	O91	2.728(3)		K1	O71	3.139(2)
K1	O11	2.803(2)		K1	Ru1	4.1172(8)

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

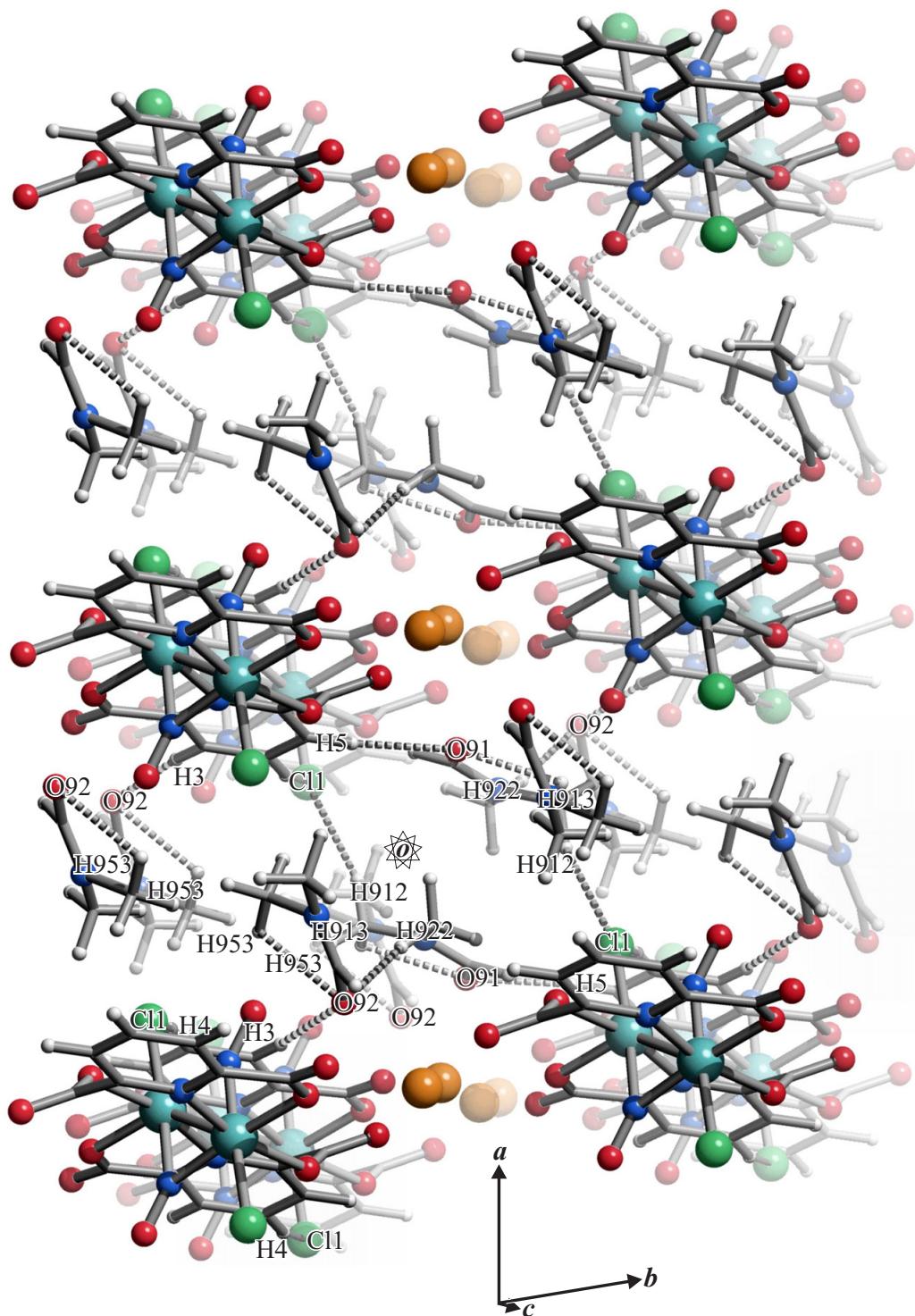


Abbildung 2.84: SCHAKAL-Darstellung der nichtklassischen Wasserstoffbrückenbindungen (gestrichelt, grau) in **48** mit Blick ungefähr entlang [001] ($-0.8 < x < 1.8$, $-0.8 < y < 0.8$, $0.2 < z < 1.8$). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 Å unterschreitet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Chlor (grün, groß), Kalium (orange-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

2 Ergebnisse

als auch in **50** werden bei der Koordination der pydc-Liganden an die Rutheniumzentren zwei Chelatfünf- und zwei Sechsringe ausgebildet.

Die Ru(μ -NO)₂Ru-Einheit in **48** ist annähernd planar, da die maximale Abweichung einzelner Atome von der mittleren Ebene nur $\pm 0.009(2)$ Å (N1) beträgt. In **50** liegen die Abweichungen bei $+0.079(1)$ (Ru1/2) und $-0.090(2)$ (O1) beziehungsweise $-0.098(2)$ Å (O2). Man erkennt hier deutlich, dass die Sauerstoffatome der μ -Nitrosylliganden aus der mittleren Ebene herausragen und damit die Planarität des Ru(μ -NO)₂Ru-Motivs beeinträchtigen. Die Ru(N—C—C—O)₂Ru-Ebene kann in beiden Komplexen nur in grober Näherung als planar angesehen werden, da die Maximalabweichungen einzelner Atome von der mittleren Ebene in **48** bereits $\pm 0.340(3)$ Å (C7) und in **50** $+0.423(2)/+0.430(2)$ (N3/N4) beziehungsweise $-0.347(3)/-0.457(3)$ Å (C7/C14) betragen. Die Ru(μ -NO)₂Ru-Ebene schließt mit Ru(N—C—C—O)₂Ru einen Winkel von 85.1 (**48**) und 89.1° (**50**) ein. Damit stehen die Ebenen in beiden Komplexen nahezu senkrecht aufeinander.

Innerhalb der Ru(μ -NO)₂Ru-Strukturmotive treten Ru—N—O-, Ru—N—Ru- und N—Ru—N-Winkel von (durchschnittlich) 137.8, 84.32(11) und 95.69(10)° (**48**) beziehungsweise 137.9, 84.1 und 95.8° (**50**) auf. Die Ru—NO- und N—O-Abstände betragen (im Durchschnitt) 1.93 und 1.187(4) Å (**48**) respektive 1.92 und 1.184 Å (**50**). Damit sind die Ru—NO-Bindungen deutlich länger als die Ru—NO-Abstände in den {RuNO}⁶-Komplexen **1–42** (1.685(7)–1.82 Å), aber kürzer als normale Ru—N-Einfachbindungen (Ru—N_{ax}: 2.081(2) Å (**48**), 2.077 Å (**50**)). Die N—O-Bindungen der beiden {RuNO}⁷—{RuNO}⁷-Komplexe sind ebenfalls länger als die von **1–42** (1.02–1.171(9) Å). Die Ru—Ru-Abstände liegen mit 2.5866(3) (**48**) und 2.5655(3) Å (**50**) deutlich unter den Werten von [{Ru(acac)₂}₂(μ -NO)₂]^[60] (2.6143(9) Å) und [{RuCl(Cp*)₂}₂(μ -NO)₂]^[61] (2.684(2) Å). Bei letzteren handelt es sich um die bislang einzigen literaturbekannten und strukturell aufgeklärten {RuNO}⁷—{RuNO}⁷-Verbindungen mit Ru(μ -NO)₂Ru-Motiv (Scifinder Scolar, Version 2006; CSD, Version 5.29, November 2007).

Die kurzen Nichtwasserstoffkontakte (V···W) der Kalium-Koordinationssphäre und die nichtklassischen (C—H···A) Wasserstoffbrückenbindungen^[81] in der Kristallstruktur von **48** sind mit den zugehörigen Symmetrieanweisungen in Tabelle 2.50 aufgeführt. Klassische Wasserstoffbrückenbindungen, π — π - oder C—H··· π -Wechselwirkungen treten nicht auf. Abbildung 2.84 zeigt einen Ausschnitt der Kristallstruktur von **48** mit Blick ungefähr entlang der [001]-Richtung. Man erkennt, dass parallel zur *ac*-Ebene Schichten von [{RuCl}₂(μ -NO)₂(μ -pydc)₂]²⁻-Anionen mit [···AAA···]-Schichtfolge vorliegen. Die DMF-Moleküle bilden parallel zur *bc*-Ebene eigene zickzackförmige Schichten aus. Die Kaliumionen sind so zwischen den [···AAA···]- und DMF-Schichten eingelagert, dass sie in voneinander isolierten Kanälen entlang [001] verlaufen und beide Schichtarten unter Ausbildung eines dreidimensionalen Koordinationsnetzwerks miteinander verknüpfen. Dabei ist jedes Kaliumion von zwei DMF- und fünf Carboxylat-Sauerstoffatomen koordiniert. Alle K···O-Kontakte unterschreiten die Summe der van-der-Waals-Radien um wenigstens 0.51 Å. Die in der Struktur von **48** auftretenden nichtklassischen C—H···O- und C—H···Cl-Wasserstoffbrückenbindungen verknüpfen die [{RuCl}₂(μ -NO)₂(μ -pydc)₂]²⁻-Einheiten und die DMF-Moleküle unter Ausbildung eines dreidimensionalen Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerks.

Die Untersuchung der intermolekularen Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von **50** zeigt, dass neben klassischen (O—H···A) und nichtklassischen (C—H···A)^[81] Wasserstoffbrückenbindun-

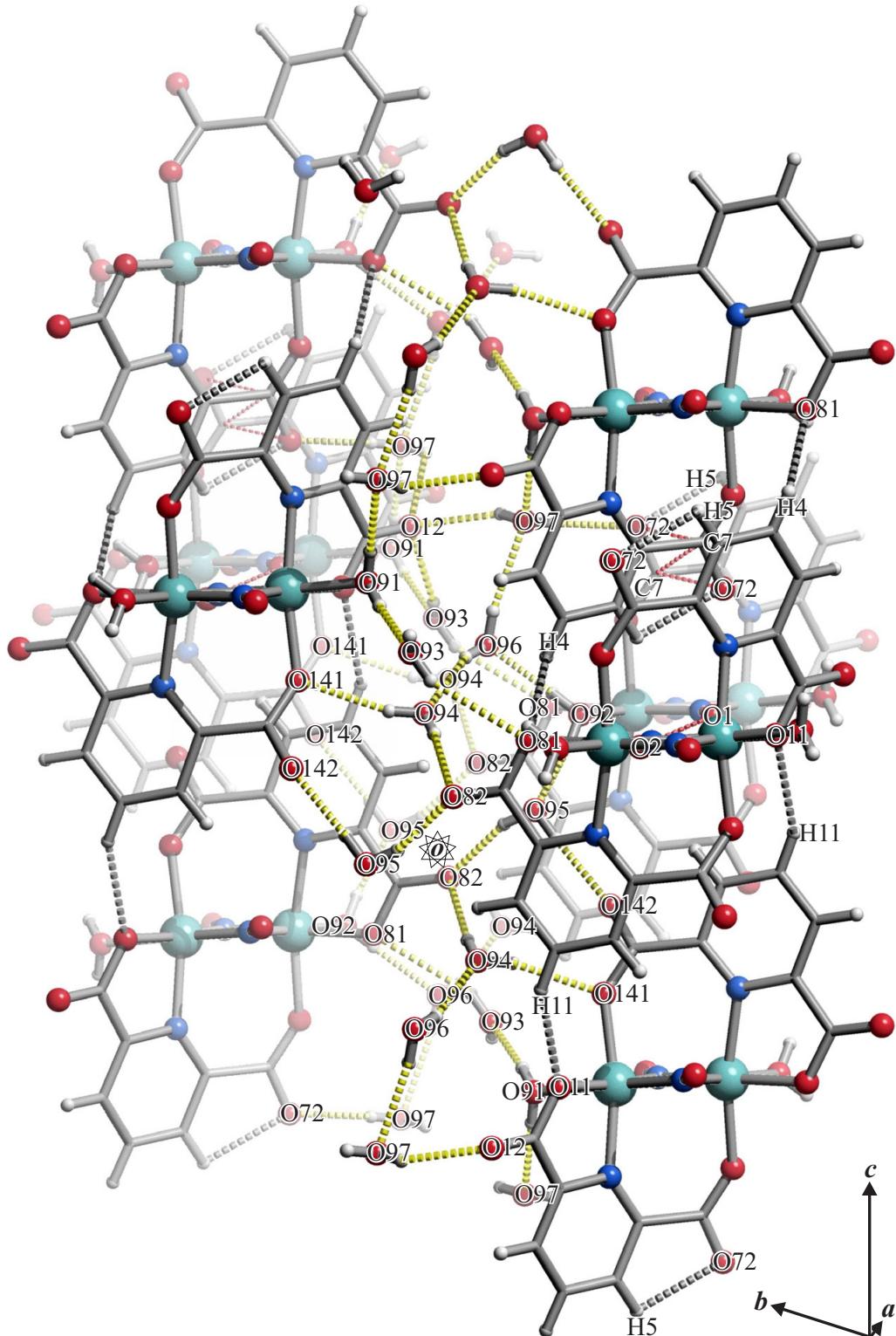


Abbildung 2.85: SCHAKAL-Darstellung der klassischen (dick gestrichelt, gelb) und nichtklassischen (dick gestrichelt, grau) Wasserstoffbrückenbindungen sowie der kurzen intermolekularen Nichtwasserstoffkontakte (dünn gestrichelt, rot) in **50** mit Blick ungefähr entlang [100] ($0.0 < x < 1.6$, $-0.8 < y < 0.8$, $-0.6 < z < 1.1$). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 \AA unterschreitet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

2 Ergebnisse

Tabelle 2.51: Abstände (Å) und Winkel (°) der klassischen (O–H···A) und nichtklassischen (C–H···A) Wasserstoffbrückenbindungen in **50** (D: Donor, A: Akzeptor). Abstände (Å) der kurzen Nichtwasserstoffkontakte (V: Kontaktatom 1, W: Kontaktatom 2). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 Å unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage. Lösemittelmoleküle: H₂(931/932)O(93), H₂(941/942)O(94), H₂(951/952)O(95), H₂(961/962)O(96), H₂(971/972)O(97).

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
O91	H911	O93	2.671(4)	0.79(3)	1.88(4)	171(3)
O91	H912	O97 ⁱ	2.660(3)	0.79(2)	1.87(2)	179(5)
O92	H921	O95 ⁱⁱ	2.589(3)	0.79(3)	1.80(3)	174(3)
O92	H922	O96 ⁱⁱ	2.607(3)	0.79(2)	1.82(2)	177(4)
O93	H931	O12 ⁱⁱ	2.836(3)	0.79(3)	2.13(3)	149(3)
O93	H932	O81 ⁱⁱⁱ	3.290(4)	0.79(3)	2.56(3)	155(3)
O94	H941	O141	2.930(3)	0.80(2)	2.16(2)	162(3)
O94	H942	O82 ⁱⁱⁱ	2.959(3)	0.79(3)	2.17(4)	173(4)
O95	H951	O82 ^{iv}	2.800(3)	0.80(2)	2.04(3)	157(3)
O95	H952	O142 ^v	2.725(3)	0.79(3)	1.94(3)	172(4)
O96	H961	O94 ^{vi}	2.720(3)	0.79(3)	1.96(3)	161(3)
O96	H962	O97	2.902(3)	0.791(16)	2.149(15)	159(3)
O97	H971	O72 ^{vii}	2.701(3)	0.79(2)	1.92(3)	167(3)
O97	H972	O12 ^{vi}	2.822(3)	0.79(3)	2.13(3)	146(4)
O97	H972	O12 ^{viii}	3.059(3)	0.79(3)	2.55(3)	124(3)
C4	H4	O81 ⁱ	3.336(4)	0.95	2.60	135
C5	H5	O72	2.666(4)	0.95	2.32	101
C11	H11	O11 ^v	3.285(3)	0.95	2.46	145
V	W	V···W		V	W	V···W
O1	O2 ⁱⁱ	2.928(3)		C7	C7 ^{ix}	3.240(4)
C7	O72 ^{ix}	2.934(4)				

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

gen auch kurze Nichtwasserstoffkontakte (V···W) vorhanden sind. Signifikante π - π - oder C–H··· π -Wechselwirkungen treten nicht auf. In Tabelle 2.51 sind alle Wechselwirkungen mit den zugehörigen Symmetrieanweisungen aufgeführt. In Abbildung 2.85 ist ein Ausschnitt der Kristallstruktur von **50** mit Blick ungefähr entlang der [100]-Richtung dargestellt. Die [{Ru(H₂O)}₂(μ-NO)₂(μ-pydc)₂]-Moleküle sind parallel zur ac-Ebene in Schichten mit [···AAA···]-Schichtfolge angeordnet. Zwischen den einzelnen Schichten sind die Kristallwassermoleküle eingelagert, die zusammen mit den H₂O-Liganden der [{Ru(H₂O)}₂(μ-NO)₂(μ-pydc)₂]-Komplexe ein ausgedehntes dreidimensionales Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk ausbilden und so die Schichten miteinander verknüpfen. Alle O–H-Donoren sind in das Wasserstoffbrückenbindungssystem einbezogen. Gemäß der Graphensatztheorie^[82,83] gelingt die Beschreibung der einfachen zyklischen Wasserstoffbrückenbindungsmuster mit den Deskriptoren R₄³(8) (quaternärer Graphensatz: O97–H972···O12···H931–O93···H911–O91···O97), R₃³(10) (ternärer

2 Ergebnisse

Graphensatz: Ru2–O92–H922···O96–H962···O97–H971···O72–C7–O71–Ru2), R₄³(10) (quaternärer Graphensatz: O141···H941–O94–H942···O82···H951–O95–H952···O142–C14–O141), R₄⁴(12) (quaternärer Graphensatz: Ru1–O91–H911···O93–H932···O81–C8–O82···H942–O94–H941···O141–Ru1), R₄⁴(12) (quaternärer Graphensatz: Ru1–O11–C1–O12···H972–O97···H962–O96–H961···O94–H941···O141–Ru1) und R₄⁴(16) (binärer Graphensatz: Ru2–O92–H921···O95–H951···O82–C8–O81–Ru2–O92–H921···O95–H951···O82–C8–O81–Ru2). Neben O–H···O-Wechselwirkungen findet man in der Struktur von **50** auch nichtklassische C–H···O-Wasserstoffbrücken. Diese existieren nur innerhalb der einzelnen Schichten und verknüpfen die aneinander gereihten Stapel von [{Ru(H₂O)}₂(μ-NO)₂(μ-pydc)₂]-Molekülen ([100]-Stapelvektor) miteinander. In jedem Molekül tritt unter Ausbildung eines fünfgliedrigen Rings eine intramolekulare C5–H5···O72-Wasserstoffbrückenbindung auf. Innerhalb der Schichten findet man zudem kurze intermolekulare Nichtwasserstoffkontakte zwischen Nitrosyl-Sauerstoffatomen einander benachbarter [{Ru(H₂O)}₂(μ-NO)₂(μ-pydc)₂]-Moleküle. Diese O1···O2-Kontakte verlaufen innerhalb der [{Ru(H₂O)}₂(μ-NO)₂(μ-pydc)₂]-Stapel zickzackförmig in [100]-Richtung. Zwischen Carboxylatgruppen benachbarter Stapel werden kurze C7···O72- und C7···C7-Kontakte ausgebildet.

In Tabelle 2.52 sind die ¹³C{¹H}-NMR-chemischen Verschiebungen der freien Pyridin-2,6-dicarbonsäure sowie der Komplexe K₂[{RuCl}₂(μ-NO)₂(μ-pydc)₂], K₂[{RuBr}₂(μ-NO)₂(μ-pydc)₂] und [{Ru(H₂O)}₂(μ-NO)₂(μ-pydc)₂] aufgeführt. Zur Aufnahme der NMR-Spektren wird d₇-DMF als Lösemittel verwendet. Der Aquakomplex ist mindestens drei Tage in Lösung beständig, während der Chloridokomplex schon nach 12–18 Stunden geringe Solvolyseerscheinungen zeigt. Die Bromidoverbindung erweist sich als am unbeständigsten und liegt bereits nach wenigen Stunden in d₇-DMF nicht mehr als Hauptspezies vor. Verwendet man d₆-DMSO als NMR-Lösemittel für K₂[{RuBr}₂(μ-NO)₂(μ-pydc)₂], wird die Solvolyse so beschleunigt, dass nach einigen Stunden nur noch Solvolyseprodukt im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zu sehen ist. Freie Pyridin-2,6-dicarbonsäure liegt als C_{2v}-symmetrisches Molekül vor und ergibt vier ¹³C{¹H}-NMR-Signale. In Lösung besitzen **48** und **49** C_i- und **50** C₂-Symmetrie. Die ¹³C{¹H}-NMR-Spektren aller drei Komplexe zeigen sieben Signale, da die Kohlenstoffatome C1/1', C2/2', C3/3', C4/4', C5/5', C6/6' und C7/7' beziehungsweise C1/8, C2/9, C3/10, C4/11, C5/12, C6/13 und C7/14 jeweils chemisch äquivalent sind.

Für die korrekte Zuordnung der ¹³C{¹H}-NMR-Signale wird ein Startpunkt benötigt, an dem zweidimensionale NMR-Methoden (¹H,¹H-COSY, ¹H,¹³C-HMQC und ¹H,¹³C-HMBC) ansetzen können. Aus DFT-Rechnungen zu den Komplexen [{RuCl}₂(μ-NO)₂(μ-pydc)₂]²⁻, [{RuBr}₂(μ-NO)₂(μ-pydc)₂]²⁻ und [{Ru(H₂O)}₂(μ-NO)₂(μ-pydc)₂] können geeignete Ausgangspunkte (Carboxylat-Kohlenstoffatome) erhalten werden. Die DFT-NMR-Signale in Tabelle 2.52 stellen Mittelwerte dar, da die Berechnung aller drei Komplexe unter Ausschluss von Symmetrie (*nosym*) erfolgt. In [{RuX}₂(μ-NO)₂(μ-pydc)₂]²⁻ (X = Cl, Br) stimmt die relative Reihenfolge der vollständig berechneten und der mittels 2D-NMR-Methoden und DFT-Ausgangspunkt bestimmten ¹³C{¹H}-NMR-Signale vollständig überein. Außerdem liegen die DFT-Einzelwerte, aus denen sich die tabellierten Mittelwerte ergeben, sehr eng beieinander. Bei den DFT-Ergebnissen für [{Ru(H₂O)}₂(μ-NO)₂(μ-pydc)₂] stimmt die Reihenfolge der Carboxylatgruppen (C1/8, C7/14), die Signale der Kohlenstoffatome C2/9 und C6/13 beziehungsweise C3/10 und C5/12 sind jedoch jeweils vertauscht. Allerdings sind die Unterschiede zwischen den DFT-Einzelwerten, aus

2 Ergebnisse

Tabelle 2.52: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) des freien Liganden Pyridin-2,6-dicarbonsäure sowie der Komplexe $\text{K}_2[\{\text{RuCl}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2]$, $\text{K}_2[\{\text{RuBr}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2]$ und $[\{\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2]$. Der *coordination induced shift* (CIS) (in ppm) der Kohlenstoffatome wird gemäß $\delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{freier Ligand}}$ ($\Delta\delta$) berechnet. Unter den CIS-Werten sind die Mittelwerte der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemischen Verschiebungen (in ppm) aufgeführt, die sich aus DFT-Berechnungen für die Komplexe $[\{\text{RuCl}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2]^{2-}$, $[\{\text{RuBr}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2]^{2-}$ und $[\{\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2]$ ergeben (PBE1PBE/SDD für Ruthenium/6-311++G(2d, p) für Nichtmetallatome; TMS als Referenz) (Nummerierung der Kohlenstoffatome: Abbildung 2.81).

		C1/1'	C2/2'	C3/3'	C4/4'	C5/5'	C6/6'	C7/7'
		C1/8	C2/9	C3/10	C4/11	C5/12	C6/13	C7/14
Pyridin-2,6-dicarbonsäure ^a	δ	165.95	148.76	128.19	140.14	128.19	148.76	165.95
$\text{K}_2[\{\text{RuCl}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2]$ ^b	δ	170.84	155.97	126.95	141.23	128.44	161.54	169.43
	$\Delta\delta$	4.89	7.21	-1.24	1.09	0.25	12.78	3.48
$[\{\text{RuCl}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2]^{2-}$ ^c	δ	176.02	164.97	127.42	136.76	131.33	169.56	174.22
$\text{K}_2[\{\text{RuBr}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2]$ ^c	δ	171.36	156.06	126.94	141.40	128.55	161.73	170.01
	$\Delta\delta$	5.41	7.30	-1.25	1.26	0.36	12.97	4.06
$[\{\text{RuBr}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2]^{2-}$ ^c	δ	175.95	164.82	127.44	137.01	131.47	169.87	174.60
$[\{\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2]$ ^d	δ	170.87	152.78	129.07	143.35	130.38	160.35	168.95
	$\Delta\delta$	4.92	4.02	0.88	3.21	2.19	11.59	3.00
$[\{\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2]$ ^e	δ	174.58	162.36	135.57	144.88	135.53	160.58	174.42

^a d₇-DMF, 100.53 MHz, 24 °C; ^b d₇-DMF, 100.53 MHz, 24 °C; ^c d₇-DMF, 100.53 MHz, 23 °C; ^d d₇-DMF, 67.93 MHz, 25 °C; ^e DFT.

denen sich der tabellierte Mittelwert zusammensetzt, teilweise gravierend: C2/9 und C6/13 liegen laut DFT-Rechnungen bei 157.49/167.22 und 164.88/156.28 ppm. Zudem sind die Mittelwerte für C3/10 und C5/12 mit 135.6 und 135.5 ppm fast identisch. Eine Differenzierung zwischen C2/9 und C6/13 respektive C3/10 und C5/12 aufgrund von DFT-Daten ist deshalb nicht sinnvoll.

Die größten CIS-Werte der Verbindungen **48–50** treten bei den quartären Pyridin-Kohlenstoffatomen C6/6' beziehungsweise C6/13 ($\overline{\Delta\delta} = 12.4$ ppm) auf, die Teil der N–C–C–O-Brücke zwischen den Rutheniumzentren sind. Die anderen beiden quartären C-Atome des Aromaten (C2/2' respektive C2/9) sind in Chelatfünfringe eingebunden und besitzen einen deutlich geringeren $\overline{\Delta\delta}$ -Wert (6.2 ppm). Die axialen Carboxylat-Kohlenstoffatome C7/7' und C7/14 sind zwar ebenfalls an der N–C–C–O-Brücke beteiligt, zeigen aber mit CIS-Werten zwischen 3.00 und 4.06 ppm vergleichsweise geringe Tieffeldverschiebungen in Bezug auf pydcH₂. Etwas größere Verschiebungen treten bei den äquatorialen Carboxylatgruppen ($\overline{\Delta\delta} = 5.1$ ppm) auf. Die übrigen Kohlenstoffatome der Produkte besitzen geringe bis negative $\Delta\delta$ -Werte.

2.2.5 $\{\text{RuNO}\}^7\text{-}\{\text{RuNO}\}^7$ -Komplexe mit Chelidamsäure

Setzt man die $\{\text{RuNO}\}^6$ -Edukte $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ und $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_5]$ in reduzierendem Milieu mit Chelidamsäure (chelH_3) um, so erhält man die $\{\text{RuNO}\}^7\text{-}\{\text{RuNO}\}^7$ -Komplexe $\text{K}_2[\{\text{RuCl}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-chelH})_2] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (**51**) und $\text{K}_2[\{\text{RuBr}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-chelH})_2] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (**52**) (Abbildung 2.86).

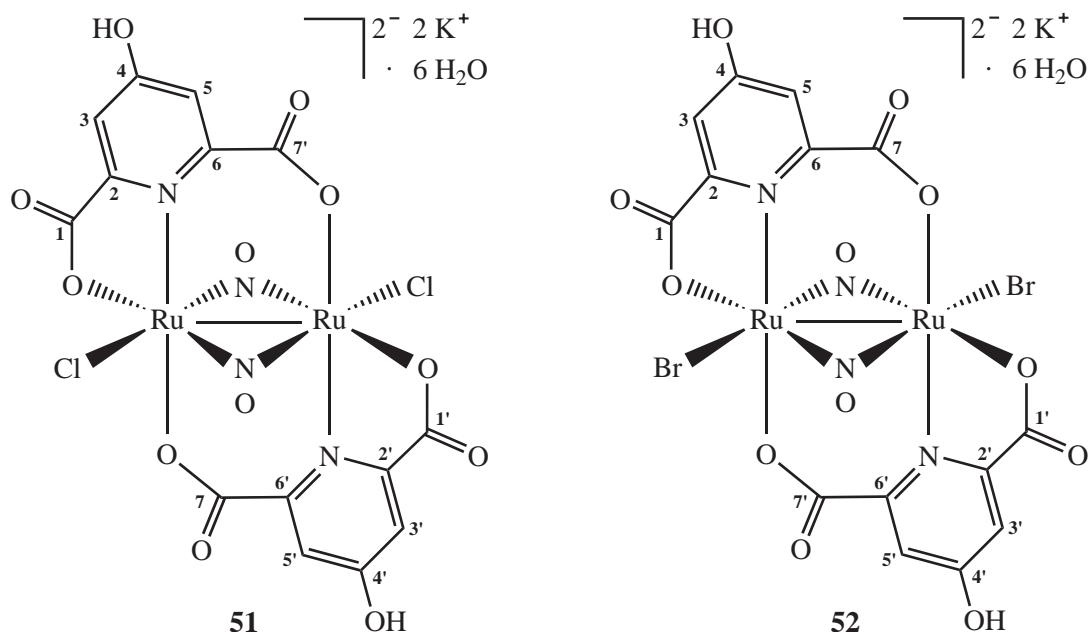


Abbildung 2.86: Strukturformeln von $\text{K}_2[\{\text{RuCl}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-chelH})_2] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (**51**) und $\text{K}_2[\{\text{RuBr}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-chelH})_2] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (**52**). Die Ziffern geben die verwendete Nummerierung der Kohlenstoffatome des Liganden an.

Die Darstellung des Chloridoproducts erfolgt ausgehend von äquimolaren Mengen Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat und Chelidamsäure, die in einem Ethanol/Wasser-Gemisch suspendiert werden. Man stellt den pH-Wert mit Kalilauge auf acht ein und erhitzt eine Stunde unter Rückfluss. Nach Entfernen des Lösemittels wird das Rohprodukt gereinigt, indem man es mehrfach in Methanol und Wasser suspendiert und zentrifugiert. Braune Kristalle von **51** (Abbildung 2.87) bilden sich innerhalb von drei Tagen, wenn man die vereinigten wässrigen Zentrifugate in ein offenes Kristallisierungsgefäß filtriert, das bei Raumtemperatur gelagert wird. Komplex **52** kann erhalten werden, indem man Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat, Chelidamsäure und Kaliumhydroxid im Verhältnis 1:1:2 in einem Ethanol/Wasser-Gemisch suspendiert und zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wird das Lösemittel vollständig entfernt und das Rohprodukt mit Methanol versetzt. Man lagert die Suspension 24 Stunden bei 4 °C, isoliert dann den Feststoff und nimmt ihn mit wenig Wasser auf. Nach der Zentrifugation wird der klare Überstand in ein offenes Kristallisierungsgefäß filtriert, in dem sich innerhalb einer Woche bei Raumtemperatur braune Kristalle von **52** (Abbildung 2.88) bilden.

51 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ mit zwei Einheiten $\text{K}_2[\{\text{RuCl}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-chelH})_2] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält eine halbe Komplexeinheit $\text{K}_2[\{\text{RuCl}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-chelH})_2]$ und drei H_2O -Moleküle, deren Wasserstoffatome sich in Differenzfouriersynthesen lokalisieren lassen. Die O–H- und H···H-Abstände der Kristallwassermoleküle wer-

2 Ergebnisse

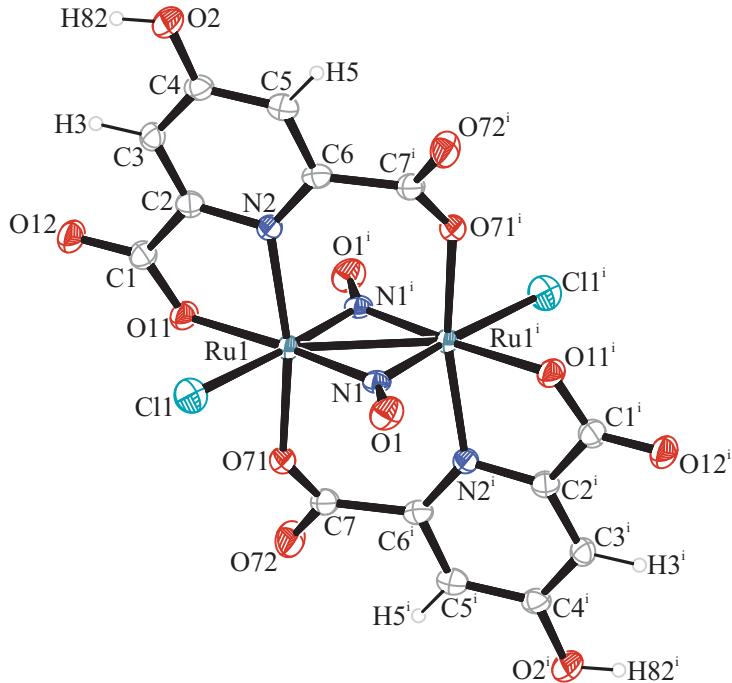


Abbildung 2.87: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $\{[\text{RuCl}]_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-chelH})\}_2^{2-}$ in Kristallen von **51**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthalts wahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit enthält nur das halbe Komplexanion. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): Ru1–Cl1 2.3986(19), Ru1–O11 2.058(3), Ru1–O71 2.065(3), Ru1–N1 1.917(4), Ru1–N2 2.074(4), Ru1–Ru1ⁱ 2.5650(5), Ru1–N1ⁱ 1.925(5), N1–O1 1.190(7); Cl1–Ru1–O11 85.07(12), Cl1–Ru1–O71 91.26(12), Cl1–Ru1–N1 88.55(15), Cl1–Ru1–N2 88.21(14), Cl1–Ru1–Ru1ⁱ 136.79(5), Cl1–Ru1–N1ⁱ 175.22(13), O11–Ru1–O71 85.95(14), O11–Ru1–N1 173.62(19), O11–Ru1–N2 80.27(15), O11–Ru1–Ru1ⁱ 138.14(12), O11–Ru1–N1ⁱ 90.16(17), O71–Ru1–N1 94.24(17), O71–Ru1–N2 166.20(15), O71–Ru1–Ru1ⁱ 91.91(9), O71–Ru1–N1ⁱ 88.33(18), N1–Ru1–N2 99.53(17), N1–Ru1–Ru1ⁱ 48.24(15), N1–Ru1–N1ⁱ 96.2(2), N2–Ru1–Ru1ⁱ 97.91(11), N2–Ru1–N1ⁱ 91.05(19), Ru1ⁱ–Ru1–N1ⁱ 47.99(13), Ru1–O11–C1 112.9(3), Ru1–O71–C7 139.0(4), Ru1–N1–O1 139.8(4), Ru1–N1–Ru1ⁱ 83.8(2), O1–N1–Ru1ⁱ 136.4(3), Ru1–N2–C2 109.4(3), Ru1–N2–C6 132.4(3). Torsionswinkel ($^\circ$): O11–C1–C2–N2 0.3(9); N2–C6–C7ⁱ–O71ⁱ 20.5(10). Faltungsparameter: [76–79] Ru1–O11–C1–C2–N2: $Q_2 = 0.279(4)$ \AA , $\phi_2 = 359.2(11)^\circ$ (${}^{\text{Ru1}}E$); Ru1–N2–C6–C7ⁱ–O71ⁱ–Ru1ⁱ: $Q = 0.408(4)$ \AA , $\theta = 84.5(6)^\circ$, $\phi = 23.7(6)^\circ$ (${}^{\text{C7}}T_{\text{N2}}$). Symmetrieschlüssel: ⁱ 1 – x , 1 – y , 1 – z .

den auf 0.95(1) \AA beziehungsweise das 1.57fache dieses Wertes verfeinert, wobei die H931...O92- und H932...O12-Abstände auf 1.84(3) und 1.93(3) \AA fixiert werden. Die Lagen der an Kohlenstoff und Sauerstoff gebundenen H-Atome von chelH werden berechnet. Die Verfeinerung der Temperaturfaktoren aller Wasserstoffatome erfolgt auf ein gemeinsames U_{iso} . Die Strukturlösung von **52** gelingt in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. In der Elementarzelle sind zwei Einheiten $\text{K}_2[\{[\text{RuBr}]_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-chelH})\}_2 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ vorhanden. Die asymmetrische Einheit enthält eine halbe Komplexeinheit $\text{K}_2[\{[\text{RuBr}]_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-chelH})\}]$ und drei H_2O -Moleküle, deren Wasserstoffatome in Differenzfouriersynthesen lokalisiert werden. Die O–H- und H...H-Abstände der Kristallwassermoleküle werden auf 0.92(1) \AA beziehungsweise das 1.57fache dieses Wertes verfeinert, wobei die H911...O12- und H912...O93-Abstände auf 1.99(5) und 1.93(5) \AA fixiert werden. Die Lagen der an Kohlenstoff und Sauerstoff gebundenen H-Atome der chelH-Liganden werden berechnet. Die Verfeinerung der Temperaturfaktoren aller Wasserstoffatome erfolgt auf ein gemeinsames U_{iso} . Symmetrieerzeugte Atome sind in Abbildung 2.86 mit Apostroph gekennzeichnet.

Chelidamsäure (chelH3) koordiniert in den Komplexen **51** und **52** als zweifach deprotonierter, dreizähniger Ligand (chelH) an die Zentralmetalle. Dabei verbrücken zwei chelH-Moleküle zwei $\{\text{RuNO}\}^7$ -Zentren, indem sie mit der Stickstoff- und einer Carboxylatfunktion an das erste Zentralatom und mit der verbleibenden Carboxylatgruppe an das zweite Zentralatom koordinieren – und umgekehrt. Zusätzlich sind die Rutheniumzentren über zwei μ -Nitrosylliganden verbrückt, wobei die $\text{Ru}(\mu\text{-NO})_2\text{Ru}$ -Ebene senkrecht auf der von den chelH-Liganden aufgespannten $\text{Ru}(\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{O})_2\text{Ru}$ -Ebene steht. Die Rutheniumzentren gehen Ru–Ru-Einfachbindungen ein, so dass die 18-Valenzelektronen-Regel erfüllt ist ($\{\text{RuNO}\}^7-\{\text{RuNO}\}^7$). Die Halogenidoliganden sind in Bezug auf die Ru–Ru-Achse *trans* zueinander angeordnet.

Die anionischen Komplexe $[\{\text{RuX}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-chelH})_2]^{2-}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) besitzen C_i -Symmetrie. In beiden Verbindungen sind die Ruthenium-Zentralatome verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die axialen Positionen werden von Stickstoffdonoren (N_{ax}) und Carboxylat-Sauerstoffatomen (O_{ax}) des chelH-Liganden eingenommen. Die $\text{O}_{\text{ax}}\text{-Ru-N}_{\text{ax}}$ -Winkel der Oktaederachsen weichen mit Werten von durch-

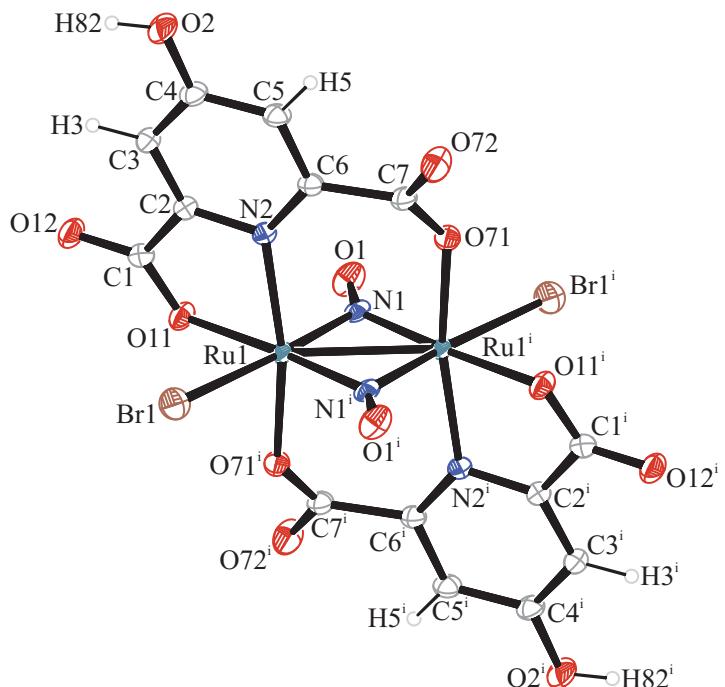


Abbildung 2.88: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\{\text{RuBr}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-chelH})_2]^{2-}$ in Kristallen von **52**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit enthält nur das halbe Komplexanion. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): Ru1-Br1 2.5365(6), Ru1-O11 2.063(3), Ru1-N1 1.942(3), Ru1-N2 2.079(3), Ru1-Ru1^i 2.5662(4), Ru1-O71^i 2.073(3), Ru1-N1^i 1.915(3), N1-O1 1.179(5); Br1-Ru1-O11 85.61(9), Br1-Ru1-N1 175.19(11), Br1-Ru1-N2 87.97(9), Br1-Ru1-Ru1^i 136.97(2), Br1-Ru1-O71^i 91.81(9), Br1-Ru1-N1^i 88.22(10), O11-Ru1-N1 89.58(14), O11-Ru1-N2 80.20(12), O11-Ru1-Ru1^i 137.42(9), O11-Ru1-O71^i 85.78(12), O11-Ru1-N1^i 173.82(13), N1-Ru1-N2 91.35(13), N1-Ru1-Ru1^i 47.84(10), N1-Ru1-O71^i 87.69(13), N1-Ru1-N1^i 96.59(14), N2-Ru1-Ru1^i 97.89(9), N2-Ru1-O71^i 165.96(12), N2-Ru1-N1^i 99.21(13), $\text{Ru1}^i\text{-Ru1-O71}^i$ 91.84(8), $\text{Ru1}^i\text{-Ru1-N1}^i$ 48.74(10), $\text{O71}^i\text{-Ru1-N1}^i$ 94.82(12), Ru1-O11-C1 112.8(3), C7-O71-Ru1^i 138.4(3), Ru1-N1-O1 135.3(3), Ru1-N1-Ru1^i 83.41(13), O1-N1-Ru1^i 141.2(3), Ru1-N2-C2 109.3(2), Ru1-N2-C6 132.6(3). Torsionswinkel ($^\circ$): O11-C1-C2-N2 1.4(5); N2-C6-C7-O71 22.1(6). Faltungsparameter: ^[76-79] Ru1-O11-C1-C2-N2 : $Q_2 = 0.280(3)$ \AA , $\phi_2 = 357.1(8)^\circ$ ($\text{Ru1}^i E$); $\text{Ru1-N2-C6-C7-O71-Ru1}^i$: $Q = 0.420(3)$ \AA , $\theta = 84.7(4)^\circ$, $\phi = 22.5(4)^\circ$ ($\text{C7} T_{\text{N2}}$). Symmetrieschlüssel: i $1-x, -y, 1-z$.

2 Ergebnisse

schnittlich 166.1° deutlich von der Linearität ab. Die äquatorialen Positionen um die Zentralatome werden von zwei *cis*-Nitrosylgruppen (N_{aq}), einem Carboxylat-Sauerstoffatom (O_{aq}) und einem Halogenidoliganden ($\text{Cl}/\text{Br}_{\text{aq}}$) belegt. Die $\text{Cl}_{\text{aq}}-\text{Ru}-\text{O}_{\text{aq}}$ - und $\text{Br}_{\text{aq}}-\text{Ru}-\text{O}_{\text{aq}}$ -Durchschnittswinkel sind mit 85.3° kleiner als 90° . Bei der Koordination von chelH an die Rutheniumzentren werden in **51** und **52** jeweils zwei Chelatfünf- und zwei Sechsringe ausgebildet.

Die $\text{Ru}(\mu\text{-NO})_2\text{Ru}$ -Einheit ist in beiden Komplexen annähernd planar. Die maximale Abweichung einzelner Atome (N_2) von der mittleren Ebene beträgt $\pm 0.001(4)$ (**51**) und $\pm 0.004(3)$ Å (**52**). Die $\text{Ru}(\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{O})_2\text{Ru}$ -Ebene kann sowohl in der Chlorido- als auch in der Bromidoverbindung nur in grober Näherung als planar angesehen werden, da die Maximalabweichungen von den mittleren Ebenen (C_7) bereits bei $\pm 0.228(7)$ (**51**) und $\pm 0.237(4)$ Å (**52**) liegen. Die $\text{Ru}(\mu\text{-NO})_2\text{Ru}$ -Ebene schließt mit $\text{Ru}(\text{N}-\text{C}-\text{C}-\text{O})_2\text{Ru}$ einen Winkel von 85.0 (**51**) beziehungsweise 84.2° (**52**) ein, so dass die Ebenen in beiden Strukturen nahezu senkrecht aufeinander stehen.

Innerhalb der $\text{Ru}(\mu\text{-NO})_2\text{Ru}$ -Strukturmotive treten $\text{Ru}-\text{N}-\text{O}$ -, $\text{Ru}-\text{N}-\text{Ru}$ - und $\text{N}-\text{Ru}-\text{N}$ -Winkel von (durchschnittlich) 138.1 , $83.8(2)$ und $96.2(2)^\circ$ (**51**) respektive 138.3 , $83.41(13)$ und $96.59(14)^\circ$ (**52**) auf. Die $\text{Ru}-\text{NO}$ - und $\text{N}-\text{O}$ -Abstände betragen (im Durchschnitt) 1.92 und $1.190(7)$ Å (**51**) beziehungsweise 1.93 und $1.179(5)$ Å (**52**). Die $\text{Ru}-\text{NO}$ -Bindungen sind damit deutlich länger als in den $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexen **1–42** ($1.685(7)$ – 1.82 Å), aber kürzer als normale $\text{Ru}-\text{N}$ -Einfachbindungen ($\text{Ru}-\text{N}_{\text{ax}}$: $2.074(4)$ Å (**51**), $2.079(3)$ Å (**52**)). Die $\text{N}-\text{O}$ -Abstände sind ebenfalls größer als in **1–42** (1.02 – $1.171(9)$ Å). Mit $2.5650(5)$ und $2.5662(4)$ Å liegt der $\text{Ru}-\text{Ru}$ -Abstand sowohl in **51** als auch in **52** deutlich unter den Werten von $[\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ ^[60] ($2.6143(9)$ Å) und $[\{\text{RuCl}(\text{Cp}^*)\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ ^[61] ($2.684(2)$ Å). Bei letzteren handelt es sich um die bislang einzigen strukturell aufgeklärten $\{\text{RuNO}\}^7$ – $\{\text{RuNO}\}^7$ -Verbindungen mit $\text{Ru}(\mu\text{-NO})_2\text{Ru}$ -Strukturmotiv (Scifinder Scolar, Version 2006; CSD, Version 5.29, November 2007).

Die kurzen Nichtwasserstoffkontakte ($\text{V}\cdots\text{W}$) der Kalium-Koordinationssphären sowie die klassischen ($\text{O}-\text{H}\cdots\text{A}$) und nichtklassischen ($\text{C}-\text{H}\cdots\text{A}$)^[81] Wasserstoffbrückenbindungen in den Kristallstrukturen von **51** und **52** sind mit den zugehörigen Symmetrieanweisungen in den Tabellen 2.53 und 2.54 aufgeführt. Signifikante π - π - oder $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ -Wechselwirkungen treten nicht auf. **51** und **52** sind isotyp.

In Abbildung 2.89 ist ein Ausschnitt der Kristallstruktur von **51** mit Blick ungefähr entlang der [100]-Richtung dargestellt. Parallel zur *ac*-Ebene treten A- und B-Schichten von $[\{\text{RuCl}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-chelH})_2]^{2-}$ -Anionen mit $[\cdots\text{ABABAB}\cdots]$ -Schichtfolge auf. Zwischen den anionischen Schichten sind die K^+ -Ionen und Kristallwassermoleküle eingelagert, die für den Zusammenhalt in und zwischen den Schichten sorgen. Jedes Kaliumion ist von sieben Sauerstoffatomen umgeben, deren Abstand zu K^+ die Summe der van-der-Waals-Radien um wenigstens 0.79 Å unterschreitet. Die Kristallwassermoleküle bilden zusammen mit den Hydroxyfunktionen der chelH-Liganden ein ausgedehntes dreidimensionales Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk aus, in das alle $\text{O}-\text{H}$ -Donoren miteinbezogen sind. Die graphensatztheoretische Beschreibung^[82, 83] der einfachen zyklischen Wasserstoffbrückenbindungs muster gelingt mit den Deskriptoren $R_3^3(10)$ (ternärer Graphensatz: $\text{Ru1}-\text{Cl1}\cdots\text{H922}-\text{O92}\cdots\text{H931}-\text{O93}-\text{H932}\cdots\text{O12}-\text{C1}-\text{O11}-\text{Ru1}$) und $R_4^4(14)$ (quaternärer Graphensatz: $\text{Ru1}-\text{N2}-\text{C2}-\text{C3}-\text{C4}-\text{O2}-\text{H82}\cdots\text{O93}-\text{H931}\cdots\text{O92}-\text{H921}\cdots\text{O91}-\text{H912}\cdots\text{Cl1}-\text{Ru1}$). Nichtklassische Wasserstoffbrückenbindun-

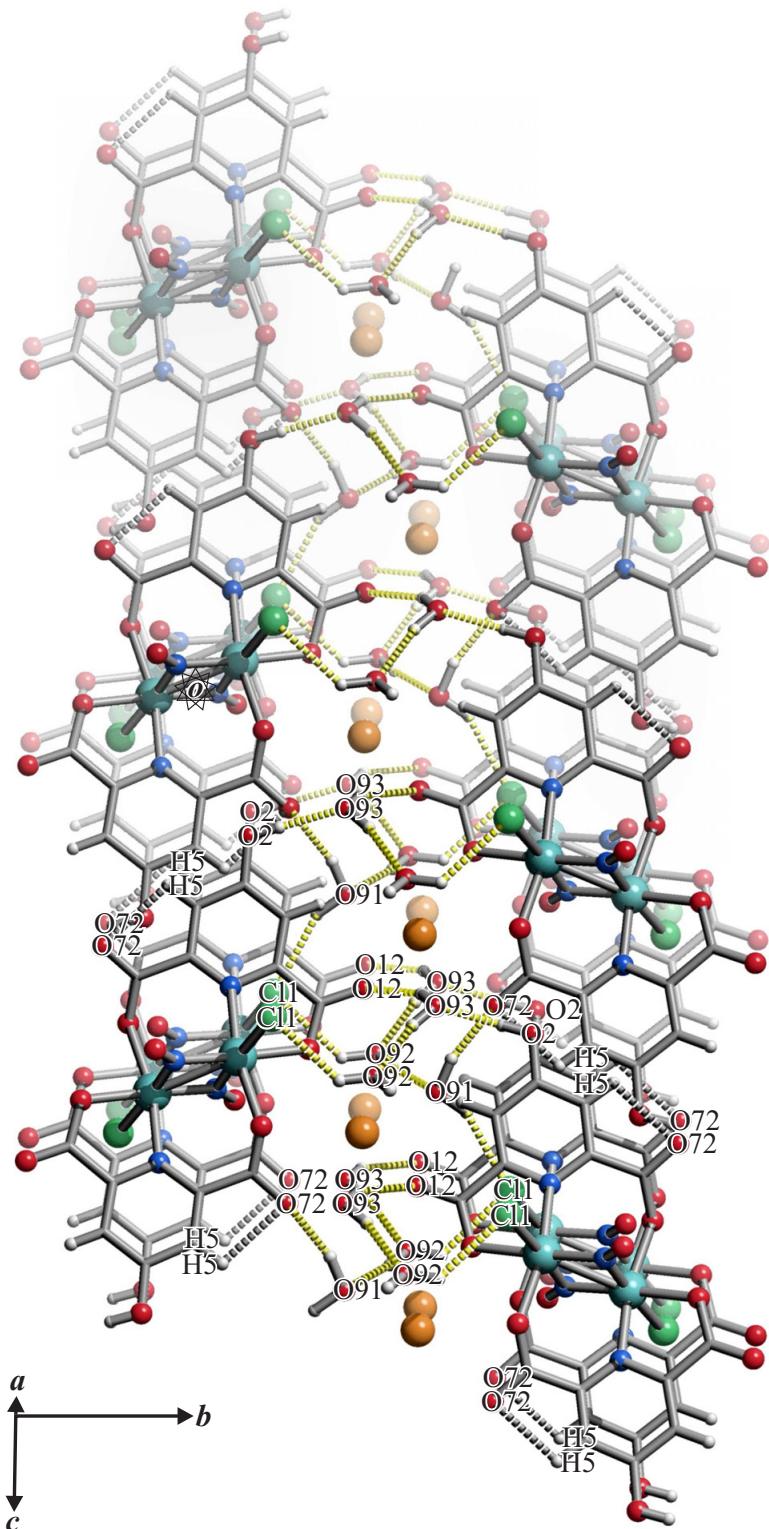


Abbildung 2.89: SCHAKAL-Darstellung der klassischen (gestrichelt, gelb) und nichtklassischen (gestrichelt, grau) Wasserstoffbrückenbindungen in **51** mit Blick ungefähr entlang [100] ($0.0 < x < 1.75$, $-0.1 < y < 0.6$, $-1.25 < z < 1.75$). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 \AA unterschreitet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Chlor (grün, groß), Kalium (orange-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

2 Ergebnisse

Tabelle 2.53: Abstände (Å) und Winkel (°) der klassischen (O–H···A) und nichtklassischen (C–H···A) Wasserstoffbrückenbindungen in **51** (D: Donor, A: Akzeptor). Abstände (Å) der kurzen Nichtwasserstoffkontakte der Kalium-Koordinationssphäre (V: K1, W: Kontaktatom 2). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 (Wasserstoffbrückenbindungen) oder 0.2 Å (Kalium-Koordinationssphäre) unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage. Lösemittelmoleküle: H₂(911/912)O(91), H₂(921/922)O(92), H₂(931/932)O(93).

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
O2	H82	O93 ⁱ	2.692(6)	0.84	1.85	178
O91	H911	O72 ⁱⁱ	2.794(6)	0.96(3)	1.89(4)	155(5)
O91	H912	C11 ⁱⁱⁱ	3.278(5)	0.96(4)	2.40(4)	152(4)
O92	H921	O91 ^{iv}	2.965(10)	0.95(7)	2.03(6)	171(5)
O92	H922	C11	3.180(6)	0.95(4)	2.53(5)	126(5)
O93	H931	O92 ⁱⁱⁱ	2.796(9)	0.92(6)	1.90(7)	168(6)
O93	H932	O12 ⁱⁱⁱ	2.895(8)	0.99(7)	2.00(6)	149(4)
C5	H5	O72 ^v	2.728(6)	0.95	2.40	100
V	W	V···W		V	W	V···W
K1	O12 ^{vi}	2.659(5)		K1	O72	2.835(4)
K1	O11	2.689(4)		K1	O71	2.848(4)
K1	O91	2.734(6)		K1	O92	2.854(7)
K1	O93	2.818(7)		K1	Ru1	3.8925(14)

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

gen treten in der Struktur von **51** nur in Form von intramolekularen C5–H5···O72-Wechselwirkungen auf.

Abbildung 2.90 zeigt einen Ausschnitt der Kristallstruktur von **52** mit Blick ungefähr entlang der [100]-Richtung. Wie in der Struktur von **51** findet man auch hier parallel zur ac-Ebene Schichten von $\left[\{\text{RuBr}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-chelH})_2\right]^{2-}$ -Anionen mit $[\cdots\text{ABABAB}\cdots]$ -Schichtfolge. Die Kaliumionen und Kristallwassermoleküle sind zwischen A und B beziehungsweise B und A eingelagert und sorgen für die Verknüpfung der $\left[\{\text{RuBr}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-chelH})_2\right]^{2-}$ -Einheiten in und zwischen den Schichten. Die H₂O-Moleküle bauen zusammen mit der O–H-Funktion der chelH-Liganden ein dreidimensionales Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk auf, in dem jeder O–H-Donor mit einem Akzeptoratom wechselwirkt. Dabei werden unter anderem einige einfache zyklische Wasserstoffbrückenbindungs muster ausgebildet, deren graphensatztheoretische Beschreibung^[82,83] mit den Deskriptoren R₃³(10) (ternärer Graphensatz: Ru1–Br1···H931–O93···H912–O91–H911···O12–C1–O11–Ru1) und R₄⁴(14) (quaternärer Graphensatz: Ru1–N2–C2–C3–C4–O2–H82···O91–H912···O93–H932···O92–H921···Br1–Ru1) gelingt. Die einzige nichtklassische Wasserstoffbrückenbindung in der Struktur von **52** tritt zwischen H3 von chelH und dem Sauerstoffatom des Kristallwassermoleküls H₂O(93) auf. In der Koordinationssphäre der Kaliumionen liegen sieben Sauerstoffatome. Alle K···O-Abstände unterschreiten die Summe der van-der-Waals-Radien um wenigstens 0.77 Å. Mit Ausnahme der nichtklassischen Wasserstoffbrückenbindungen sind in **51** und **52** die gleichen intermolekularen Wechselwirkungsmuster vorhanden.

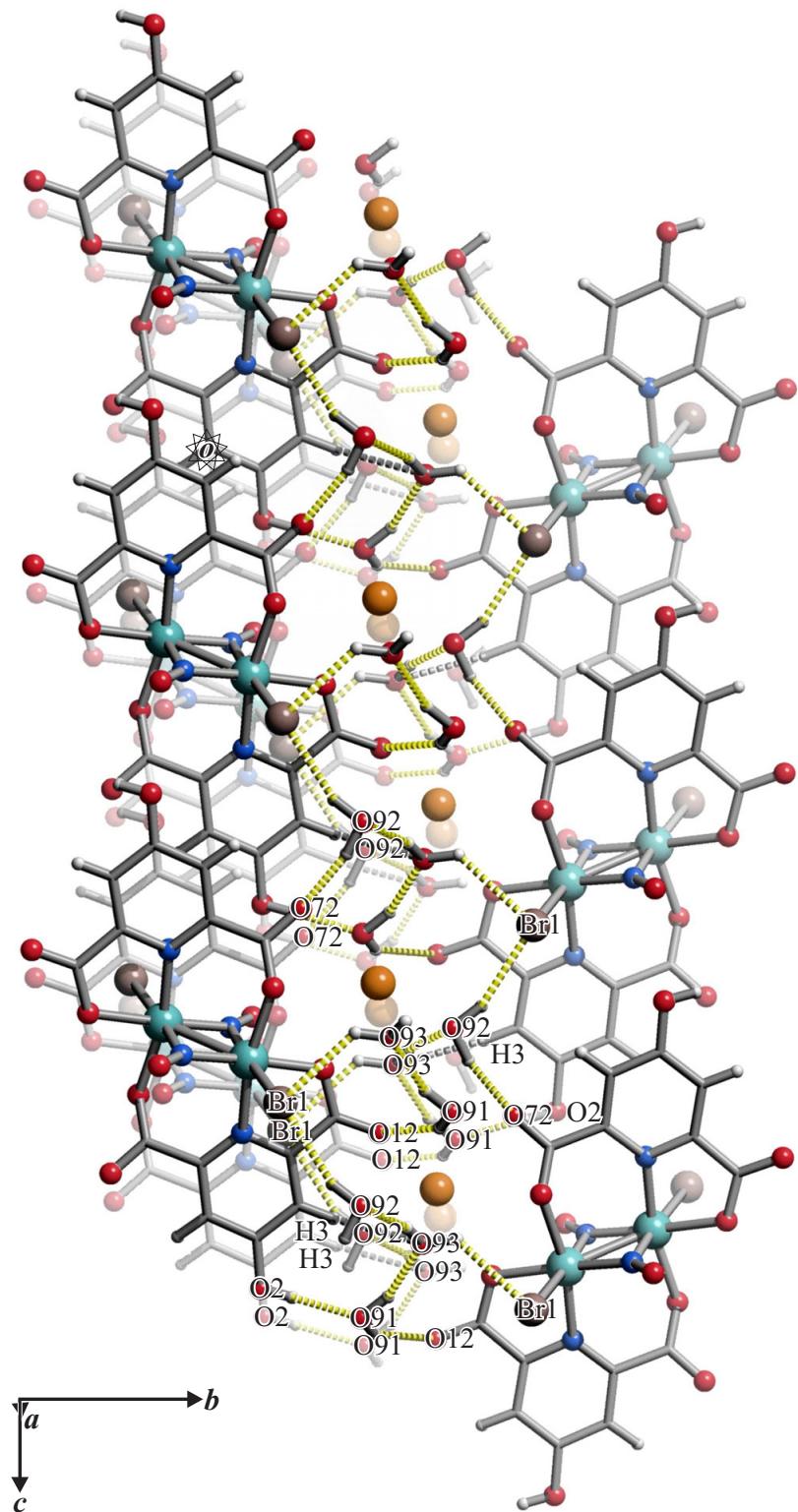


Abbildung 2.90: SCHAKAL-Darstellung der klassischen (gestrichelt, gelb) und nichtklassischen (gestrichelt, grau) Wasserstoffbrückenbindungen in **52** mit Blick ungefähr entlang [100] ($0.0 < x < 2.0$, $-0.1 < y < 0.6$, $-1.0 < z < 2.3$). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 \AA unterschreitet. Halbe Komplexmoleküle sind nicht abgebildet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Brom (rosa-braun, groß), Kalium (orange-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

2 Ergebnisse

Tabelle 2.54: Abstände (Å) und Winkel (°) der klassischen (O–H···A) und nichtklassischen (C–H···A) Wasserstoffbrückenbindungen in **52** (D: Donor, A: Akzeptor). Abstände (Å) der kurzen Nichtwasserstoffkontakte der Kalium-Koordinationssphäre (V: K1, W: Kontaktatom 2). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 (Wasserstoffbrückenbindungen) oder 0.2 Å (Kalium-Koordinationssphäre) unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage. Lösemittelmoleküle: H₂(911/912)O(91), H₂(921/922)O(92), H₂(931/932)O(93).

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
O2	H82	O91 ⁱ	2.704(5)	0.84	1.87	179
O91	H911	O12 ⁱⁱ	2.905(6)	0.92(4)	2.09(4)	147(4)
O91	H912	O93 ⁱⁱⁱ	2.778(7)	0.92(4)	1.90(5)	158(4)
O92	H921	Br1 ⁱⁱ	3.395(4)	0.94(4)	2.51(4)	158(4)
O92	H922	O72 ^{iv}	2.791(5)	0.93(3)	1.88(4)	167(4)
O93	H931	Br1 ^v	3.310(5)	0.92(3)	2.67(4)	127(4)
O93	H932	O92 ^{vi}	2.891(7)	0.93(4)	1.98(4)	168(4)
C3	H3	O93	3.475(6)	0.95	2.60	153
V	W	V···W		V	W	V···W
K1	O12	2.672(4)		K1	O71 ^{vii}	2.854(3)
K1	O11 ^v	2.693(3)		K1	O91	2.862(5)
K1	O92	2.752(4)		K1	O93	2.874(6)
K1	O72 ^{vii}	2.818(3)		K1	Ru1 ^v	3.9035(11)

Symmetrieschlüssel: ⁱ $-\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$; ⁱⁱ $1 + x, y, z$; ⁱⁱⁱ $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, -\frac{1}{2} + z$; ^{iv} $2 - x, -y, 2 - z$; ^v $\frac{1}{2} + x, \frac{1}{2} - y, \frac{1}{2} + z$; ^{vi} $-1 + x, y, z$; ^{vii} $\frac{3}{2} - x, \frac{1}{2} + y, \frac{3}{2} - z$.

In Tabelle 2.55 sind die ¹³C{¹H}-NMR-chemischen Verschiebungen der freien Chelidamsäure sowie des Komplexes K₂[{RuCl}₂(μ-NO)₂(μ-chelH)₂] angegeben. Aus Löslichkeitsgründen wird das NMR-Spektrum der Chelidamsäure in d₆-DMSO und das des Chloridokomplexes in D₂O (Aceton als interner Standard) aufgenommen. Solvolyse wird nicht beobachtet. Von K₂[{RuBr}₂(μ-NO)₂(μ-chelH)₂] kann aufgrund der Schwerlöslichkeit des Produkts in allen üblichen Lösemitteln (Wasser, Methanol, Ethanol, Isopropanol, Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid, Acetonitril, Pyridin, Toluol, Diethylether, Tetrahydrofuran, Aceton, Chloroform, Dichlormethan) kein NMR-Spektrum erhalten werden. Der anionische Komplex [{RuCl}₂(μ-NO)₂(μ-chelH)₂]²⁻ besitzt C_i-Symmetrie. Da die Kohlenstoffatome C1/1', C2/2', C3/3', C4/4', C5/5', C6/6' und C7/7' jeweils chemisch äquivalent sind, erhält man sieben ¹³C{¹H}-NMR-Signale. Die Zuordnung erfolgt durch Abgleich mit dem NMR-Spektrum von K₂[{RuCl}₂(μ-NO)₂(μ-pydc)₂] (Tabelle 2.52, Seite 150) und unter Zuhilfenahme von DFT-Berechnungen zu dem Komplexanion [{RuCl}₂(μ-NO)₂(μ-chelH)₂]²⁻. Zweidimensionale NMR-Spektren können aufgrund der geringen Löslichkeit des Produkts in D₂O und anderen Lösemitteln (Wasser, Methanol, Ethanol, Isopropanol, Dimethylsulfoxid, N,N-Dimethylformamid, Acetonitril, Pyridin, Toluol, Diethylether, Tetrahydrofuran, Aceton, Chloroform, Dichlormethan) nicht aufgenommen werden. Die DFT-NMR-Signale in Tabelle 2.55 stellen Mittelwerte dar, da die Berechnung unter Ausschluss von Symmetrie (*nosym*) erfolgt. Die Einzelwerte, aus denen sich die tabellierten Mittelwerte ergeben, liegen aber sehr eng beieinander. Die relative Reihenfolge der gemessenen (Zuordnung durch

2 Ergebnisse

Tabelle 2.55: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) des freien Liganden Chelidamsäure sowie des Komplexes $\text{K}_2[\{\text{RuCl}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-chelH})_2]$. Der *coordination induced shift* (CIS) (in ppm) der Kohlenstoffatome wird gemäß $\delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{freier Ligand}}$ berechnet. Unter den CIS-Werten sind die Mittelwerte der $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemischen Verschiebungen (in ppm) aufgeführt, die sich aus DFT-Berechnungen für das Komplexanion $[\{\text{RuCl}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-chelH})_2]^{2-}$ ergeben (PBE1PBE/SDD für Ruthenium/6-311++G(2d, p) für Nichtmetallatome; TMS als Referenz) (Nummerierung der Kohlenstoffatome: Abbildung 2.86).

		C1/1'	C2/2'	C3/3'	C4/4'	C5/5'	C6/6'	C7/7'
Chelidamsäure ^a	δ	165.31	149.24	114.76	166.49	114.76	149.24	165.31
$\text{K}_2[\{\text{RuCl}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-chelH})_2]$ ^b	δ	173.70	152.73	118.75	170.21	119.93	158.81	170.44
	$\Delta\delta$	8.39	3.49	3.99	3.72	5.17	9.57	5.13
$[\{\text{RuCl}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-chelH})_2]^{2-}$ [◊]	δ	175.69	166.80	112.84	166.96	117.75	171.44	173.52
$\text{K}_2[\{\text{RuBr}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-chelH})_2]$ ^c	δ	—	—	—	—	—	—	—

^a d_6 -DMSO, 100.53 MHz, 24 °C; ^b $D_2\text{O}$, Aceton als interner Standard, 100.53 MHz, 24 °C; ^c schwerlöslich in allen üblichen Lösemitteln; [◊] DFT.

Abgleich mit dem NMR-Spektrum von $\text{K}_2[\{\text{RuCl}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2]$ und berechneten $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale stimmt in allen drei zusammengehörigen Paaren (C1/1' und C7/7', C2/2' und C6/6', C3/3' und C5/5') überein und kann somit als gesichert gelten. Die größten CIS-Werte in $\text{K}_2[\{\text{RuCl}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-chelH})_2]$ betragen 9.57 ppm und treten bei den quartären Kohlenstoffatomen C6/6' auf, die Teil der N–C–C–O-Brücke zwischen den Rutheniumzentren sind. Fast ebenso weit tieffeldverschoben sind mit 8.39 ppm die Kohlenstoffatome C1/1' der äquatorialen Carboxylatgruppen. Alle anderen Kohlenstoffatome besitzen mit $\Delta\delta$ -Werten zwischen 3.49 und 5.17 ppm nur geringe Verschiebungen in Bezug auf chelH₃.

2.2.6 $\{\text{RuNO}\}^7\text{-}\{\text{RuNO}\}^7\text{-Komplex mit Quadratsäure}$

Ausgehend von $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ kann durch Umsetzung mit 3,4-Dihydroxy-3-cyclobuten-1,2-dion (Quadratsäure, sqH_2) in reduzierendem Milieu der $\{\text{RuNO}\}^7\text{-}\{\text{RuNO}\}^7\text{-Komplex } [\{\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-sq})_2] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (**53**) synthetisiert werden (Abbildung 2.91). Dazu suspendiert man äquimolare Mengen Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat und 3,4-Dihydroxy-3-cyclobuten-1,2-dion in einem Ethanol/Wasser-Gemisch, stellt den pH-Wert auf fünf ein und erhitzt eine Stunde unter Rückfluss. Man erhält eine schwarz-braune Suspension, die zunächst filtriert und dann von Lösemittel befreit wird. Man wäscht das Rohprodukt mit einer Methanol/Wasser-Mischung, löst den Feststoff in reinem Methanol und filtriert die Lösung in ein offenes Kristallisierungsgefäß. Innerhalb weniger Tage bilden sich bei Raumtemperatur braune Kristalle von **53** (Abbildung 2.92).

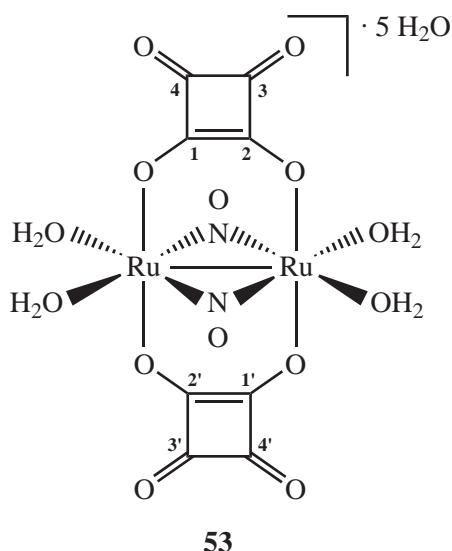


Abbildung 2.91: Strukturformel von $[\{\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-sq})_2] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (**53**). Die Ziffern geben die verwendete Nummerierung der Kohlenstoffatome des Liganden an.

53 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit vier Einheiten $[\{\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-sq})_2] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält ein halbes Komplexmolekül $[\{\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-sq})_2]$ und 2.5 H_2O -Moleküle, deren H-Atome in Differenzfouriersynthesen lokalisiert werden. Die O–H- und H···H-Abstände des Kristallwassermoleküls mit dem Sauerstoffatom O93 werden auf 0.93(1) Å beziehungsweise das 1.57fache dieses Wertes verfeinert, wobei die H931···O5- und H932···O1-Abstände auf 1.92(4) und 2.23(4) Å fixiert werden. Die O–H- und H···H-Abstände der übrigen Kristallwassermoleküle lassen sich auf 0.77(1) Å und das 1.57fache dieses Wertes verfeinern. Die Verfeinerung der Temperaturfaktoren aller Wasserstoffatome erfolgt auf ein gemeinsames U_{iso} . Symmetrieverzeugte Atome sind in Abbildung 2.91 mit Apostroph gekennzeichnet.

In der Struktur von **53** koordinieren zwei Quadratsäure-Moleküle (sqH_2) in deprotoniertem Zustand (sq) über je zwei Koordinationsstellen verbrückend an ein $\text{Ru}(\mu\text{-NO})_2\text{Ru}$ -Motiv. Die sq -Liganden stehen *trans* zueinander und verknüpfen die Rutheniumzentren über zwei O–C–C–O-Brücken. Zusätzlich sind die $\{\text{RuNO}\}^7$ -Zentren über die beiden μ -Nitrosylliganden verbrückt, wobei die $\text{Ru}(\mu\text{-NO})_2\text{Ru}$ -Ebene

2 Ergebnisse

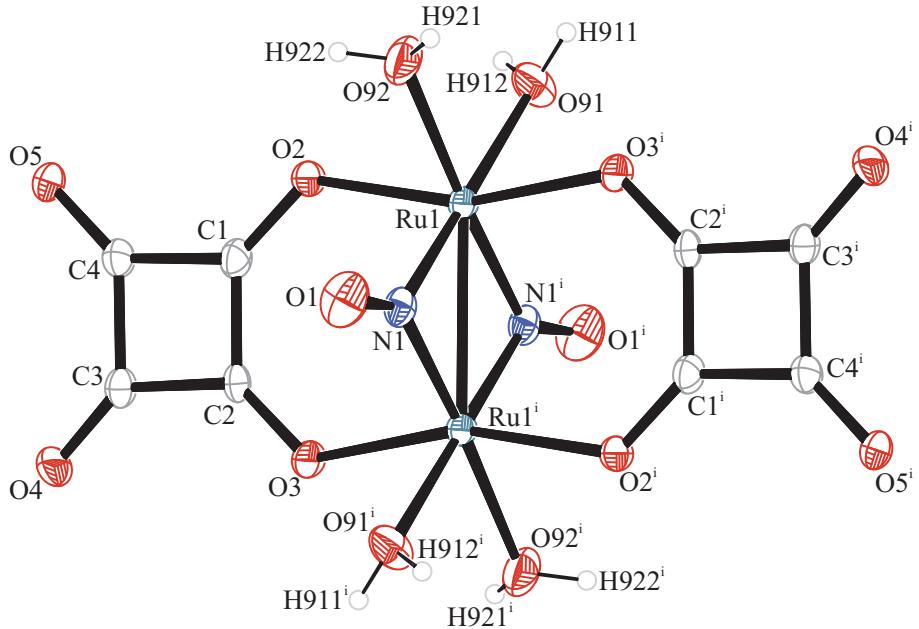


Abbildung 2.92: ORTEP-Darstellung des Komplexmoleküls $\{[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-sq})_2\}$ in Kristallen von **53**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Die asymmetrische Einheit enthält nur das halbe Komplexmolekül. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): Ru1–O2 2.043(2), Ru1–O91 2.086(2), Ru1–O92 2.075(3), Ru1–N1 1.910(2), Ru1–Ru1ⁱ 2.6150(4), Ru1–O3ⁱ 2.044(2), Ru1–N1ⁱ 1.920(3), N1–O1 1.189(4), O2–C1 1.272(4), O3–C2 1.266(3), O4–C3 1.240(4), O5–C4 1.241(4), C1–C2 1.433(4), C1–C4 1.457(4), C2–C3 1.460(4), C3–C4 1.492(4); O2–Ru1–O91 86.99(9), O2–Ru1–O92 80.78(9), O2–Ru1–N1 94.10(10), O2–Ru1–Ru1ⁱ 99.51(6), O2–Ru1–O3ⁱ 162.37(9), O2–Ru1–N1ⁱ 98.84(9), O91–Ru1–O92 86.87(12), O91–Ru1–N1 177.76(11), O91–Ru1–Ru1ⁱ 134.64(8), O91–Ru1–O3ⁱ 82.15(9), O91–Ru1–N1ⁱ 87.86(11), O92–Ru1–N1 91.37(12), O92–Ru1–Ru1ⁱ 138.48(9), O92–Ru1–O3ⁱ 84.78(9), O92–Ru1–N1ⁱ 174.73(12), N1–Ru1–Ru1ⁱ 47.11(8), N1–Ru1–O3ⁱ 96.32(10), N1–Ru1–N1ⁱ 93.90(11), Ru1ⁱ–Ru1–O3ⁱ 98.01(6), Ruⁱ–Ru1–N1ⁱ 46.79(7), O3ⁱ–Ru1–N1ⁱ 94.61(9), Ru1–O2–C1 124.9(2), C2–O3–Ru1ⁱ 126.07(19), Ru1–N1–O1 136.7(2), Ru1–N1–Ru1ⁱ 86.10(10), O1–N1–Ru1ⁱ 137.2(2), O2–C1–C2 135.2(3), O2–C1–C4 133.2(3), C2–C1–C4 91.5(2), O3–C2–C1 135.5(3), O3–C2–C3 133.8(3), C1–C2–C3 90.8(2), O4–C3–C2 135.0(3), O4–C3–C4 135.9(3), C2–C3–C4 89.1(2), O5–C4–C1 135.2(3), O5–C4–C3 136.2(3), C1–C4–C3 88.6(2). Torsionswinkel ($^\circ$): O2–C1–C2–O3 2.4(6); C4–C1–C2–C3 1.7(2); O4–C3–C4–O5 2.3(7). Symmetrieschlüssel: ⁱ $\frac{3}{2} - x, \frac{1}{2} - y, 1 - z$.

senkrecht auf der von den sq-Liganden aufgespannten $\text{Ru}(\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{O})_2\text{Ru}$ -Ebene steht. Die Rutheniumzentren gehen eine Ru–Ru-Einfachbindung ein, so dass die 18-Valenzelektronen-Regel erfüllt ist. Die verbleibenden Koordinationsstellen des Komplexes sind mit Aqualiganden besetzt. Es resultiert D_{2h} -Symmetrie. Beide Rutheniumzentren sind verzerrt oktaedrisch koordiniert, wobei die axialen Positionen von den Sauerstoffatomen der sq-Liganden (O_{ax}) eingenommen werden, während die äquatorialen Plätze von zwei *cis*-NO- (N_{aq}) und zwei *cis*-Aqualiganden (O_{aq}) belegt sind. Mit einem $\text{O}_{\text{ax}}\text{-Ru}\text{-O}_{\text{ax}}$ -Winkel von 162.37(9) $^\circ$ weicht die Oktaederachse deutlich von der Linearität ab. Der $\text{O}_{\text{aq}}\text{-Ru}\text{-O}_{\text{aq}}$ -Winkel der äquatorialen Ebene liegt mit 86.87(12) $^\circ$ nahe bei 90 $^\circ$. Bei der Koordination der sq-Liganden an die Rutheniumzentren werden zwei Sechsringe ausgebildet, die mit Durchschnittstorsionswinkeln von 3.6 $^\circ$ annähernd planar sind.^[125]

Die $\text{Ru}(\mu\text{-NO})_2\text{Ru}$ -Einheit in der Struktur von **53** kann als planar angesehen werden, da die maximale Abweichung einzelner Atome (N1) von der mittleren Ebene lediglich $\pm 0.016(2)$ \AA beträgt. Auch die $\text{Ru}(\text{O}-\text{C}-\text{C}-\text{O})_2\text{Ru}$ -Ebene ist annähernd planar, da die Maximalabweichungen (O3) bei $\pm 0.058(2)$ \AA

Tabelle 2.56: Abstände (Å) und Winkel (°) der klassischen (O–H···A) Wasserstoffbrückenbindungen in **53** (D: Donor, A: Akzeptor). Abstände (Å) der kurzen Nichtwasserstoffkontakte (V: Kontaktatom 1, W: Kontaktatom 2). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 Å unterschreitet. Werte ohne Standardabweichung beziehen sich auf Atome in berechneter Lage. Lösemittelmoleküle: H₂(931/932)O(93), H₂(941/941')O(94), H₂(951/952)O(95).

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
O91	H911	O95	2.702(3)	0.77(5)	1.94(5)	169(5)
O91	H912	O5 ⁱ	2.687(3)	0.77(4)	1.92(4)	176(5)
O92	H921	O95 ⁱⁱ	2.617(3)	0.77(4)	1.90(4)	156(6)
O92	H922	O93 ⁱⁱⁱ	2.733(4)	0.77(4)	1.97(4)	172(5)
O93	H931	O5 ^{iv}	2.822(3)	0.93(3)	1.96(3)	153(4)
O93	H932	O1	3.285(4)	0.94(4)	2.50(4)	141(3)
O93	H932	O93 ⁱⁱⁱ	2.872(3)	0.94(4)	2.43(4)	109(3)
O94	H941	O4 ⁱⁱⁱ	2.759(3)	0.76(3)	2.00(3)	172(3)
O95	H951	O1 ^v	2.877(3)	0.77(4)	2.56(4)	107(4)
O95	H951	O4 ^{vi}	2.741(3)	0.77(4)	2.01(4)	161(5)
O95	H952	O94 ^{vii}	2.734(3)	0.77(5)	1.96(6)	176(5)
V		W	V···W			
C1		O4 ⁱ	3.001(4)			

Symmetrieschlüssel: ⁱ x, 1 – y, $\frac{1}{2} + z$; ⁱⁱ 1 – x, y, $\frac{3}{2} - z$; ⁱⁱⁱ 1 – x, y, $\frac{1}{2} - z$; ^{iv} x, 1 – y, $-\frac{1}{2} + z$; ^v x, y, 1 + z; ^{vi} $\frac{3}{2} - x$, $-\frac{1}{2} + y$, $\frac{3}{2} - z$; ^{vii} $\frac{1}{2} - x$, $\frac{1}{2} - y$, 1 – z.

liegen. Die Ru(μ -NO)₂Ru-Ebene schließt mit Ru(O–C–C–O)₂Ru einen Winkel von 85.7° ein, so dass beide Ebenen nahezu senkrecht aufeinander stehen. Innerhalb des Ru(μ -NO)₂Ru-Strukturmotivs treten Ru–N–O-, Ru–N–Ru- und N–Ru–N-Winkel von (durchschnittlich) 137.0, 86.10(10) und 93.90(11)° auf. Die Ru–NO- und N–O-Abstände betragen (im Durchschnitt) 1.92 und 1.189(4) Å. Damit sind die Ru–NO-Bindungen des {RuNO}⁷–{RuNO}⁷-Komplexes **53** zwar deutlich länger als die Ru–NO-Abstände der {RuNO}⁶-Komplexe **1–42** (1.685(7)–1.82 Å), aber immer noch kürzer als normale Ru–N-Einfachbindungen (K₂[{RuCl(ida)}₂(μ -NO)₂]: Ru–N_{ida} 2.103(3) Å). Der N–O-Abstand ist ebenfalls größer als in **1–42** (1.02–1.171(9) Å). Der Ru–Ru-Abstand in **53** beträgt 2.6150(4) Å und liegt damit knapp über dem Wert von [{Ru(acac)₂}₂(μ -NO)₂]^[60] (2.6143(9) Å), aber unter der Distanz von [{RuCl(Cp^{*})}₂(μ -NO)₂]^[61] (2.684(2) Å). Bei den beiden aufgeführten Komplexen handelt es sich um die bislang einzigen strukturell aufgeklärten {RuNO}⁷–{RuNO}⁷-Verbindungen mit Ru(μ -NO)₂Ru-Strukturmotiv (Scifinder Scolar, Version 2006; CSD, Version 5.29, November 2007). Alle in **53**, [{Ru(acac)₂}₂(μ -NO)₂] und [{RuCl(Cp^{*})}₂(μ -NO)₂] auftretenden und korrespondierenden Ru(μ -NO)₂Ru-Bindungen und -Winkel nehmen ähnliche Werte an.

Die klassischen (O–H···A) Wasserstoffbrückenbindungen und kurzen Nichtwasserstoffkontakte (V···W) in der Kristallstruktur von **53** sind mit den zugehörigen Symmetrieanweisungen in Tabelle 2.56 aufgeführt. Signifikante zentroide π – π - oder O–H··· π -Wechselwirkungen treten nicht auf, aber π – π -Kontakte zwischen einzelnen sp²-hybridisierten Atomen (C1···O4) sind vorhanden. In Abbildung 2.93 ist ein Ausschnitt der Kristallstruktur von **53** mit Blick ungefähr entlang der [010]-Richtung darge-

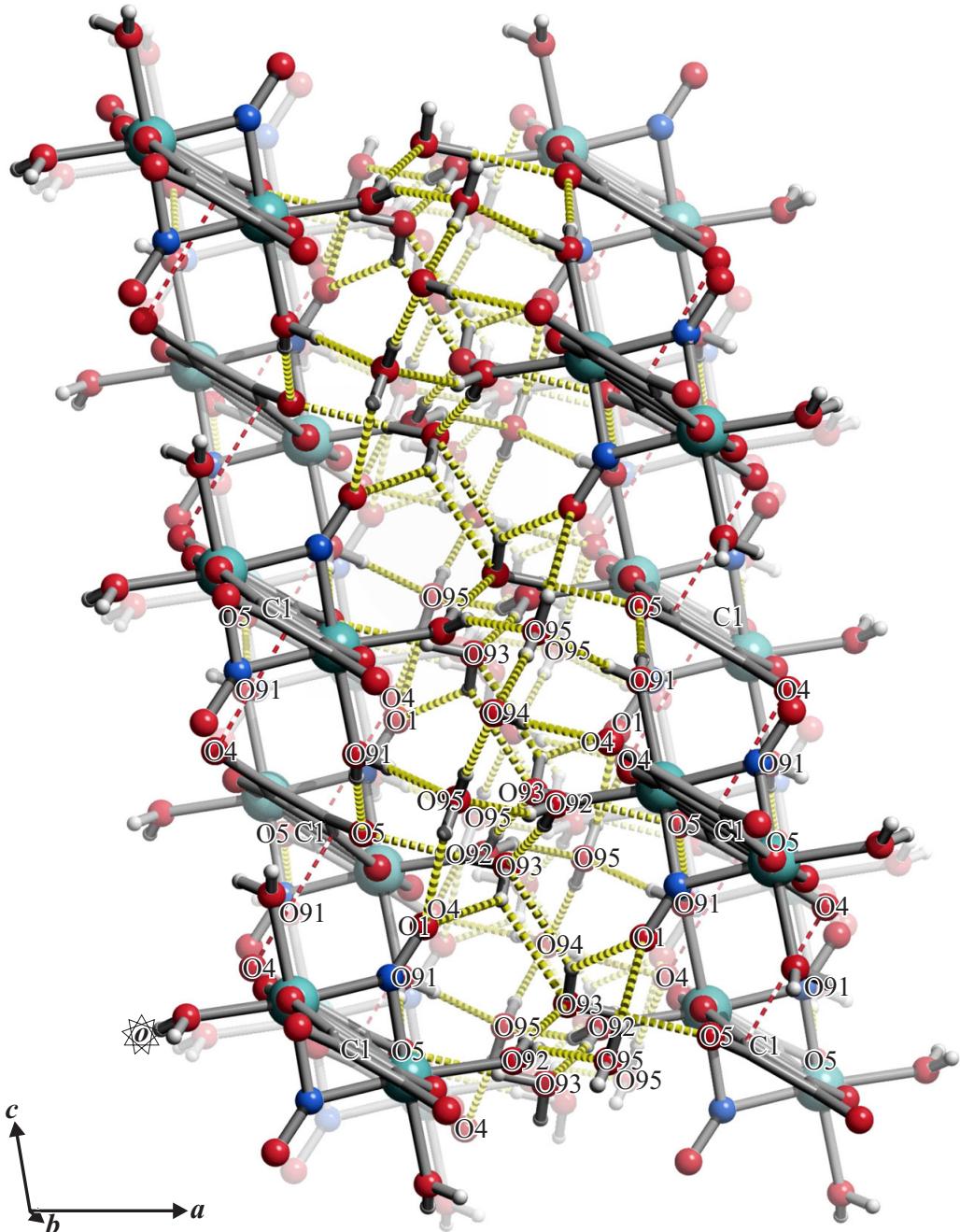


Abbildung 2.93: SCHAKAL-Darstellung der klassischen Wasserstoffbrückenbindungen (dick gestrichelt, gelb) und kurzen Nichtwasserstoffkontakte (dünn gestrichelt, rot) in **53** mit Blick ungefähr entlang [010] ($0.1 < x < 0.9$, $-0.1 < y < 1.6$, $-0.2 < z < 2.2$). Es sind nur Wechselwirkungen zwischen Atomen berücksichtigt, deren Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um mindestens 0.1 \AA unterschreitet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

2 Ergebnisse

stellt. Parallel zur *bc*-Ebene liegen A- und B-Schichten von $\{[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-sq})_2\}$ -Molekülen mit $[\cdots\text{ABABAB}\cdots]$ -Schichtfolge vor. Zwischen A und B beziehungsweise B und A sind die Kristallwassermoleküle eingelagert, die zusammen mit den H_2O -Liganden der $\{[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-sq})_2\}$ -Einheiten ein komplexes dreidimensionales Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk ausbilden und so den Zusammenhalt in und zwischen den Schichten garantieren. Alle O–H-Donoren sind in das Wasserstoffbrückenbindungssystem eingebunden und wechselwirken mit mindestens einem Akzeptoratom. Dabei werden einige einfache zyklische Wasserstoffbrückenbindungsmuster ausgebildet, deren graphensatztheoretische Beschreibung^[82, 83] mit den Deskriptoren $R_2^2(4)$ (unitärer Graphensatz: $\text{O}93\cdots\text{H}932\cdots\text{O}93\cdots\text{H}932\cdots\text{O}93$), $R_4^3(8)$ (quaternärer Graphensatz: $\text{O}1\cdots\text{H}951\cdots\text{O}95\cdots\text{H}921\cdots\text{O}92\cdots\text{H}922\cdots\text{O}93\cdots\text{H}932\cdots\text{O}1$), $R_5^3(10)$ (quinternärer Graphensatz: $\text{O}5\cdots\text{H}912\cdots\text{O}91\cdots\text{H}911\cdots\text{O}95\cdots\text{H}921\cdots\text{O}92\cdots\text{H}922\cdots\text{O}93\cdots\text{H}931\cdots\text{O}5$) und $R_6^4(12)$ (ternärer Graphensatz: $\text{O}4\cdots\text{H}951\cdots\text{O}95\cdots\text{H}952\cdots\text{O}94\cdots\text{H}941\cdots\text{O}4\cdots\text{H}951\cdots\text{O}95\cdots\text{H}952\cdots\text{O}94\cdots\text{H}941\cdots\text{O}4$) gelingt. Innerhalb der Schichten A und B treten kurze Nichtwasserstoffkontakte zwischen den sp^2 -hybridisierten C1- und O4-Atomen benachbarter sq-Liganden auf. Durch die $\pi\cdots\pi$ -Wechselwirkung unterschreitet der $\text{C}1\cdots\text{O}4$ -Abstand die Summe der van-der-Waals-Radien um 0.22 Å.

In Tabelle 2.57 sind die $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemischen Verschiebungen der freien Quadratsäure und des Komplexes $\{[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-sq})_2\}$ angegeben. Als Lösemittel für die Aufnahme der NMR-Spektren dient d_6 -DMSO. Solvolyse des Rutheniumprodukts wird nicht beobachtet. Das Spektrum der freien Quadratsäure zeigt nur ein $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signal. Grund dafür sind schnelle Protonenaustauschprozesse, die eine chemische Äquivalenz der vier sq-Kohlenstoffatome voraussetzen. $\{[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-sq})_2\}$ besitzt D_{2h} -Symmetrie. Da die Kohlenstoffatome C1/1'/2/2' und C3/3'/4/4' jeweils chemisch äquivalent sind, erhält man zwei $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Signale. Die Kohlenstoffatome C1/1' und C2/2' sind den koordinierenden sq-Sauerstoffdonoren direkt benachbart und erfahren einen größeren CIS als C3/3' und C4/4'.

Tabelle 2.57: $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemische Verschiebungen (in ppm) des freien Liganden Quadratsäure und des Komplexes $\{[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-sq})_2\}$. Der *coordination induced shift* (CIS) (in ppm) der Kohlenstoffatome wird gemäß $\delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{freier Ligand}}$ ($\Delta\delta$) berechnet (Nummerierung der Kohlenstoffatome: Abbildung 2.91).

		C1/1'/2/2'	C3/3'/4/4'
Quadratsäure ^a	δ	190.06	190.06
$\{[\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2]_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-sq})_2\}$ ^b	δ	195.93	194.00
	$\Delta\delta$	5.87	3.94

^a d_6 -DMSO, 100.53 MHz, 24 °C; ^b d_6 -DMSO, 100.53 MHz, 24 °C.

2.3 $K_2[Ru_3(H_2O)(\mu_3-N)(\mu-NO)(\mu-pydc)_4] \cdot 5 H_2O$ – eine dreikernige Nitrosylruthenium-Verbindung

Mehrkernige Nitrosylruthenium-Verbindungen mit verbrückenden NO-Liganden sind eine relativ seltene Spezies. Die Literaturrecherche (CSD, Version 5.29, November 2007) ergibt, dass bislang – neben fünf zweikernigen Nitrosylruthenium-Komplexen mit $Ru(\mu-NO)_2Ru$ -Fragment (siehe Kapitel 2.2, Seite 121) – nur sieben $Ru(\mu-NO)Ru$ -Komplexe mit verbrückendem NO-Liganden strukturell aufgeklärt sind. Bei den sieben Verbindungen handelt es sich um zwei- bis fünfkernige Carbonylruthenium-Cluster, die genau eine $Ru(\mu-NO)Ru$ -Brücke enthalten: In der zweikernigen Verbindung $[Ru_2(CO)_4(\mu-NO)(\mu-P'Bu_2)(\mu-dppm)]$ ^[65] ($dppm = Bis(diphenylphosphino)methan$) werden die Rutheniumzentren von einer Phosphidogruppe, einem dppm-Liganden und einer Nitrosylfunktion überbrückt. Die verbleibenden Koordinationsstellen sind mit CO-Liganden besetzt. Der Metall···Metall-Abstand von 2.7552(7) Å weist auf eine Ru–Ru-Einfachbindung hin. In der Struktur des Dreikernkomplexes $[Ru_3(CO)_7\{P(OMe)_3\}_3(\mu-NO)(\mu-H)]$ ^[66] bilden die drei Zentralatome ein leicht verzerrtes gleichschenkliges Dreieck, dessen kurze Kante symmetrisch von einem μ -NO- und einem μ -H-Liganden überbrückt wird, wobei ein Ru–Ru-Einfachbindungsabstand von 2.816(2) Å auftritt. Zudem ist jedes Rutheniumatom von einer $P(OMe)_3$ -Gruppe und 2–3 Carbonylliganden koordiniert. Eine weitere dreikernige Nitrosylruthenium-Verbindung stellt $[Ru_3(CO)_9(\mu_3-C_2^tBu)(\mu-NO)]$ ^[67] dar. Hier werden zwei der drei Metallatome über eine NO-Gruppe ($Ru \cdots Ru$ -Abstand: 3.240(1) Å) und alle drei Rutheniumzentren über einen C_2^tBu -Liganden verbrückt. Zudem binden an jedes Metall drei terminale Carbonylfunktionen. Zwischen den NO-verbrückten Rutheniumzentren existiert keine Ru–Ru-Einfachbindung. Der vierkernige $[Ru_4(CO)_{12}(\mu_4-N)(\mu-NO)]$ -Komplex^[68] enthält neben einem μ -Nitrosyl- auch einen μ_4 -Nitridoliganden, der an alle vier Rutheniumatome bindet und deren „Schmetterlingsstruktur“ überkappt. Die μ -NO-Funktion überbrückt den $Ru \cdots Ru$ -Drehachsenvektor, der dadurch gestreckt wird (3.25 Å) und keine relevante Metall···Metall-Wechselwirkung ermöglicht. In der fünfkernigen Verbindung $[PPN][Ru_5(CO)_{13}(\mu_4-PN^iPr_2)(\mu-NO)]$ ^[69] ($PPN = Ph_3P=N=Ph_3$) sind die Rutheniumatome in Form einer quadratischen Pyramide angeordnet. Der PN^iPr_2 -Ligand überkappt die vier Metallzentren der quadratischen Grundfläche, während die Nitrosylgruppe eine Kante der Grundfläche überbrückt. Der NO-verbrückte $Ru \cdots Ru$ -Abstand liegt mit 2.7077(4) Å im Bereich einer Einfachbindung. Die dreizehn Carbonylliganden der Struktur koordinieren terminal an das Ru_5 -Fragment. Das Grundgerüst des $[Ru_5(CO)_{13}PPh_3(\mu_5-C)(\mu-NO)(\mu-NO_2)]$ -Komplexes^[70] besteht aus einer stark verzerrten quadratischen Pyramide, in deren Zwischenraum ein μ_5 -Carbidatom eingelagert ist. Zwei Kanten des Metallgerüsts werden von einer NO- ($Ru \cdots Ru$ -Abstand: 3.2407(5) Å) beziehungsweise NO_2 -Einheit ($Ru \cdots Ru$ -Abstand: 3.5615(4) Å) überbrückt, ohne dass direkte Metall–Metall-Bindungen ausgebildet werden. Ein PPh_3 -Ligand und dreizehn Carbonylgruppen binden terminal an die restlichen Koordinationsstellen. Bei dem letzten μ -Nitrosylruthenium-Cluster handelt es sich um den fünfkernigen $[Ru_5(NO)(CO)_{11}(C_3H_5)(\mu_5-C)(\mu-NO)(\mu-NO_2)]$ -Komplex,^[70] dessen Metallgerüst eine stark verzerrte, quadratische Pyramide mit eingelagertem μ_5 -Carbidatom darstellt. Wie in $[Ru_5(CO)_{13}PPh_3(\mu_5-C)(\mu-NO)(\mu-NO_2)]$ werden zwei Kanten des Gerüsts von NO- ($Ru \cdots Ru$ -Abstand: 3.2223(10) Å) beziehungsweise NO_2 -Einheiten ($Ru \cdots Ru$ -Abstand: 3.5807(10) Å) überbrückt,

2 Ergebnisse

Tabelle 2.58: Liste der bislang strukturell aufgeklärten Komplexe mit Ru(μ -NO)Ru-Motiv. Angabe charakteristischer Bindungslängen (Å) und -winkel ($^{\circ}$) sowie der ν (NO)-Schwingungswellenzahlen ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$, w = weak, vs = very strong).

	Ru···Ru	N–O	Ru–N	Ru–N–O	Ru–N–Ru	ν (NO)
[Ru ₂ (CO) ₄ (μ -NO)(μ -P' ^t Bu ₂)(μ -dppm)] ^[65]	2.7552(8)	1.214(3)	2.00	135.6	86.97(9)	1648 ^a
[Ru ₃ (CO) ₇ {P(OMe) ₃ } ₃ (μ -NO)(μ -H)] ^[66]	2.816(2)	1.230(9)	1.98	134.7	90.6(3)	1460 ^b
[Ru ₃ (CO) ₉ (μ_3 -C ₂ ^t Bu)(μ -NO)] ^[67]	3.240(1)	1.225(4)	2.01	126.4	107.2(1)	1507 ^c
[Ru ₄ (CO) ₁₂ (μ_4 -N)(μ -NO)] ^[68]	3.25	1.22	2.03	126.7	106.5	1523 ^d
[PPN][Ru ₅ (CO) ₁₃ (μ_4 -PN ⁱ Pr ₂)(μ -NO)] ^[69]	2.7077(4)	1.19(2)	2.00	137.4	85.17(8)	1543 ^e
[Ru ₅ (CO) ₁₃ PPh ₃ (μ_5 -C)(μ -NO)(μ -NO ₂)] ^[70]	3.2407(5)	1.204(3)	2.07	127.0	105.7(1)	–
[Ru ₅ (NO)(CO) ₁₁ (C ₃ H ₅)(μ_5 -C)(μ -NO)(μ -NO ₂)] ^[70]	3.2223(10)	1.225(10)	2.02	127.2	105.7(3)	–

^a in KBr, vs, RT; ^b in KBr, RT; ^c in CH₂Cl₂, RT; ^d in Hexan, w, RT; ^e in CH₂Cl₂, w, RT.

ohne dass Ru–Ru-Einfachbindungen entstehen. Außerdem koordinieren ein terminaler NO- und Allylligand sowie elf terminale Carbonylgruppen an das Ru₅-Fragment.

In Tabelle 2.58 sind die sieben strukturell aufgeklärten μ -Nitrosylruthenium-Komplexe zusammen mit den charakteristischen Bindungslängen und -winkeln der Ru(μ -NO)Ru-Motive aufgeführt. Die ν (NO)-Schwingungswellenzahlen sind ebenfalls angegeben. Betrachtet man die Nitrosylgruppen als NO[−]-Liganden (spektroskopische Oxidationsstufe), dann lassen sich den Ru(μ -NO)Ru-Rutheniumatomen der sieben Komplexe nur Oxidationsstufen von +2 oder kleiner zuordnen.

Setzt man den Iodidokomplex K₂[Ru(NO)I₅] in reduzierendem Milieu mit Pyridin-2,6-dicarbonsäure (pydcH₂) um, so kann man geringe Mengen der dreikernigen Nitrosylruthenium-Verbindung K₂[Ru₃(H₂O)(μ_3 -N)(μ -NO)(μ -pydc)₄] · 5 H₂O (**54**) erhalten (Abbildung 2.94).

Dazu löst man Dikaliumpentaiodidonitrosylruthenat und Pyridin-2,6-dicarbonsäure in äquimolarem Verhältnis in einem Ethanol/Wasser-Gemisch, stellt den pH-Wert der Lösung mit Kalilauge auf acht ein und erhitzt eine Stunde unter Rückfluss. Nach Entfernen des Lösemittels wird der verbleibende Feststoff dreimal in einer Methanol/Wasser-Mischung suspendiert und zentrifugiert. Das letzte Zentrifugat wird nicht verworfen, sondern in ein offenes Kristallisationsgefäß filtriert. Innerhalb einer Woche bilden sich bei Raumtemperatur wenige braune Kristalle von **54** (Abbildung 2.95). Aufgrund der geringen Ausbeute (< 1 %) kann mit Ausnahme von Massenspektrometrie, IR-Spektroskopie und Röntgenstrukturanalyse keine Analytik durchgeführt werden.

Die Strukturlösung von **54** gelingt in der triklinen Raumgruppe P $\overline{1}$ mit zwei Einheiten K₂[Ru₃(H₂O)(μ_3 -N)(μ -NO)(μ -pydc)₄] · 5 H₂O pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit enthält eine Komplexeinheit K₂[Ru₃(H₂O)(μ_3 -N)(μ -NO)(μ -pydc)₄] und fünf H₂O-Moleküle. Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome werden berechnet. Die Wasserstoffatome der Kris-

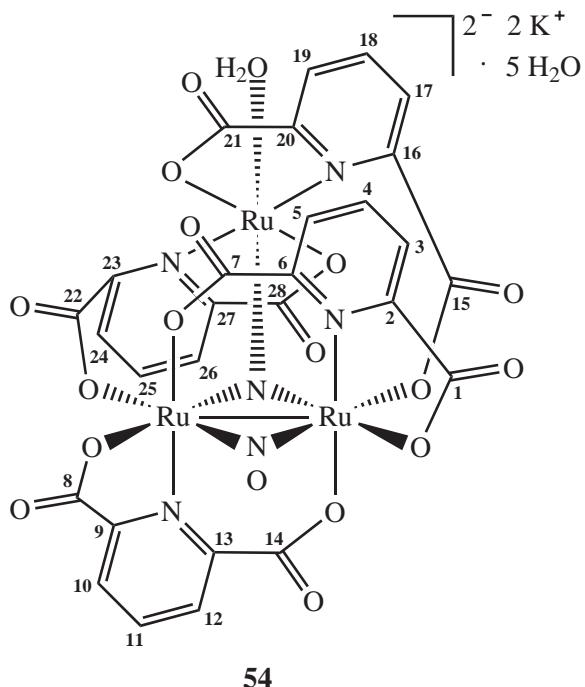


Abbildung 2.94: Strukturformel von $\text{K}_2[\text{Ru}_3(\text{H}_2\text{O})(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NO})(\mu\text{-pydc})_4] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (**54**). Die Ziffern geben die verwendete Nummerierung der Kohlenstoffatome des Liganden an.

tallwassermoleküle und des H_2O -Liganden lassen sich in Differenzfouriersynthesen lokalisieren, wobei die O–H- und H···H-Abstände auf 0.82(1) Å beziehungsweise das 1.57fache dieses Wertes verfeinert werden. Die Verfeinerung der Temperaturfaktoren aller Wasserstoffatome erfolgt auf ein gemeinsames U_{iso} .

In der Struktur von **54** sind zwei Rutheniumzentren mit Ru1–Ru2-Einfachbindung über eine Nitrosylgruppe, zwei pydc- und einen Nitrido-Liganden verbrückt. Dieses Ru1($\mu\text{-NO}$) $(\mu\text{-pydc})_2(\mu_3\text{-N})\text{Ru2}$ -Fragment ist über die μ_3 -Nitridogruppe und zwei weitere pydc-Liganden an ein drittes Rutheniumatom gebunden. Pyridin-2,6-dicarbonsäure (pydcH₂) koordiniert stets als zweifach deprotonierter, dreizähniger Ligand (pydc) an die Zentralmetalle, indem sie mit der Stickstoff- und einer Carboxylatfunktion an ein Rutheniumatom und mit der verbleibenden Carboxylatgruppe an ein anderes Rutheniumatom bindet und so Ru(N–C–C–O)Ru-Strukturmotive bildet. Betrachtet man die Nitrosylgruppe als NO^- - und die Nitridogruppe als N^{3-} -Liganden (spektroskopische Oxidationsstufen), dann liegen unter Berücksichtigung des Elektroneutralitätsprinzips und der 18-Valenzelektronen-Regel die Rutheniumatome des Ru1($\mu\text{-NO}$) $(\mu\text{-pydc})_2(\mu_3\text{-N})\text{Ru2}$ -Fragments in der Oxidationsstufe +3 vor. Weist man einem der beiden Zentralmetalle den NO^- - und dem anderen den N^{3-} -Liganden zu, so enthält der Komplex formal ein $\{\text{RuNO}\}^7$ -Fragment. Das dritte Rutheniumatom (Ru3) geht keine Ru–Ru-Einfachbindung mit Ru1 oder Ru2 ein und liegt in der Oxidationsstufe +4 vor. Die 18-Valenzelektronen-Regel ist auch hier erfüllt, da die letzte verbleibende Koordinationsstelle an Ru3 durch einen H_2O -Liganden abgesättigt ist und der Nitridoligand eine Doppelbindung zu Ru3 ausbildet. In der Struktur von **54** beteiligt sich der 4-e⁻-Donor NO^- mit jeweils zwei Elektronen an der Einfachbindung zu Ru1 und Ru2. Der 8-e⁻-Donor N^{3-} gibt

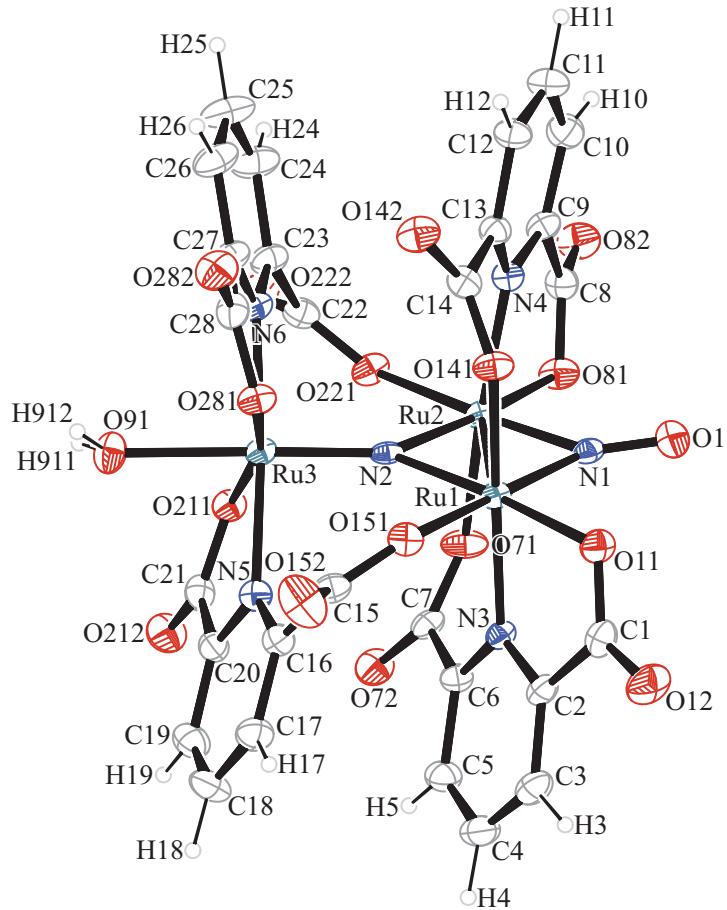


Abbildung 2.95: ORTEP-Darstellung des Komplexanions $[\text{Ru}_3(\text{H}_2\text{O})(\mu_3-\text{N})(\mu-\text{NO})(\mu\text{-pydc})_4]^{2-}$ in Kristallen von **54**. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$):
 Ru1–Ru2 2.5560(3), Ru1–Ru3 3.4571(3), Ru2–Ru3 3.4573(3), Ru1–O11 2.068(2), Ru1–O141 2.061(2), Ru1–O151 2.123(2), Ru1–N1 1.901(2), Ru1–N2 1.916(2), Ru1–N3 2.062(2), Ru2–O71 2.052(2), Ru2–O81 2.057(2), Ru2–O221 2.124(2), Ru2–N1 1.895(2), Ru2–N2 1.920(2), Ru2–N4 2.058(3), Ru3–O91 2.128(2), Ru3–O211 2.044(2), Ru3–O281 2.036(2), Ru3–N2 1.782(2), Ru3–N5 2.072(3), Ru3–N6 2.080(2), N1–O1 1.201(3); Ru2–Ru1–O11 140.75(6), Ru2–Ru1–O141 91.78(6), Ru2–Ru1–O151 138.51(6), Ru2–Ru1–N1 47.59(7), Ru2–Ru1–N2 48.29(6), Ru2–Ru1–N3 98.85(6), O11–Ru1–O141 90.83(8), O11–Ru1–O151 80.68(8), O11–Ru1–N1 93.19(9), O11–Ru1–N2 170.92(8), O11–Ru1–N3 80.81(9), O141–Ru1–O151 83.69(8), O141–Ru1–N1 91.86(9), O141–Ru1–N2 87.61(9), O141–Ru1–N3 169.37(9), O151–Ru1–N1 172.34(9), O151–Ru1–N2 90.25(8), O151–Ru1–N3 88.45(8), N1–Ru1–N2 95.80(9), N1–Ru1–N3 95.14(9), N2–Ru1–N3 99.60(10), Ru1–Ru2–O71 90.99(6), Ru1–Ru2–O81 142.45(6), Ru1–Ru2–O221 137.71(6), Ru1–Ru2–N1 47.78(6), Ru1–Ru2–N2 48.16(7), Ru1–Ru2–N4 99.56(6), O71–Ru2–O81 87.15(8), O71–Ru2–O221 84.58(9), O71–Ru2–N1 95.58(10), O71–Ru2–N2 88.62(9), O71–Ru2–N4 168.25(8), O81–Ru2–O221 79.45(8), O81–Ru2–N1 95.08(9), O81–Ru2–N2 168.60(9), O81–Ru2–N4 81.34(8), O221–Ru2–N1 174.51(8), O221–Ru2–N2 89.63(9), O221–Ru2–N4 90.97(9), N1–Ru2–N2 95.86(9), N1–Ru2–N4 87.82(10), N2–Ru2–N4 102.25(9), O91–Ru3–O211 81.39(8), O91–Ru3–O281 84.40(9), O91–Ru3–N2 178.52(10), O91–Ru3–N5 86.50(9), O91–Ru3–N6 89.42(10), O211–Ru3–O281 165.76(8), O211–Ru3–N2 97.30(9), O211–Ru3–N5 79.80(9), O211–Ru3–N6 100.55(9), O281–Ru3–N2 96.90(9), O281–Ru3–N5 98.50(9), O281–Ru3–N6 80.13(10), N2–Ru3–N5 92.59(10), N2–Ru3–N6 91.52(11), N5–Ru3–N6 175.80(10), Ru1–N1–Ru2 84.64(9), Ru1–N1–O1 137.8(2), Ru2–N1–O1 136.87(19), Ru1–N2–Ru2 83.55(9), Ru1–N2–Ru3 138.37(13), Ru2–N2–Ru3 138.07(14). Torsionswinkel ($^\circ$): O11–C1–C2–N3 6.3(4); N3–C6–C7–O71 18.2(5); O81–C8–C9–N4 –12.6(4); N4–C13–C14–O141 35.9(5); N5–C20–C21–O211 –0.1(4); N6–C27–C28–O281 –0.1(4). Faltungsparameter:^[76–79] Ru1–O11–C1–C2–N3: $Q_2 = 0.228(2)$ \AA , $\phi_2 = 348.1(8)^\circ$ (${}^{\text{Ru}1}\text{T}_{\text{N}3}$); Ru1–N3–C6–C7–O71–Ru2: $Q = 0.447(2)$ \AA , $\theta = 86.8(3)^\circ$, $\phi = 33.6(3)^\circ$ (${}^{\text{C}7}\text{T}_{\text{N}3}$); Ru2–O81–C8–C9–N4: $Q_2 = 0.233(2)$ \AA , $\phi_2 = 22.0(8)^\circ$ (${}^{\text{Ru}2}\text{T}_{\text{O}81}$); Ru2–N4–C13–C14–O141–Ru1: $Q = 0.458(2)$ \AA , $\theta = 88.0(3)^\circ$, $\phi = 9.0(3)^\circ$ (${}^{\text{Ru}2,\text{C}14}\text{B}$); Ru3–N5–C20–C21–O211: $Q_2 = 0.200(2)$ \AA , $\phi_2 = 0.9(9)^\circ$ (${}^{\text{Ru}3}\text{E}$); Ru3–N6–C27–C28–O281: $Q_2 = 0.190(2)$ \AA , $\phi_2 = 0.8(10)^\circ$ (${}^{\text{Ru}3}\text{E}$).

2 Ergebnisse

ebenfalls jeweils zwei Elektronen in die Einfachbindung zu Ru1 und Ru2, aber vier Elektronen in die Doppelbindung zu Ru3.

In dem C_2 -symmetrischen Komplexanion $[\text{Ru}_3(\text{H}_2\text{O})(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NO})(\mu\text{-pydc})_4]^{2-}$ sind alle drei Rutheniumzentren verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die axialen Positionen an Ru1 und Ru2 werden von einem Stickstoffdonor (N_{ax}) und einem Carboxylat-Sauerstoffatom (O_{ax}) der pydc-Liganden eingenommen. An Ru3 legen der Aqua- ($\text{H}_2\text{O}_{\text{ax}}$) und Nitridoligand (Nitrido $_{\text{ax}}$) die Oktaederachse fest. Mit $\text{N}_{\text{ax}}\text{-Ru1}/2\text{-O}_{\text{ax}}$ -Winkeln von durchschnittlich 168.8° weichen die Oktaederachsen von Ru1 und Ru2 deutlich von der Linearität ab. Der $\text{H}_2\text{O}_{\text{ax}}\text{-Ru3-Nitrido}_{\text{ax}}$ -Winkel ist dagegen mit $178.52(10)^\circ$ fast linear. Die äquatorialen Positionen um die Zentralatome Ru1 und Ru2 werden von einer μ -Nitrosylgruppe ($\text{NO}_{\text{äq}}$), einem μ_3 -Nitridoliganden (Nitrido $_{\text{äq}}$) und zwei *cis*-Sauerstoffatomen ($\text{O}_{\text{äq}}$) belegt. Die $\text{O}_{\text{äq}}\text{-Ru1}/2\text{-O}_{\text{äq}}$ -Winkel weichen mit durchschnittlich 80.1° deutlich von 90° ab. Ru3 wird von zwei *trans*-O- ($\text{O}_{\text{äq}}$) und zwei *trans*-N-Atomen ($\text{N}_{\text{äq}}$) äquatorial koordiniert, wobei die $\text{O}_{\text{äq}}\text{-Ru3-O}_{\text{äq}}$ - und $\text{N}_{\text{äq}}\text{-Ru3-N}_{\text{äq}}$ -Winkel $165.76(8)$ und $175.80(10)^\circ$ betragen. Bei der Koordination der pydc-Liganden an die Rutheniumzentren werden vier Chelatfünf-, zwei Sechs- und zwei Siebenringe ausgebildet.

Die drei Rutheniumatome in **54** bilden zusammen mit der μ -NO- und μ_3 -N-Funktion sowie dem Sauerstoffatom des an Ru3 koordinierten H_2O -Liganden eine planare $\text{Ru}_2(\mu\text{-NO})(\mu_3\text{-N})\text{RuO}$ -Einheit. Die maximale Abweichung von der mittleren Ebene (E1) beträgt $-0.074(1)$ (Ru2) und $+0.126(2)$ Å (O1). Senkrecht auf E1 stehen die $\text{Ru1}(\text{N-C-C-O})_2\text{Ru2}$ - (E2) und $\text{Ru3}(\text{N-C-C-O})_2\text{Ru3}$ -Ebenen (E3). Die Maximalabweichungen von den mittleren Ebenen liegen hier bei $-0.478(3)$ (C14) und $+0.400(2)$ Å (N3) beziehungsweise $-0.302(3)$ (C21) und $+0.334(1)$ Å (Ru3). E2 und E3 schließen mit E1 Winkel von 86.7 und 87.8° ein. E2 und E3 verlaufen nahezu parallel (Schnittwinkel: 2.3°).

Innerhalb des $\text{Ru1}(\mu\text{-NO})(\mu_3\text{-N})\text{Ru2}$ -Strukturmotivs treten $\text{Ru1}/2\text{-N1-O1-}$, Ru1-N1-Ru2- und Ru1-N2-Ru2 -Winkel von (durchschnittlich) 137.3 , $84.64(9)$ und $83.55(9)^\circ$ auf. Die $\text{Ru1}/2\text{-N2-Ru3}$ -Winkel liegen mit durchschnittlich 138.2° in der gleichen Größenordnung wie die $\text{Ru1}/2\text{-N1-O1}$ -Winkel. Die Ru–N1- und N1–O1-Abstände betragen (im Durchschnitt) 1.90 und $1.201(3)$ Å. Die Ru–N1-Bindungen sind damit länger als die Ru–NO-Bindungen der $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe **1–42** ($1.685(7)$ – 1.82 Å), aber kürzer als normale Ru–N-Einfachbindungen (**54**: Ru– N_{ax} 2.07 Å). Der N1–O1-Abstand ist ebenfalls größer als in **1–42** (1.02 – $1.171(9)$ Å). Der μ_3 -Nitridoligand bildet zu Ru3 mit $1.782(2)$ Å eine deutlich kürzere Bindung als zu Ru1/2 aus, was den Doppelbindungscharakter der Ru3=N2-Bindung widerspiegelt.

Der Ru1–Ru2-Abstand in **54** liegt mit $2.5560(3)$ Å unter den Werten von $[\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ ^[60] ($2.6143(9)$ Å) und $[\{\text{RuCl}(\text{Cp}^*)\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ ^[61] ($2.684(2)$ Å). Bei den beiden aufgeführten Komplexen handelt es sich um die bislang einzigen strukturell aufgeklärten μ -Nitrosylruthenium-Verbindungen mit $\{\text{RuNO}\}^7$ -Fragmenten (Scifinder Scolar, Version 2006; CSD, Version 5.29, November 2007). Die Ru–NO- und N–O-Abstände der literaturbekannten Komplexe betragen (im Durchschnitt) 1.92 und 1.17 Å ($[\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}_2(\mu\text{-NO})_2]$) beziehungsweise 1.95 und $1.21(1)$ Å ($[\{\text{RuCl}(\text{Cp}^*)\}_2(\mu\text{-NO})_2]$). Die (durchschnittlichen) Ru–N–O- und Ru–NO–Ru-Winkel liegen bei 137.0 und 85.9° respektive 136.4 und $87.1(9)^\circ$. Damit nehmen alle in **54**, $[\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ und $[\{\text{RuCl}(\text{Cp}^*)\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ auftretenden Ru(μ -NO)Ru-Bindungen und -Winkel vergleichbare Werte an.

Die Untersuchung der intermolekularen Wechselwirkungen in der Kristallstruktur von **54** ergibt, dass neben kurzen Nichtwasserstoffkontakte (V···W) der Kalium-Koordinationssphären auch

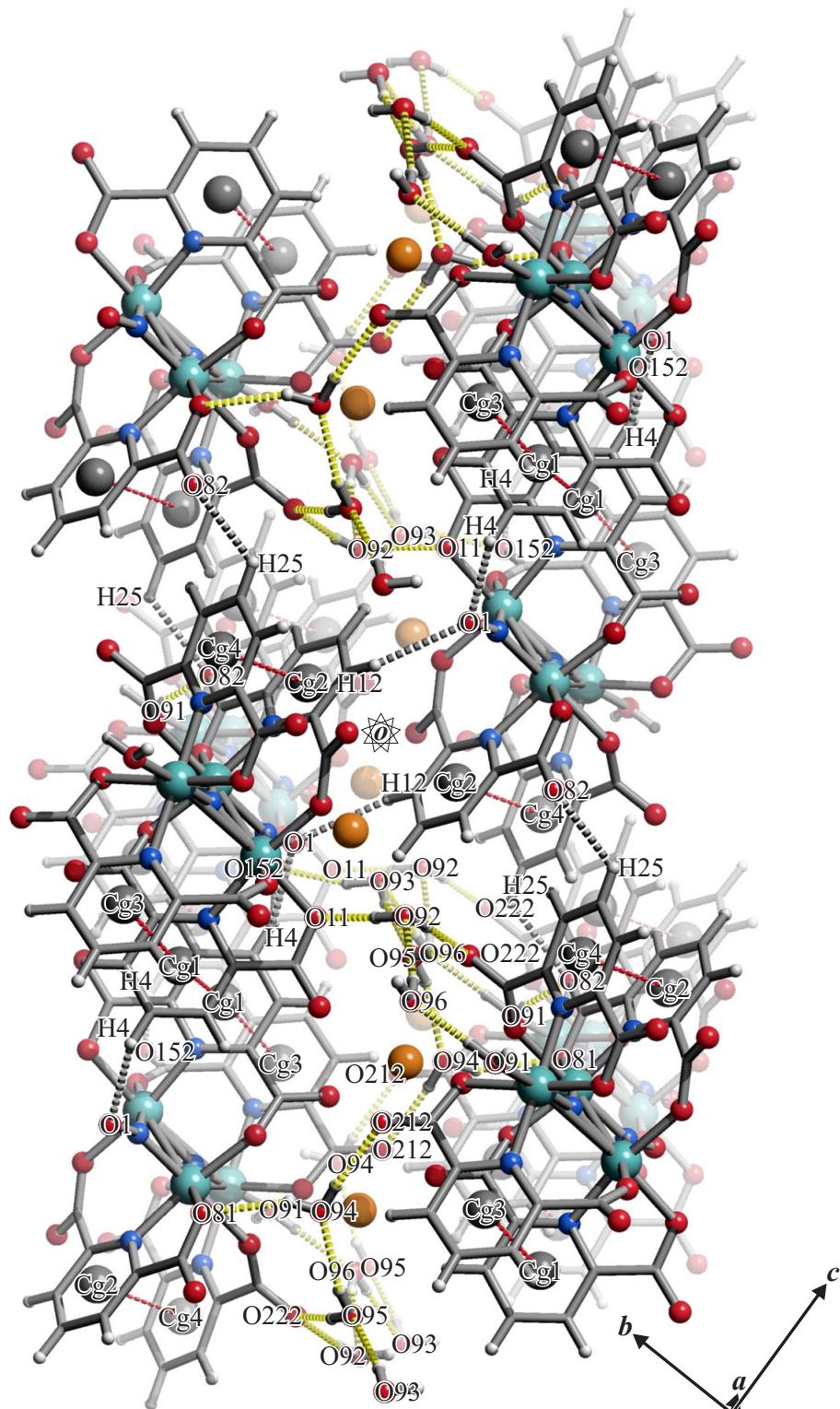


Abbildung 2.96: SCHAKAL-Darstellung der klassischen (dick gestrichelt, gelb) und nichtklassischen (dick gestrichelt, grau) Wasserstoffbrückenbindungen ($H \cdots A < \text{van-der-Waals-Abstand} - 0.1 \text{ \AA}$) sowie der $\pi\cdots\pi$ -Wechselwirkungen (dünn gestrichelt, rot; $Cg \cdots Cg < 4.1 \text{ \AA}$) in **54** mit Blick ungefähr entlang [100] ($-0.5 < x < 1.0$, $-1.0 < y < 1.0$, $-1.0 < z < 1.0$). Atome außerhalb des Schichtstrukturausschnitts sind nicht abgebildet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Kalium (orange-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

Tabelle 2.59: Abstände (Å) und Winkel (°) der klassischen (O–H···A) und nichtklassischen (C–H···A) Wasserstoffbrückenbindungen in **54** (D: Donor, A: Akzeptor). Abstände (Å) der kurzen Nichtwasserstoffkontakte der Kalium-Koordinationssphären (V: K1/K2, W: Kontaktatom 2). Abstände (Å) und Winkel (°) der π - π -Wechselwirkungen (CgI···CgJ) der 6-Ringe N3–C2–C3–C4–C5–C6 (Zentroid: Cg1), N4–C9–C10–C11–C12–C13 (Zentroid: Cg2), N5–C16–C17–C18–C19–C20 (Zentroid: Cg3) und N6–C23–C24–C25–C26–C27 (Zentroid: Cg4) (α : Diederwinkel zwischen Ebene I und J; β : Winkel zwischen dem Vektor CgI→CgJ und der Normalen zu Ebene I; CgI \perp Ring J: Lot von CgI auf Ring J; CgJ \perp Ring I: Lot von CgJ auf Ring I). Wasserstoffbrückenbindungen: H···A < v.d.W.-Abstand – 0.1 Å; Nichtwasserstoffkontakte: V···W < v.d.W.-Abstand – 0.2 Å; π - π -Wechselwirkungen: CgI···CgJ < 4.1 Å. Lösemittelmoleküle: H₂(921/922)O(92), H₂(931/932)O(93), H₂(941/942)O(94), H₂(951/952)O(95), H₂(961/962)O(96).

D	H	A	D···A	D–H	H···A	D–H···A
O91	H911	O96 ⁱ	2.625(3)	0.819(18)	1.806(18)	178(5)
O91	H912	O82 ⁱⁱ	2.701(3)	0.81(2)	1.91(3)	164(3)
O92	H921	O11	2.836(3)	0.82(3)	2.03(3)	167(3)
O92	H922	O222 ⁱⁱⁱ	2.806(4)	0.82(3)	2.00(3)	170(4)
O93	H931	O152	2.800(4)	0.82(3)	2.03(4)	157(3)
O93	H932	O95 ^{iv}	2.824(4)	0.83(3)	2.01(3)	171(3)
O94	H941	O212 ^v	2.950(4)	0.83(3)	2.13(2)	171(3)
O94	H942	O81	3.013(3)	0.84(2)	2.26(3)	150(3)
O95	H951	O222	2.939(5)	0.82(3)	2.14(3)	166(3)
O95	H952	O94	2.821(5)	0.82(3)	2.06(3)	154(4)
O96	H961	O92 ^{vi}	2.795(4)	0.82(3)	2.00(3)	161(3)
O96	H962	O93 ^{vi}	2.782(4)	0.82(3)	1.97(4)	170(4)
C4	H4	O1 ^{vii}	3.118(4)	0.95	2.35	137
C4	H4	O152 ^{vi}	3.291(4)	0.95	2.62	128
C12	H12	O1 ^{viii}	3.309(4)	0.95	2.62	130
C25	H25	O82 ^{ix}	3.132(4)	0.95	2.53	121
V	W	V···W		V	W	V···W
K1	O142 ^x	2.696(2)		K1	O93	3.023(3)
K1	O282 ^x	2.758(2)		K1	O92	3.111(3)
K1	O151	2.809(2)		K1	O282	3.144(2)
K1	O141	2.904(2)		K1	O152	3.222(3)
K1	O142	2.951(2)		K1	K1 ^x	3.8710(11)
K1	O281	2.975(2)		K1	Ru1	4.0486(8)
K2	O72 ^y	2.653(2)		K2	O212	2.915(2)
K2	O211	2.742(2)		K2	O72	2.942(2)
K2	O12 ^{xi}	2.744(3)		K2	O222	3.147(3)
K2	O94	2.846(3)		K2	O71	3.247(2)
K2	O221	2.865(2)		K2	O95	3.285(4)
CgI	CgJ	CgI···CgJ	α	β	CgI \perp Ring J	CgJ \perp Ring I
Cg1	Cg1 ^{vii}	3.5161(17)	0.02	16.70	3.368	3.368
Cg1	Cg3	3.7147(18)	14.29	25.46	3.574	3.354
Cg2	Cg4	4.0610(19)	21.59	28.50	3.860	3.569

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

2 Ergebnisse

klassische ($\text{O}-\text{H}\cdots\text{A}$) und nichtklassische ($\text{C}-\text{H}\cdots\text{A}$)^[81] Wasserstoffbrückenbindungen sowie $\pi\text{-}\pi$ -Wechselwirkungen ($\text{CgI}\cdots\text{CgJ}$) vorhanden sind. In Tabelle 2.59 sind alle Wechselwirkungen mit den zugehörigen Symmetrieanweisungen aufgeführt. Signifikante $\text{C}-\text{H}\cdots\pi$ - oder $\text{O}-\text{H}\cdots\pi$ -Wechselwirkungen treten nicht auf.

In Abbildung 2.96 ist ein Ausschnitt der Kristallstruktur von **54** mit Blick ungefähr entlang der [100]-Richtung dargestellt. Parallel zu der Ebene, die von der a -Achse und dem [011]-Vektor aufgespannt wird, verlaufen Schichten von $[\text{Ru}_3(\text{H}_2\text{O})(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NO})(\mu\text{-pydc})_4]^{2-}$ -Komplexanionen mit $[\cdots\text{ABABAB}\cdots]$ -Schichtfolge. Zwischen den Schichten A und B beziehungsweise B und A sind die Kaliumionen und Kristallwassermoleküle eingelagert. Letztere bilden zusammen mit dem H_2O -Liganden der $[\text{Ru}_3(\text{H}_2\text{O})(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NO})(\mu\text{-pydc})_4]^{2-}$ -Einheiten ein komplexes dreidimensionales Wasserstoffbrückenbindungsnetzwerk aus. Alle O-H-Donoren sind in das Wasserstoffbrückenbindungssystem einbezogen und wechselwirken mit genau einem Akzeptoratom. Dabei werden einige einfache zyklische Wasserstoffbrückenbindungs muster ausgebildet, deren graphensatztheoretische Beschreibung^[82,83] mit den Deskriptoren $R_3^3(10)$ (ternärer Graphensatz: $\text{Ru}_2-\text{O}221-\text{C}22-\text{O}222\cdots\text{H}951-\text{O}95-\text{H}952\cdots\text{O}94-\text{H}942\cdots\text{O}81-\text{Ru}2$), $R_3^3(12)$ (ternärer Graphensatz: $\text{Ru}_2-\text{N}2-\text{Ru}_3-\text{O}91-\text{H}911\cdots\text{O}96-\text{H}961\cdots\text{O}92-\text{H}922\cdots\text{O}222-\text{C}22-\text{O}221-\text{Ru}2$), $R_4^4(12)$ (quaternärer Graphensatz: $\text{Ru}_1-\text{O}11\cdots\text{H}921-\text{O}92\cdots\text{H}961-\text{O}96-\text{H}962\cdots\text{O}93-\text{H}931\cdots\text{O}152-\text{C}15-\text{O}151-\text{Ru}1$), $R_5^5(16)$ (quinternärer Graphensatz: $\text{Ru}_2-\text{O}221-\text{C}22-\text{O}222\cdots\text{H}951-\text{O}95\cdots\text{H}932-\text{O}93\cdots\text{H}962-\text{O}96\cdots\text{H}911-\text{O}91-\text{H}912\cdots\text{O}82-\text{C}8-\text{O}81-\text{Ru}2$) und $R_4^4(20)$ (binärer Graphensatz: $\text{Ru}_2-\text{N}2-\text{Ru}_3-\text{O}211-\text{C}21-\text{O}212\cdots\text{H}941-\text{O}94-\text{H}942\cdots\text{O}81-\text{Ru}2-\text{N}2-\text{Ru}_3-\text{O}211-\text{C}21-\text{O}212\cdots\text{H}941-\text{O}94-\text{H}942\cdots\text{O}81-\text{Ru}2$) gelingt. In der Struktur von **54** treten auch einige nichtklassische Wasserstoffbrückenbindungen auf, die den Zusammenhalt der Moleküle in und zwischen den Schichten unterstützen. Jedes K1- und K2-Ion ist von zehn Sauerstoffatomen koordiniert. Alle K1-O- und K2-O-Abstände unterschreiten den van-der-Waals-Abstand um wenigstens 0.36 Å. Innerhalb der Schichten A und B treten $\pi\text{-}\pi$ -Wechselwirkungen zwischen den Cg1-Zentroiden benachbarter $[\text{Ru}_3(\text{H}_2\text{O})(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NO})(\mu\text{-pydc})_4]^{2-}$ -Einheiten auf. Außerdem existieren in jedem Komplexanion intramolekulare $\pi\text{-}\pi$ -Kontakte zwischen Cg1 und Cg3 beziehungsweise Cg2 und Cg4.

2.4 IR-Untersuchungen an Nitrosylruthenium-Verbindungen

In den Tabellen 2.60 und 2.61 sind die $\nu(\text{NO})$ -Schwingungswellenzahlen der $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe **1–42** und der $\{\text{RuNO}\}^7$ -Komplexe **43–54** aufgeführt. In den einkernigen $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexen **1–39** und den zweikernigen $\{\text{RuNO}\}^6\text{--}\{\text{RuNO}\}^6$ -Verbindungen **40–42** sind die Nitrosylliganden linear an das Zentralmetall gebunden (Ru--N--O -Winkel: 171.0(2)–179.3(2) $^\circ$). Bei der Bestimmung der physikalischen Oxidationsstufe wird der Nitrosylligand deshalb als NO^+ -Ligand betrachtet (Oxidationsstufe +1), so dass dem Ruthenium-Zentralmetall die Oxidationsstufe +2 zugeordnet werden kann ($\{\text{Ru}^{\text{II}}\text{NO}\}^6$). In den zweikernigen $\{\text{RuNO}\}^7\text{--}\{\text{RuNO}\}^7$ -Komplexen **43–53** und der dreikernigen Nitrosylruthenium-Verbindung **54** koordiniert der $\mu\text{-NO}$ -Ligand gewinkelt an die zu verbrückenden Rutheniumzentren (Ru--N--O -Winkel: 136.7–138.3 $^\circ$). Die physikalische Oxidationsstufe ergibt sich deshalb zu –1 (NO^- -Ligand) beziehungsweise +3 ($\{\text{Ru}^{\text{III}}\text{NO}\}^7$). Die Festlegung der physikalischen Oxidationsstufen auf Grundlage von strukturellen Kriterien wird durch IR-spektroskopische Untersuchungen von **1–54** gestützt: Die Wellenzahlen der $\nu(\text{NO})$ -Streckschwingungen der $\{\text{Ru}^{\text{II}}\text{NO}\}^6$ -Komplexe **1–42** liegen in einem Bereich von 1831–1916 cm $^{-1}$ (NO^+), die der $\{\text{Ru}^{\text{III}}\text{NO}\}^7$ -Komplexe **43–54** in einem Bereich von 1470–1585 cm $^{-1}$ (NO^-).

In den $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexen $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{rac-dap})]$ (**5**), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{L-met})]$ (**9**), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{mida})] \cdot 1.25 \text{ H}_2\text{O}$ (**23***), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{heida})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**24***), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{heida})] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**25***), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{heida})]$ (**26**), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{bzida})] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**28***), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{tda})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**30***), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{tpm})]\text{PF}_6$ (**33**), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{bpma})]\text{Br}$ (**37**) und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{ttcn})]\text{Br}$ (**39**) ist das $\nu(\text{NO})$ -Signal zu einer Doppelbande aufgespalten. Die asymmetrischen Einheiten der Kristalle von **23*** und **30*** enthalten zwei Formeleinheiten $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{mida})] \cdot 1.25 \text{ H}_2\text{O}$ beziehungsweise $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{tda})] \cdot \text{H}_2\text{O}$, so dass die $\nu(\text{NO})$ -Doppelbande jeweils durch die unterschiedliche Umgebung der beiden Nitrosylgruppen erklärt werden kann. Allerdings enthalten auch die asymmetrischen Einheiten von $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{tda})] \cdot 1.25 \text{ H}_2\text{O}$ (**32***), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{bpma})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**36***) und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{ttcn})][\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ (**38***) zwei oder mehr Formeleinheiten, und es wird keine Aufspaltung von $\nu(\text{NO})$ beobachtet. Die Komplexe **5**, **9**, **26**, **33**, **37** und **39** fallen nicht als Einkristalle an. Daher kann nur vermutet werden, dass die Doppelbanden auf Festkörpereffekte zurückzuführen sind. Die in **24***, **25*** und **28*** auftretenden $\nu(\text{NO})$ -Doppelbanden können nicht mit Hilfe der Kristallstrukturdaten erklärt werden.

Alle IR-spektroskopischen Untersuchungen wurden an reinen Feststoffen durchgeführt (ATR). Bei den Verbindungen, die $\nu(\text{NO})$ -Doppelbanden zeigen, könnten IR-Messungen in Lösung Aufschluss darüber geben, ob Festkörpereffekte für die Aufspaltungen verantwortlich sind.

In der Verbindung $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{ttcn})][\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ (**38***) liegen zwei unterschiedliche Nitrosylruthenium-Komplexe vor, die jeweils ein $\nu(\text{NO})$ -Signal verursachen. Da das $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{ttcn})]^+$ -Kation im Überschuss vorliegt, ist die Intensität der bei 1831 cm $^{-1}$ auftretenden NO-Bande deutlich größer (vs) als die Intensität der $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$ -Bande bei 1898 cm $^{-1}$ (m).

2 Ergebnisse

Tabelle 2.60: IR-spektroskopische Daten zu den $\{\text{RuNO}\}^6$ - und $\{\text{RuNO}\}^6\text{-}\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexen **1–42** ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$, m = medium, s = strong, vs = very strong, * = kristallin erhaltene Verbindung, FE = Formeleinheit, as. E. = asymmetrische Einheit).

	$\nu(\text{NO})^a$
[Ru(NO)Cl ₂ (L-his)] (1 [*])	1891 (vs)
[Ru(NO)Br ₂ (L-his)] (2 [*])	1889 (vs)
[Ru(NO)I ₂ (L-his)] (3 [*])	1873 (vs)
[Ru(NO)Cl ₂ (rac-dap)] (4 [*])	1864 (vs)
[Ru(NO)Br ₂ (rac-dap)] (5)	1888 (s)/1867 (vs)
[Ru(NO)Br ₃ (rac-dapH)] · H ₂ O (6 [*])	1885 (vs)
[Ru(NO)I ₂ (rac-dap)] (7 [*])	1874 (vs)
[Ru(NO)Cl ₂ (L-met)] ^[84] (L)	1878 (vs)
[Ru(NO)Br ₂ (L-met)] (8 [*])	1873 (vs)
[Ru(NO)I ₂ (L-met)] (9)	1860 (vs)/1841 (vs)
K[Ru(NO)Cl ₃ (koj)] (10 [*])	1878 (vs)
Cs[Ru(NO)Br ₃ (koj)] (11)	1861 (vs)
K[Ru(NO)Br ₃ (koj)] (12 [*])	—
Cs[Ru(NO)I ₃ (koj)] · 0.5 H ₂ O (13 [*])	1845 (vs)
K[Ru(NO)Cl ₃ (mal)] · H ₂ O (14 [*])	1857 (vs)
Cs[Ru(NO)Br ₃ (mal)] (15)	1843 (vs)
K[Ru(NO)Cl ₃ (emal)] · 2 MeOH (16 [*])	1872 (vs)
Cs[Ru(NO)Br ₃ (emal)] (17)	1854 (vs)
K[Ru(NO)Cl ₃ (trop)] · tropH (18 [*])	1847 (vs)
K[Ru(NO)Br ₃ (trop)] (19)	1847 (vs)
K[Ru(NO)Cl ₂ (ida)] (20)	1894 (vs)
K[Ru(NO)Cl ₂ (mida)] · 0.5 H ₂ O (21 [*])	1870 (vs)
K[Ru(NO)Br ₂ (mida)] · 2 H ₂ O (22 [*])	1872 (vs)
K[Ru(NO)I ₂ (mida)] · 1.25 H ₂ O (23 [*]) (2 FE pro as. E.)	1857 (s)/1837 (vs)
K[Ru(NO)Cl ₂ (heida)] · H ₂ O (24 [*])	1897 (m)/1876 (vs)
K[Ru(NO)Br ₂ (heida)] · 0.5 H ₂ O (25 [*])	1895 (m)/1874 (vs)
K[Ru(NO)I ₂ (heida)] (26)	1880 (m)/1863 (vs)
K[Ru(NO)Cl ₂ (bzida)] · H ₂ O (27 [*])	1865 (vs)
K[Ru(NO)Br ₂ (bzida)] · 0.5 H ₂ O (28 [*])	1872 (vs)/1857 (s)
K[Ru(NO)I ₂ (bzida)] (29)	1845 (vs)
K[Ru(NO)Cl ₂ (tda)] · H ₂ O (30 [*]) (2 FE pro as. E.)	1878 (vs)/1869 (vs)
K[Ru(NO)Br ₂ (tda)] · 2 H ₂ O (31 [*])	1873 (vs)
K[Ru(NO)I ₂ (tda)] · 1.25 H ₂ O (32 [*]) (4 FE pro as. E.)	1861 (vs)
[Ru(NO)Cl ₂ (tpm)]PF ₆ (33)	1906 (s)/1884 (m)
[Ru(NO)Cl ₂ (tpm)]BF ₄ · Aceton (34 [*])	—
[Ru(NO)Br ₂ (tpm)]PF ₆ (35)	1898 (s)
[Ru(NO)Cl ₂ (bpma)]Cl · H ₂ O (36 [*]) (3 FE pro as. E.)	1873 (vs)
[Ru(NO)Br ₂ (bpma)]Br (37)	1886 (vs)/1862 (vs)
[Ru(NO)Cl ₂ (ttcn)] ·	1831 (vs)
[Ru(NO)Cl ₄ (H ₂ O)] _{0.5} Cl _{0.5} (38 [*]) (2 FE pro as. E.)	1898 (m)
[Ru(NO)Br ₂ (ttcn)]Br (39)	1887 (vs)/1865 (vs)
K ₂ [{Ru(NO)Cl} ₂ (μ-pzdc) ₂] (40)	1892 (vs)
K ₂ [{Ru(NO)Br} ₂ (μ-pzdc) ₂] (41)	1887 (vs)
[{Ru(NO)(H ₂ O)} ₂ (μ-pzdc) ₂] · 4 H ₂ O (42 [*])	1916 (vs)

^a in Substanz, RT.

2 Ergebnisse

Tabelle 2.61: IR-spektroskopische Daten zu den $\{\text{RuNO}\}^7-\{\text{RuNO}\}^7$ -Komplexen **43–53** und der dreikernigen Nitrosylruthenium-Verbindung **54** ($\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$, vs = *very strong*, * = kristallin erhaltene Verbindung).

	v(NO) ^a
$\text{K}_2[\{\text{RuCl(ida)}\}_2(\mu\text{-NO})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (43*)	1559 (vs)
$\text{K}_2[\{\text{RuBr(ida)}\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ (44)	1561 (vs)
$\text{K}_2[\{\text{RuCl(tda)}\}_2(\mu\text{-NO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (45*)	1568 (vs)
$\text{K}_2[\{\text{RuBr(tda)}\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ (46)	1558 (vs)
$[\{\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{tda})\}_2(\mu\text{-NO})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (47*)	1568 (vs)
$\text{K}_2[\{\text{RuCl}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 4 \text{DMF}$ (48*)	1573 (vs)
$\text{K}_2[\{\text{RuBr}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2]$ (49)	1574 (vs)
$[\{\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (50*)	1585 (vs)
$\text{K}_2[\{\text{RuCl}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-chelH})_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (51*)	1567 (vs)
$\text{K}_2[\{\text{RuBr}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-chelH})_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (52*)	1569 (vs)
$[\{\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-sq})_2] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (53*)	1470 (vs)
$\text{K}_2[\text{Ru}_3(\text{H}_2\text{O})(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NO})(\mu\text{-pydc})_4] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (54*)	1581 (vs)

^a in Substanz, RT.

2.5 UV/Vis-Untersuchungen an Nitrosylruthenium-Verbindungen

In Tabelle 2.62 sind die UV/Vis-Banden des elektronischen Übergangs $d_{xy} \rightarrow \pi^*(NO)$ der einkernigen $\{RuNO\}^6$ -Komplexe **1–39** und der zweikernigen $\{RuNO\}^6\text{--}\{RuNO\}^6$ -Komplexe **40–42** aufgeführt. In $\{RuNO\}^6$ -Fragmenten ist die Ru–NO-Bindung aus einer σ -Bindung (ausgehend vom freien Elektronenpaar des NO-Stickstoffs) und zwei π -Wechselwirkungen aufgebaut. An letzteren sind die besetzten d_{yz} - und d_{xz} -Orbitale am Ru (HOMO–1,2) sowie die beiden π^* -Orbitale des NO (LUMO+0,1) beteiligt. Die $d_{x^2-y^2}$ - und d_z -Orbitale (LUMO+2,3) liegen energetisch höher als die $\pi^*(NO)$ -Orbitale. Das äquatorial angeordnete d_{xy} -Orbital stellt das HOMO dar. Die energetisch niedrigste UV/Vis-Bande der $\{RuNO\}^6$ - und $\{RuNO\}^6\text{--}\{RuNO\}^6$ -Verbindungen **1–42** besitzt in den Spektren den kleinsten Extinktionskoeffizienten aller auftretenden Banden und kann den MLCT-Übergängen $d_{xy} \rightarrow \pi^*(NO)$ zugeordnet werden ($HOMO \rightarrow LUMO + 0,1$). Für die höherenergetischen Absorptionsbanden kommen sowohl die beiden MLCT-Übergänge $d_{xz} \rightarrow \pi^*(NO)$ ($HOMO - 2 \rightarrow LUMO + 0,1$) und $d_{yz} \rightarrow \pi^*(NO)$ ($HOMO - 1 \rightarrow LUMO + 0,1$) als auch die $d \rightarrow d(Ru)$ -Übergänge $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ ($HOMO \rightarrow LUMO + 2$) und $d_{xy} \rightarrow d_z$ ($HOMO \rightarrow LUMO + 3$) in Frage. Mit Ausnahme des $d_{xy} \rightarrow \pi^*(NO)$ -Übergangs ist jedoch die Zuordnung der Absorptionsbanden auch aufgrund der Bandenbreiten schwierig. [53, 126–128]

Bei tiefen Temperaturen können in $\{RuNO\}^6$ -Verbindungen durch Einstrahlung in den MLCT-Bandenbereich der $HOMO \rightarrow LUMO + 0,1$ -Übergänge metastabile Strukturisomere erzeugt werden (siehe Kapitel 2.6, Seite 178). In den UV/Vis-Spektren von **1–42** treten diese MLCT-Banden im Bereich zwischen 416 und 604 nm auf und liegen damit im blau-violetten bis orangefarbenen Spektralbereich. Die Extinktionskoeffizienten rangieren zwischen 42 und $445 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$, so dass die $HOMO \rightarrow LUMO + 0,1$ -Übergänge in die Kategorie der schwach erlaubten Übergänge fallen. [129]

2 Ergebnisse

Tabelle 2.62: UV/Vis-spektroskopische Daten zu den $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexen **1–39** und den $\{\text{RuNO}\}^6\text{--}\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexen **40–42** (λ_{\max}/nm , $\varepsilon/\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$ in Klammern, sh = shoulder, * = kristallin erhaltene Verbindung).

	$d_{xy} \rightarrow \pi^*(\text{NO})$
$[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{L-his})] \quad (\mathbf{1}^*)$	457 (59) (sh) ^a
$[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{L-his})] \quad (\mathbf{2}^*)$	465 (82) (sh) ^a
$[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{L-his})] \quad (\mathbf{3}^*)$	493 (351) (sh) ^a
$[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{rac-dap})] \quad (\mathbf{4}^*)$	475 (45) (sh) ^a
$[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{rac-dap})] \quad (\mathbf{5})$	470 (122) (sh) ^a
$[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{rac-dapH})] \cdot \text{H}_2\text{O} \quad (\mathbf{6}^*)$	496 (135) ^a
$[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{rac-dap})] \quad (\mathbf{7}^*)$	494 (264) (sh) ^a
$[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{L-met})]^{[84]} \quad (\mathbf{L})$	485 (50) (sh) ^a
$[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{L-met})] \quad (\mathbf{8}^*)$	493 (105) (sh) ^a
$[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{L-met})] \quad (\mathbf{9})$	504 (442) (sh) ^a
$\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{koj})] \quad (\mathbf{10}^*)$	528 (114) (sh) ^a
$\text{Cs}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{koj})] \quad (\mathbf{11})$	522 (150) (sh) ^a
$\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{koj})] \quad (\mathbf{12}^*)$	—
$\text{Cs}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_3(\text{koj})] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O} \quad (\mathbf{13}^*)$	604 (201) (sh) ^a
$\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{mal})] \cdot \text{H}_2\text{O} \quad (\mathbf{14}^*)$	492 (82) (sh) ^a
$\text{Cs}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{mal})] \quad (\mathbf{15})$	544 (163) (sh) ^a
$\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{emal})] \cdot 2 \text{ MeOH} \quad (\mathbf{16}^*)$	536 (122) (sh) ^a
$\text{Cs}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{emal})] \quad (\mathbf{17})$	543 (155) (sh) ^a
$\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{trop})] \cdot \text{tropH} \quad (\mathbf{18}^*)$	550 (261) ^a
$\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{trop})] \quad (\mathbf{19})$	519 (320) ^a
$\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{ida})] \quad (\mathbf{20})$	506 (49) (sh) ^a
$\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{mida})] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O} \quad (\mathbf{21}^*)$	416 (160) ^b
$\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{mida})] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O} \quad (\mathbf{22}^*)$	438 (155) ^b
$\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{mida})] \cdot 1.25 \text{ H}_2\text{O} \quad (\mathbf{23}^*)$	503 (195) (sh) ^b
$\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{heida})] \cdot \text{H}_2\text{O} \quad (\mathbf{24}^*)$	511 (42) (sh) ^a
$\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{heida})] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O} \quad (\mathbf{25}^*)$	505 (94) (sh) ^a
$\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{heida})] \quad (\mathbf{26})$	511 (313) (sh) ^a
$\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{bzida})] \cdot \text{H}_2\text{O} \quad (\mathbf{27}^*)$	517 (56) (sh) ^a
$\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{bzida})] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O} \quad (\mathbf{28}^*)$	492 (115) (sh) ^a
$\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{bzida})] \quad (\mathbf{29})$	594 (170) (sh) ^a
$\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{tda})] \cdot \text{H}_2\text{O} \quad (\mathbf{30}^*)$	430 (178) ^b
$\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{tda})] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O} \quad (\mathbf{31}^*)$	463 (242) ^a
$\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{tda})] \cdot 1.25 \text{ H}_2\text{O} \quad (\mathbf{32}^*)$	510 (388) (sh) ^a
$[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{tpm})]\text{PF}_6 \quad (\mathbf{33})$	536 (149) (sh) ^a
$[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{tpm})]\text{BF}_4 \cdot \text{Aceton} \quad (\mathbf{34}^*)$	—
$[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{tpm})]\text{PF}_6 \quad (\mathbf{35})$	542 (186) (sh) ^a
$[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{bpma})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O} \quad (\mathbf{36}^*)$	529 (117) (sh) ^c
$[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{bpma})]\text{Br} \quad (\mathbf{37})$	564 (445) (sh) ^c
$[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{ttcn})][\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]_{0.5}\text{Cl}_{0.5} \quad (\mathbf{38}^*)$	527 (48) ^a
$[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{ttcn})]\text{Br} \quad (\mathbf{39})$	529 (89) (sh) ^a
$\text{K}_2[\{\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}\}_2(\mu\text{-pzdc})_2] \quad (\mathbf{40})$	468 (186) (sh) ^a
$\text{K}_2[\{\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}\}_2(\mu\text{-pzdc})_2] \quad (\mathbf{41})$	487 (175) (sh) ^a
$[\{\text{Ru}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-pzdc})_2] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O} \quad (\mathbf{42}^*)$	465 (238) (sh) ^c

^a in DMSO, RT; ^b in H_2O , RT; ^c in DMF, RT.

2.6 PLI-Untersuchungen an Nitrosylruthenium-Verbindungen

Das Phänomen der photoinduzierten Bindungsisomerie (*photoinduced linkage isomerism*, PLI) zweiatomiger Liganden war über viele Jahre hinweg mit kristallinem $\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (*sodium nitroprusside*, SNP) verknüpft.^[38] Unterhalb von 100 K führt die Bestrahlung von SNP mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 350\text{--}580 \text{ nm}$ (blauer–grüner Bereich) zu den metastabilen Zuständen S1 und S2, die sich ungefähr 1 eV über dem Grundzustand (GS) befinden.^[39, 40] 1997 gelang Carducci *et al.*^[41] der röntgenographische Nachweis, dass es sich bei S1 und S2 um Strukturisomere von GS handelt. Im S1-Zustand liegt der NO-Ligand $\eta^1\text{-}\kappa O$ -gebunden vor (Isonitrosylkomplex), während im S2-Zustand eine *side-on*-Koordination im Sinne von $\eta^2\text{-}\kappa^2 N,O$ auftritt (Abbildung 2.97). Im Isonitrosylkomplex ist der Fe–ON-Abstand mit 1.715(5) Å deutlich länger als die Fe–NO-Bindung in GS (1.6656(7) Å). Der Fe–O–N-Winkel (174.9(4)°) und die O–N-Bindung (1.140(7) Å) unterscheiden sich dagegen kaum von den Grundzustandswerten (Fe–N–O: 176.03(7)°, N–O: 1.1331(10) Å). In S2 liegt der $\eta^2\text{-}\kappa^2 N,O$ -gebundene NO-Ligand nicht mehr in der kristallographischen Spiegelebene und muss deshalb mindestens zwei Orientierungen einnehmen. Es zeigt sich, dass die in Bezug auf die äquatorialen Liganden sterisch weniger anspruchsvolle Staffel-Konformation gemieden wird. Der NO-Ligand ist ekliptisch angeordnet, wobei N4 bevorzugt über C2 positioniert ist (Fe–N 1.893(19), Fe–O 2.067(15), N–O 1.14(2) Å; Fe–N–O 82.0(13), Fe–O–N 65.1(12)°). Beide Zustände S1 und S2 können im gleichen Kristall koexistieren, die Gesamtpopulation überschreitet jedoch nie 50 %. Ab Temperaturen von 203 (S1) und 151 K (S2) setzt der thermische Zerfall der metastabilen Isomere in den Grundzustand ein.^[40, 41] Mössbauer-^[42] und ESR-Spektroskopie^[43] zeigen, dass GS, S1 und S2 diamagnetisch sind und keine Triplettzustände darstellen.^[44]

Seit Hauser *et al.*^[38] 1977 durch Mössbauer-Spektroskopie in SNP die Existenz eines metastabilen Zustands (S1) – erzeugt durch Bestrahlung mit Licht im blauen bis grünen Wellenlängenbereich bei tiefen Temperaturen – nachgewiesen, wurden eine Vielzahl weiterer Nitrosylkomplexe mit PLI-Eigenschaften entdeckt. Neben $\{\text{FeNO}\}^6$ -Komplexen zeigen auch Nitrosylruthenium-Verbindungen mit $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragment unter Bestrahlung mit grünem bis blauem Licht bei tiefen Temperaturen häufig PLI. Die erzeugten metastabilen Spezies S1 und S2 sind unterhalb ihrer spezifischen Zerfallstemperaturen T_d extrem langlebig und können unter anderem mit dynamischen DSC-Messungen und IR-spektroskopischen Experimenten bei tiefen Temperaturen nachgewiesen werden.^[45–53] Bei DSC-Messungen ergibt sich T_d aus dem Maximum der thermischen S1- und S2-Zerfallskurven, die bei einer konstanten Heizrate q erhalten werden. Alternativ wird T_d als die Temperatur definiert, bei der die Geschwindigkeitskonstante k des thermischen Zerfalls 0.001 s^{-1} beträgt.^[50] Bei Temperaturen, die deutlich unterhalb von T_d liegen, kann kein thermischer Zerfall stattfinden. Die S1- und S2-Isomere sind dann beliebig langlebig, können aber in der Regel durch Absorption von rotem Licht (LMCT-Anregung) depopuliert und wieder in den Grundzustand transferiert werden.^[49, 50] Aufgrund der unterschiedlichen Brechungsindizes n von S1, S2 und GS ($\Delta n \approx 10^{-2}$) ist die Verwendung solcher PLI-Materialien als holographische Datenspeicher denkbar.^[49, 59] Für diese Anwendungen ist es allerdings erforderlich, Substanzen zu synthetisieren, deren S1- oder S2-Zustände bei Raumtemperatur stabil und zu mindestens 2 % populiert sind.^[49]

Die Populierung der metastabilen S1- und S2-Isomere in $\{\text{M}(\text{NO})\}^6$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$) ist ein Ergebnis der strukturellen Relaxation des MLCT-Zustands, der durch Photoanregung von GS

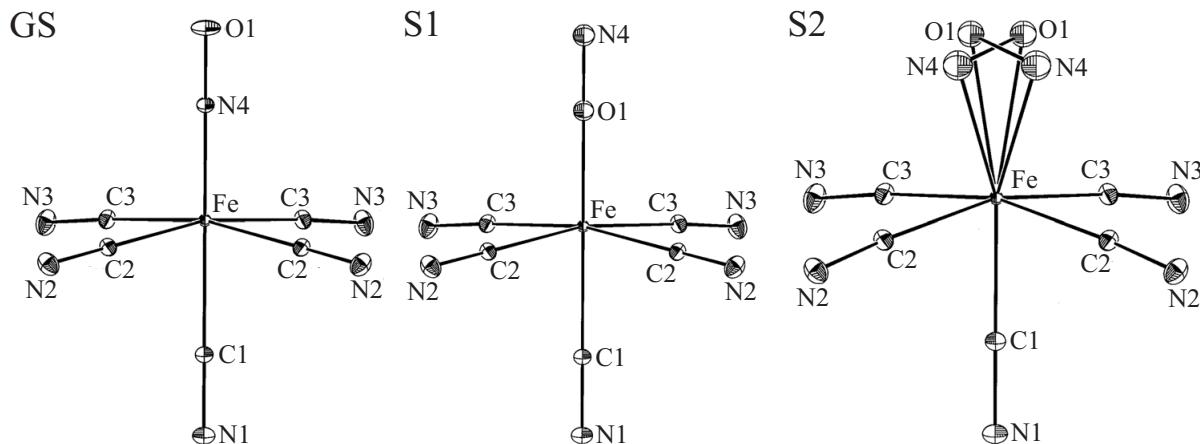


Abbildung 2.97: ORTEP-Darstellung des SNP-Anions in GS, S1 und S2. Die Schwingungsellipsoide entsprechen 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$): **GS:** Fe–N4 1.6656(7), Fe–C1 1.9257(9), Fe–C2 1.9310(6), Fe–C3 1.9403(6), N4–O1 1.1331(10); C1–Fe–C2 84.23(3), C1–Fe–C3 84.69(2), C1–Fe–N4 176.63(4), Fe–N4–O1 176.03(7). **S1:** Fe–O1 1.715(5), Fe–C1 1.926(6), Fe–C2 1.940(4), Fe–C3 1.947(4), O1–N4 1.140(7); C1–Fe–C2 85.0(2), C1–Fe–C3 85.0(2), C1–Fe–O1 177.1(3), Fe–O1–N4 174.9(4). **S2:** Fe–N4 1.893(19), Fe–O1 2.067(15), Fe–C1 1.820(13), Fe–C2 1.938(8), Fe–C3 1.958(8), N4–O1 1.14(2); C1–Fe–C2 81.4(4), C1–Fe–C3 84.0(4), C1–Fe–N4 158.7(6), C1–Fe–O1 168.3(5), Fe–N4–O1 82.0(13), Fe–O1–N4 65.1(12).^[41]

mit Licht im grünen bis blauen Wellenlängenbereich entsteht.^[50, 53, 128] In den UV/Vis-Spektren der $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe **1–42** treten diese MLCT-Banden als energieärmste elektronische Übergänge im Bereich von 416–604 nm auf. Die Extinktionskoeffizienten liegen in einer Größenordnung von $42\text{--}445 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$, so dass die Übergänge in die Kategorie schwach erlaubter Anregungen fallen.^[129] Einstrahlung in den MLCT-Bandenbereich erzeugt den metastabilen S1-Zustand und in Ausnahmefällen auch S2. Die Populierung von S2 gelingt jedoch häufig besser mit Hilfe eines zweistufigen Anregungsprozesses (siehe Kapitel 2.6.1, Seite 180).

In der Regel zeigen die UV/Vis-Spektren der $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe **1–42** mehrere breite Absorptionsbanden unterschiedlicher Intensität. Die Ru–NO-Bindung ist aus einer σ -Bindung (ausgehend vom freien Elektronenpaar des NO-Stickstoffs) und zwei π -Wechselwirkungen aufgebaut. An letzteren sind die besetzten d_{yz} - und d_{xz} -Orbitale am Ru (HOMO–1,2) sowie die beiden π^* -Orbitale des NO (LUMO+0,1) beteiligt. Die $d_{x^2-y^2}$ - und d_{z^2} -Orbitale (LUMO+2,3) liegen energetisch höher als die $\pi^*(\text{NO})$ -Orbitale. Das äquatorial angeordnete d_{xy} -Orbital stellt das HOMO dar. Die energetisch niedrigste Bande der UV/Vis-Spektren besitzt jeweils den kleinsten Extinktionskoeffizienten und kann den MLCT-Übergängen $d_{xy} \rightarrow \pi^*(\text{NO})$ zugeordnet werden (HOMO \rightarrow LUMO+0,1). Betrachtet man nur das nackte $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragment, dann kommen für die anderen Absorptionsbanden sowohl die beiden MLCT-Übergänge $d_{yz} \rightarrow \pi^*(\text{NO})$ (HOMO–1 \rightarrow LUMO+0,1) und $d_{xz} \rightarrow \pi^*(\text{NO})$ (HOMO–2 \rightarrow LUMO+0,1) als auch die d–d(Ru)-Übergänge $d_{xy} \rightarrow d_{x^2-y^2}$ (HOMO \rightarrow LUMO+2) und $d_{xy} \rightarrow d_{z^2}$ (HOMO \rightarrow LUMO+3) in Frage. Mit Ausnahme des MLCT-Übergangs $d_{xy} \rightarrow \pi^*(\text{NO})$ (HOMO \rightarrow LUMO+0,1) ist die Zuordnung der Absorptionsbanden in den UV/Vis-Spektren von **1–42** jedoch auch aufgrund der Bandenbreiten schwierig.^[53, 126–128]

PLI tritt nicht nur in $\{\text{FeNO}\}^6$ - und $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexen auf. Auch die $\{\text{OsNO}\}^6$ -Verbindung $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{NO})(\text{CN})_5] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$,^[54] die $\{\text{NiNO}\}^{10}$ -Komplexe $[\text{Ni}(\text{NO})(\eta^5\text{-Cp})]$,^[55] (Cp = Cyclopentadienyl-

2 Ergebnisse

nyl) und $[\text{Ni}(\text{NO})(\eta^5-\text{Cp}^*)]$ ^[56] (Cp^* = Pentamethylcyclopentadienyl) sowie die $\{\text{MnNO}\}^{10}$ -Verbindung $[\text{Mn}(\text{CO})(\text{NO})_3]$ ^[57] und der $\{\text{MnNO}\}^8$ -Komplex $[\text{Mn}(\text{CO})_4(\text{NO})]$ ^[58] zeigen PLI-Erscheinungen.

2.6.1 Dynamische Differenzkalorimetrie

Thermodynamische Messungen an Nitrosylruthenium-Verbindungen können mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (*differential scanning calorimetry*, DSC) durchgeführt werden. Das für die Komplexe dieser Arbeit verwendete Gerät (Mettler DSC 30) ist mit zwei Quarzfenstern innerhalb und außerhalb des Kryostaten ausgestattet. Die feste Probe wird in einem Aluminiumiegel mit monochromatischem Licht eines Ar^+ -Lasers bestrahlt (457.9, 476.5, 488, 496.5, 514 nm), um den metastabilen Zustand S1 zu erzeugen. Der Transfer von S1 nach S2 gelingt in der Regel mit einem Nd:YAG-Laser bei 1064 nm, wenn man S1 zuvor mit blau-grünem Licht bis zur Sättigung populiert. Die Bestrahlungen erfolgen bei $T = 100$ K in einer Stickstoffatmosphäre. Die Lichteinwirkung $Q = \int I(t)dt$ auf die Probe ergibt sich aus dem Integral über das Produkt der Lichtintensität I und Bestrahlungszeit t . Alle thermodynamischen Messungen werden bei einer linearen Heizrate von $q = dT/dt = 4 \text{ K min}^{-1}$ durchgeführt. Das Spektrum der unbestrahlten Probe wird subtrahiert, um im Temperaturbereich des thermischen Zerfalls eine horizontale Basislinie zu erhalten. Bei den DSC-Messungen wird der Wärmefluss des exothermen Zerfalls der metastabilen S1- und S2-Zustände als zeitliche Ableitung der Enthalpie dH/dt über die Temperatur T detektiert. Die Gesamtenthalpie H_{tot} des Zerfalls erhält man durch Integration über die Zeit t oder Temperatur T . Die Aktivierungsenergie E_A und der Frequenzfaktor Z des exponentiellen Zerfalls von S1 und S2 können bestimmt werden, indem man die gemessenen Daten an die Gleichung

$$\dot{H} = \frac{dH(T)}{dt} = H_{\text{tot}} Z \exp \left\{ -\frac{E_A}{k_B T} - \frac{Z}{q} \int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{E_A}{k_B T'} \right) dT' \right\} \quad (2.1)$$

$dH(T)/dt$ = zeitliche Ableitung der Enthalpie dH/dt über die Temperatur T (in mW); H_{tot} = Gesamtenthalpie = $\int (dH/dt)dt$; Z = Frequenzfaktor; E_A = Aktivierungsenergie; k_B = Boltzmann-Konstante ($1.3806504 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$); T = Temperatur; T_0 = Starttemperatur der Integration; q = lineare Heizrate = dT/dt (4 K min^{-1}).

anpasst, wobei die Integration numerisch über den Temperaturbereich des Zerfalls erfolgt. Gleichung 2.1 beschreibt die dynamische DSC-Kurve eines Arrhenius-artigen Zerfalls. Die Rückkehr aus den metastabilen Zuständen S1 und S2 in den Grundzustand GS stellt eine Reaktion erster Ordnung dar, deren Geschwindigkeitskonstante $k(T)$ mit der Arrhenius-Gleichung

$$k(T) = Z \exp \left(-\frac{E_A}{k_B T} \right) \quad (2.2)$$

$k(T)$ = Geschwindigkeitskonstante k bei der Temperatur T (in s^{-1}); Z = Frequenzfaktor; E_A = Aktivierungsenergie; k_B = Boltzmann-Konstante ($1.3806504 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$); T = Temperatur.

2 Ergebnisse

beschrieben werden kann. Der Bruchteil α der S1- und S2-Moleküle, die in der Zeit t in den Grundzustand zurückfallen, ist durch

$$\frac{d\alpha}{dt} = k(T)(1 - \alpha) \quad (2.3)$$

$d\alpha/dt$ = Änderung von α in Abhängigkeit von der Zeit t (in s^{-1}); $k(T)$ = Geschwindigkeitskonstante k bei der Temperatur T .

gegeben. Im Fall einer linearen Heizrate q ($T = T_0 + qt$) erhält man unter Anwendung der Beziehung $d\alpha/dt = q(d\alpha/dT)$ die Formel

$$q \left(\frac{d\alpha}{dT} \right) = k(T)(1 - \alpha) = Z \exp \left(-\frac{E_A}{k_B T} \right) (1 - \alpha) \quad (2.4)$$

q = lineare Heizrate = dT/dt (4 K min^{-1}); $d\alpha/dT$ = Änderung von α in Abhängigkeit von der Temperatur T ; $k(T)$ = Geschwindigkeitskonstante k bei der Temperatur T ; Z = Frequenzfaktor; E_A = Aktivierungsenergie; k_B = Boltzmann-Konstante ($1.3806504 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$); T = Temperatur.

Aus Gleichung 2.4 ergibt sich durch Trennung der Variablen (α, T) und anschließende Integration die Beziehung

$$1 - \alpha = \exp \left\{ -\frac{Z}{q} \int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{E_A}{k_B T'} \right) dT' \right\} \quad (2.5)$$

Z = Frequenzfaktor; q = lineare Heizrate = dT/dt (4 K min^{-1}); T = Temperatur; T_0 = Starttemperatur der Integration; E_A = Aktivierungsenergie; k_B = Boltzmann-Konstante ($1.3806504 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$).

Setzt man die Gleichungen 2.5 und 2.2 in 2.3 ein und wendet die Beziehung $d\alpha/dt = (1/H_{\text{tot}})(dH/dt)$ an, so erhält man schließlich Gleichung 2.1, deren numerische Integration über den entsprechenden Temperaturbereich die drei Parameter H_{tot} , E_A und Z des exponentiellen Zerfalls von S1 und S2 ergibt. [47]

In Abbildung 2.98 ist das Ergebnis der thermodynamischen Differenzkalorimetrie-Messung an einer kristallinen Probe von $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{rac-dap})]$ (4) dargestellt. Der metastabile S1-Zustand wird erzeugt, indem man den $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplex bei einer Temperatur von $T = 100 \text{ K}$ mit einer Wellenlänge von $\lambda = 457.9 \text{ nm}$ bestrahlt. S2 entsteht in einem zweistufigen Prozess: Zuerst wird S1 mit blauem Licht ($\lambda = 457.9 \text{ nm}$) bis zur Sättigung populiert, dann transferiert man S1 mit infrarotem Licht ($\lambda = 1064 \text{ nm}$) nach S2. Bei einer linearen Heizrate von $q = 4 \text{ K min}^{-1}$ liefert der Zerfall der metastabilen S1- und

2 Ergebnisse

S2-Zustände Wärmeflussmaxima bei $T_d = 250$ K (S1) und $T_d = 190$ K (S2).^[45] Es ist zu beachten, dass die erhaltenen Zerfallstemperaturen keine fixen Werte darstellen, da T_d innerhalb eines gewissen Rahmens von der Heizrate q abhängig ist.^[39]

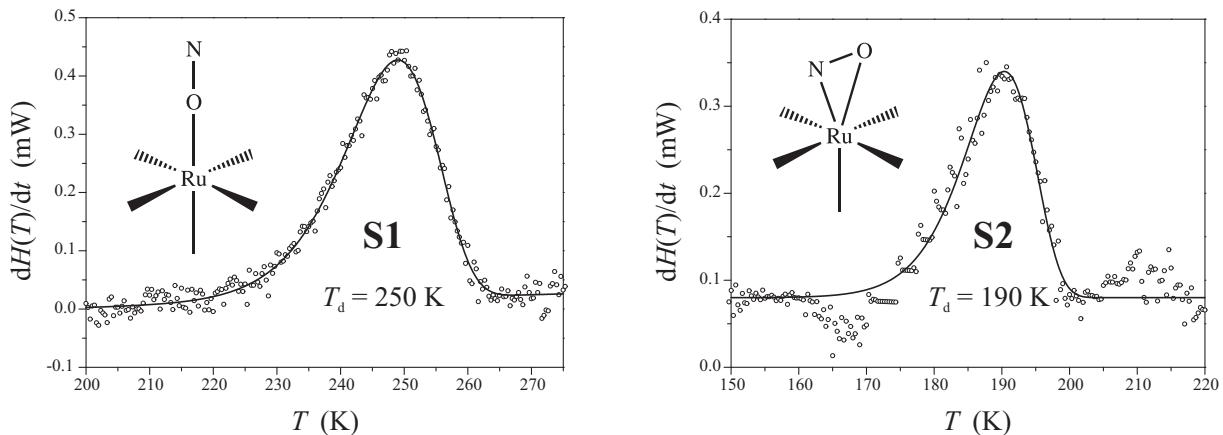


Abbildung 2.98: Thermische Zerfallskurven ($q = 4 \text{ K min}^{-1}$) der metastabilen Zustände S1 ($\lambda = 457.9 \text{ nm}, T = 100 \text{ K}$) und S2 ($\lambda = 457.9 \text{ nm}$ und $\lambda = 1064 \text{ nm}, T = 100 \text{ K}$) in $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{rac-dap})] (\mathbf{4})$. Durchgezogene Linien stellen Fitkurven gemäß Gleichung 2.1 dar. S1-Fitparameter: $H_{\text{tot}} = 23.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_A = 0.72(3) \text{ eV}$, $Z = 3 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$. S2-Fitparameter: $H_{\text{tot}} = 10.6 \text{ kJ mol}^{-1}$, $E_A = 0.59(3) \text{ eV}$, $Z = 5 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$.^[45]

Der Fehler bei der Bestimmung des Frequenzfaktors Z liegt aufgrund des engen Temperaturbereichs des Zerfalls in der Größenordnung einer Zehnerpotenz. Die untere Nachweisgrenze des DSC-Geräts (Mettler DSC 30) liegt bei 0.3 kJ mol^{-1} . Im Laufe dieser Arbeit konnten mit den $\{\text{RuNO}\}^6$ -Verbindungen $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{L-his})] (\mathbf{1})$, $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{rac-dap})] (\mathbf{4})$, $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{koj})] (\mathbf{10})$, $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{mida})] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O} (\mathbf{21})$ und $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{tda})] \cdot \text{H}_2\text{O} (\mathbf{30})$ sowie den $\{\text{RuNO}\}^7$ - $\{\text{RuNO}\}^7$ -Komplexen $\text{K}_2[\{\text{RuCl(ida)}\}_2(\mu\text{-NO})_2] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O} (\mathbf{43})$ und $\text{K}_2[\{\text{RuCl}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 4 \text{ DMF} (\mathbf{48})$ insgesamt sieben Proben mit der dynamischen DSC-Methode auf PLI untersucht werden. Die Ergebnisse sind zusammen mit den jeweiligen Messparametern in Tabelle 2.63 aufgeführt.

Signale des thermischen Zerfalls von S1 werden für **1**, **4**, **10** und **21** detektiert, während S2-Zerfallskurven nur bei **1** und **4** auftreten. Aus der Bestrahlung von **30** mit Wellenlängen im Bereich von 430–514 nm resultiert kein messbares thermisches S1- oder S2-Signal. Zur Erzeugung von S2 wird zunächst mit blau-grünem Licht das S1-Isomer populiert, das man dann mit infrarotem Licht in S2 umzuwandeln versucht. Diese Methode ist bei Proben von **1** und **4** erfolgreich. In **10** ist die S1-Population zu gering, als dass man mit der Transferprozedur einen messbaren S2-Anteil erhalten könnte. Im Fall von **21** sind genügend S1-Isomere für einen Transfer zu S2 vorhanden. Trotzdem wird bei der Bestrahlung des S1-Zustands von **21** mit 1064 nm nur die Abnahme der S1-Population beobachtet, ohne dass ein neuer Wärmefluss, der auf S2 zurückzuführen wäre, auftritt. Die Depopulation von S1 bei 1064 nm geht zügig vonstatten und ist bereits nach einer Strahlungsexposition von $Q = 2.2 \text{ J cm}^{-1}$ abgeschlossen. Die zweikernigen $\{\text{RuNO}\}^7$ - $\{\text{RuNO}\}^7$ -Komplexe **43** und **48**, die an Stelle von terminalen Nitrosylliganden verbrückende $\mu\text{-NO}$ -Funktionen besitzen, zeigen erwartungsgemäß keine Anzeichen von photoinduzierter Bindungsisomerie.

2 Ergebnisse

Tabelle 2.63: DSC-Untersuchungen von $\{\text{RuNO}\}^6$ - und $\{\text{RuNO}\}^7-\{\text{RuNO}\}^7$ -Komplexen auf PLI (Bestrahlung bei $T = 100$ K im Stickstoffstrom; Heizrate $q = 4$ K min $^{-1}$; n.e. = nicht erhältlich/erkennbar). Messungen durchgeführt von T. Woike und D. Schaniel, Universität zu Köln, I. Physikalisches Institut (* = kristallin erhaltene Verbindung).

	$E_A(\text{S1})$ (eV)	$Z(\text{S1})$ (s $^{-1}$)	$H_{\text{tot}}(\text{S1})$ (kJ mol $^{-1}$)	$T_d(\text{S1})$ (K)	$E_A(\text{S2})$ (eV)	$Z(\text{S2})$ (s $^{-1}$)	$H_{\text{tot}}(\text{S2})$ (kJ mol $^{-1}$)	$T_d(\text{S2})$ (K)
1^a	0.67(3)	1×10^{13}	13.3	222	0.51(4)	3×10^{11}	7	191
4^b	0.72(3)	3×10^{12}	23.6	250	0.59(3)	5×10^{13}	10.6	190
10^c	0.57(5)	1×10^{12}	1	213	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
21^d	0.60(3)	2×10^{12}	8.3	215	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
30^e	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
43^f	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
48^g	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.

^a S1: $\lambda = 476.5$ nm (Ar $^+$ -Laser), S1→S2: $\lambda = 1064$ nm (Nd:YAG-Laser); ^b S1: $\lambda = 457.9$ nm (Ar $^+$ -Laser), S1→S2: $\lambda = 1064$ nm (Nd:YAG-Laser); ^c S1: $\lambda = 476.5$ nm (Ar $^+$ -Laser), S1→S2: n.e.; ^d S1: $\lambda = 476.5$ nm (Ar $^+$ -Laser), S1→S2: n.e.; ^e $\lambda = 424-444$ (Metalldampflampe mit schmalbandigem Filter für diesen Spektralbereich; die Lampe hat bei 434 nm eine Resonanzlinie), 476.5 (Ar $^+$ -Laser), 514.5 nm (Ar $^+$ -Laser); ^f $\lambda = 660$ (Diodenlaser), 785 nm (Diodenlaser); ^g $\lambda = 476.5$ (Ar $^+$ -Laser), 660 nm (Diodenlaser).

Die Aktivierungsenergien E_A des thermischen Zerfalls von S1- und S2-Isomeren bewegen sich bei Nitrosylruthenium-Komplexen zwischen Werten von $E_A(\text{S1}) = 0.95$ eV für *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(H₂O)]Cl₃ · H₂O^[47] und $E_A(\text{S1}) = 0.27$ eV für [Ru(NO)Cl₃(en)] (*fac*- und *mer*-Mischung; en = Ethyldiamin).^[52] Auf den gleichen Komplex bezogen gilt in der Regel $E_A(\text{S1}) > E_A(\text{S2})$. Die Frequenzfaktoren Z variieren zwischen 10³ (z. B. [Ru(NO)Cl₃(en)]:^[52] $Z(\text{S1}) = 5.1 \times 10^3$ s $^{-1}$) und 10¹⁵ s $^{-1}$ (z. B. K₂[Ru(NO)Cl₅]:^[53] $Z(\text{S2}) = 5 \times 10^{15}$). Die Gesamtenthalpie H_{tot} des thermischen Zerfalls von S1 und S2 ist direkt proportional zur Population P der metastabilen Zustände und ihrer energetischen Lage E . Die Population eines S1- oder S2-Isomers kann mittels Tieftemperatur-IR-Spektroskopie bestimmt werden (siehe Kapitel 2.6.2, Seite 184). In *trans*-[Ru(NO)(py)₄Cl](PF₆)₂ · 0.5 H₂O^[46] werden mit unpolarisiertem Licht in einer Pulverprobe Werte von $P(\text{S1}) = 76$ % und $P(\text{S2}) = 56$ % erreicht. Diese Populationen sind bislang unübertroffen und resultieren in Gesamtenthalpien von $H_{\text{tot}}(\text{S1}) = 104(4)$ kJ mol $^{-1}$ und $H_{\text{tot}}(\text{S2}) = 58(4)$ kJ mol $^{-1}$. Daraus ergibt sich die energetische Lage der Isomere zu $E(\text{S1}) = 1.42(6)$ eV und $E(\text{S2}) = 1.07(7)$ eV.

Seit Hauser *et al.*^[38] 1977 in Na₂[Fe(NO)(CN)₅] · 2 H₂O den metastabilen S1-Zustand entdeckten, wurden viele Anstrengungen unternommen, Nitrosylkomplexe zu synthetisieren, deren S1- oder S2-Isomere bei Raumtemperatur und höheren Temperaturen stabil sind.^[40, 47, 52, 130] Die Lebensdauer τ von S1 bei 300 K konnte dabei von 1.1×10^{-4} s in SNP^[39, 40] ($T_d(\text{S1}) = 203$ K, $q = 5$ K min $^{-1}$) auf 46 s in *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(H₂O)]Cl₃ · H₂O^[47] ($T_d(\text{S1}) = 293$ K, $q = 4$ K min $^{-1}$) erhöht werden. Vor allem die Variation der Ligandensphäre in Nitrosylruthenium-Komplexen lieferte metastabile S1-Zustände mit vergleichsweise langer Lebensdauer τ bei 300 K. In Bezug auf die Lebensdauer der S1- und S2-Isomere bei Raumtemperatur ist der Komplex *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(H₂O)]Cl₃ · H₂O^[47] momentan einer der Spitzenreiter in der Nitrosylruthenium-Chemie. Mit $\tau_{\text{S1}} = 46$ s und $\tau_{\text{S2}} = 0.013$ s bei 300 K sind S1 und S2 so temperaturbeständig, dass technische Anwendungen des PLI-Phänomens in greifbare Nähe

2 Ergebnisse

rücken. Grund für die Beständigkeit von S1 und S2 in *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(H₂O)]Cl₃ · H₂O sind hauptsächlich die hohen Aktivierungsenergien ($E_A(S1) = 0.95 \text{ eV}$, $E_A(S2) = 0.69 \text{ eV}$) des thermischen Zerfalls, da die Frequenzfaktoren ($Z(S1) = 2 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$, $Z(S2) = 3 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$) relativ hoch sind. Die Lebensdauer τ von S1- und S2-Isomeren berechnet sich gemäß der Gleichung

$$\tau(T)^{-1} = k(T) = Z \exp\left(-\frac{E_A}{k_B T}\right) \quad (2.6)$$

$\tau(T)$ = Lebensdauer τ bei der Temperatur T (in s); $k(T)$ = Geschwindigkeitskonstante k bei der Temperatur T (in s^{-1}); Z = Frequenzfaktor; E_A = Aktivierungsenergie; k_B = Boltzmann-Konstante ($1.3806504 \times 10^{-23} \text{ J K}^{-1}$); T = Temperatur.

Eine lange Lebensdauer τ_{S1} beziehungsweise τ_{S2} wird durch kleine Frequenzfaktoren Z , hohe Aktivierungsenergien E_A und niedrige Temperaturen T begünstigt. Abgesehen von der Richtlinie $T_d(S1) > T_d(S2)$ (Ausnahmen: Na₂[Ru(NO)(CN)₅] · 2 H₂O,^[131] Na₂[Os(NO)(CN)₅] · 2 H₂O^[54]) konnten bislang in Bezug auf die Lage der Zerfallstemperaturen T_d von Nitrosylkomplexen keine allgemein gültigen Regeln aufgestellt werden. Auch das Maß an Populierbarkeit von S1 und S2 in unterschiedlichen Nitrosylkomplexen gibt noch Rätsel auf. Das Beispiel der Nitrosylruthenium-Verbindungen *trans*-[Ru(NO)(py)₄Cl](PF₆)₂ · 0.5 H₂O^[46] und *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(H₂O)]Cl₃ · H₂O^[47] lässt vermuten, dass die PLI-Faktoren T_d und P getrennt voneinander zu betrachten sind. In *trans*-[Ru(NO)(py)₄Cl](PF₆)₂ · 0.5 H₂O können die bislang höchsten S1- und S2-Populationen aller Nitrosylruthenium-Verbindungen erzeugt werden, die Zerfallstemperaturen $T_d(S1)$ und $T_d(S2)$ sind jedoch vergleichsweise gering und auch die Lebensdauer $\tau_{300 \text{ K}}$ der S1- und S2-Isomere ist nicht herausragend ($P(S1) = 76 \%$, $E_A(S1) = 0.70 \text{ eV}$, $Z(S1) = 2 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $\tau_{300 \text{ K}}(S1) = 0.29 \text{ s}$, $T_d(S1) = 243 \text{ K}$, $q(S1) = 5 \text{ K min}^{-1}$; $P(S2) = 56 \%$, $E_A(S2) = 0.38 \text{ eV}$, $Z(S2) = 7 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, $\tau_{300 \text{ K}}(S2) = 3.5 \times 10^{-4} \text{ s}$, $T_d(S2) = 161 \text{ K}$, $q(S2) = 4 \text{ K min}^{-1}$). In *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(H₂O)]Cl₃ · H₂O findet man Spitzenwerte für die Lebensdauer $\tau_{300 \text{ K}}(S1)$ und $\tau_{300 \text{ K}}(S2)$, während die zugehörigen Populationen P im mittleren Bereich liegen ($P(S1) = 15 \%$, $E_A(S1) = 0.95 \text{ eV}$, $Z(S1) = 2 \times 10^{14} \text{ s}^{-1}$, $\tau_{300 \text{ K}}(S1) = 46 \text{ s}$, $T_d(S1) = 293 \text{ K}$, $q(S1) = 4 \text{ K min}^{-1}$; $P(S2) = 9 \%$, $E_A(S2) = 0.69 \text{ eV}$, $Z(S2) = 3 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$, $\tau_{300 \text{ K}}(S2) = 0.0013 \text{ s}$, $T_d(S2) = 223 \text{ K}$, $q(S2) = 4 \text{ K min}^{-1}$).

2.6.2 Tieftemperatur-IR-Spektroskopie

Die Bestimmung der S1- und S2-Populationen vieler Nitrosylruthenium-Verbindungen dieser Arbeit gelingt mit Hilfe IR-spektruskopischer Messungen bei tiefen Temperaturen. Zur Aufnahme der Tieftemperatur-IR-Spektren (Nicolet 5700 FTIR) werden die {RuNO}₆-Komplexe als KBr-Presslinge präpariert und mit Silberpaste auf einem Kupfer-Kältefinger befestigt. In einem Flüssigstickstoff-Kryostaten kühlt man die Proben auf 80–85 K, wobei die Silberpaste für einen guten thermischen Kontakt sorgt. KBr-Fenster ermöglichen die Bestrahlung der Presslinge mit Laserlicht und Absorptionsmessungen bis hinunter zu 390 cm⁻¹. Wie bei den DSC-Messungen erfolgt die Bestrahlung der Proben mit dem

monochromatischen Licht eines Ar⁺-Lasers (457.9, 476.5, 488, 496.5, 514 nm), um den metastabilen S1-Zustand zu erzeugen. Populiert man S1 mit grün-blauem Laserlicht bis zur Sättigung, dann gelingt in der Regel der Transfer von S1 nach S2 mit einem Nd:YAG-Laser (1064 nm).^[45]

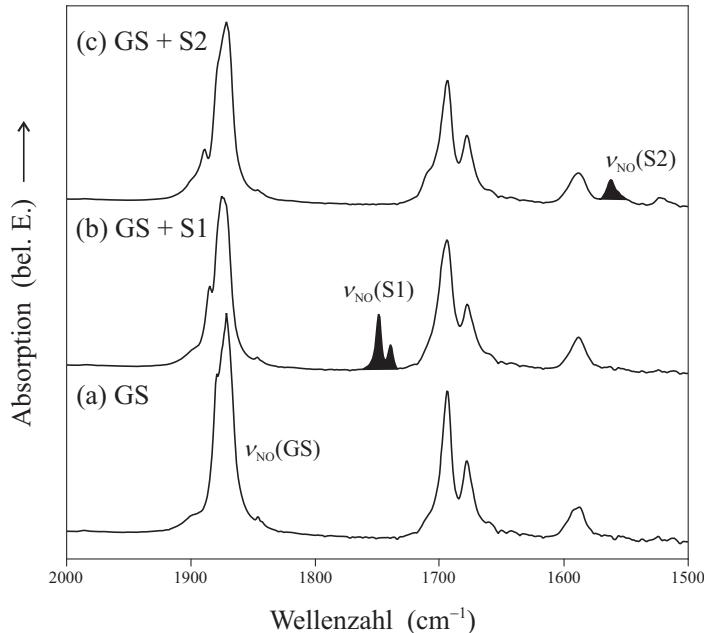


Abbildung 2.99: IR-Spektren von [Ru(NO)Cl₂(rac-dap)] (**4**) (a) im Grundzustand (GS) bei $T = 85\text{ K}$, (b) nach Bestrahlung mit $\lambda = 457.9\text{ nm}$ bei $T = 85\text{ K}$ und (c) nach Bestrahlung mit $\lambda = 457.9$ und 1064 nm bei $T = 85\text{ K}$. Die $\nu(\text{NO})$ -Valenzschwingung verschiebt sich von (a) $1879/1872\text{ cm}^{-1}$ in GS zu (b) $1749/1740\text{ cm}^{-1}$ in S1 und (c) 1562 cm^{-1} in S2. Über die Flächenabnahme der $\nu_{\text{NO}}(\text{GS})$ -Bande kann die Population P von S1 und S2 bestimmt werden (Tabelle 2.64). Der Übersichtlichkeit halber sind die IR-Spektren bei gleichem Maßstab vertikal gegeneinander verschoben.^[45]

Abbildung 2.99 zeigt drei Tieftemperatur-IR-Spektren von [Ru(NO)Cl₂(rac-dap)] (**4**) im Bereich von $1500\text{--}2000\text{ cm}^{-1}$, mit deren Hilfe die S1- und S2-Populationen von **4** bestimmt werden können. Zunächst wird das Spektrum des Grundzustands (GS) bei 85 K gemessen (a). Dann bestrahlt man den KBr-Pressling bei 85 K solange mit blauem Licht ($\lambda = 457.9\text{ nm}$), bis die Sättigungspopulation von S1 erreicht ist, und nimmt das neue IR-Spektrum (b) auf. Zuletzt wird der an S1 gesättigte KBr-Pressling bei 85 K mit 1064 nm bestrahlt (Transfer von S1 nach S2) und erneut IR-spektroskopisch vermessen (c). Man beobachtet eine Verschiebung der $\nu(\text{NO})$ -Streckschwingung von $1879/1872\text{ cm}^{-1}$ (GS) zu $1749/1740\text{ cm}^{-1}$ (S1) und 1562 cm^{-1} (S2). Die Fläche der $\nu_{\text{NO}}(\text{GS})$ -Bande ist proportional zur Anzahl der [Ru(NO)Cl₂(rac-dap)]-Moleküle im Grundzustand. Deshalb ist die Flächenabnahme dieses $\nu(\text{NO})$ -Signals nach Bestrahlung ein Maß der Population P von S1 und S2. In **4** wird eine Population von $P = 21\%$ für S1 und $P = 12\%$ für S2 erreicht.^[45] In Tabelle 2.64 sind alle in dieser Arbeit synthetisierten {RuNO}⁶-Komplexe aufgeführt, die mittels Tieftemperatur-IR-Spektroskopie auf PLI untersucht wurden. Angegeben sind die Wellenzahlen der $\nu(\text{NO})$ -Valenzschwingungen ($\nu_{\text{NO}}(\text{GS})$, $\nu_{\text{NO}}(\text{S1})$, $\nu_{\text{NO}}(\text{S2})$) und die Populationen P ($P(\text{S1})$, $P(\text{S2})$) der Bindungsisomere S1 beziehungsweise S2. Bemerkenswert ist, dass S1 für K[Ru(NO)Cl₂(tda)] · H₂O (**30**) mittels IR-Spektroskopie detektierbar ist, während bei DSC-Messungen aufgrund der geringen Population von S1 (1.7 %) die Nachweisgrenze

2 Ergebnisse

Tabelle 2.64: IR-spektroskopische Untersuchungen von $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexen auf PLI. Angabe der $\nu(\text{NO})$ -Wellenzahlen (cm^{-1}) und Populationen P (%) der S1- und S2-Bindungsisomere (Bestrahlung und Messung bei $T = 80\text{--}85 \text{ K}$; n.e. = nicht erhältlich/erkennbar). Messungen durchgeführt von T. Woike und D. Schaniel, Universität zu Köln, I. Physikalisches Institut (* = kristallin erhaltene Verbindung).

	$\nu_{\text{NO}}(\text{GS})$	$\nu_{\text{NO}}(\text{S1})$	$\nu_{\text{NO}}(\text{S2})$	$P(\text{S1})$	$P(\text{S2})$
[Ru(NO)Cl ₂ (L-his)] (1 [*]) ^a	1900	1768	1537	11.6	4.0
[Ru(NO)Br ₂ (L-his)] (2 [*]) ^a	1898	1766	1535	4	3
[Ru(NO)I ₂ (L-his)] (3 [*]) ^b	1884	1753	1514	5.5 (S1 + S2)	
[Ru(NO)Cl ₂ (rac-dap)] (4 [*]) ^c	1879/1872	1749/1740	1562	21	12
[Ru(NO)Cl ₂ (L-met)] [⁸⁴ C] ^c	1887	1756	1538	9.6	6
[Ru(NO)I ₂ (L-met)] (9) ^d	1874/1866/ 1845	n.e.	n.e.	n.e.	n.e.
K[Ru(NO)Cl ₃ (koj)] (10 [*]) ^a	1888	1748	n.e.	1.4	n.e.
K[Ru(NO)Cl ₃ (trop)] · tropH (18 [*]) ^e	1873/1864	1728	1532	1–2	< 1
K[Ru(NO)Cl ₂ (mida)] · 0.5 H ₂ O (21 [*]) ^a	1879	1738	n.e.	5.7	n.e.
K[Ru(NO)Br ₂ (mida)] · 2 H ₂ O (22 [*]) ^f	1880	1759/1737	1542	1.3	0.3
K[Ru(NO)Cl ₂ (bzida)] · H ₂ O (27 [*]) ^f	1869	1748	n.e.	1–2	n.e.
K[Ru(NO)Cl ₂ (tda)] · H ₂ O (30 [*]) ^g	1884	1762	n.e.	1.7	n.e.
[Ru(NO)Cl ₂ (tpm)]PF ₆ (33) ^a	1912/1886	1780	n.e.	15	n.e.
[Ru(NO)Cl ₂ (ttcn)] ·	1854/1837	1722/1708	1630	1–2	< 1
[Ru(NO)Cl ₄ (H ₂ O)] _{0.5} Cl _{0.5} (38) ^h	1910/1899 1782	1799/1794/ 1785	1643	1–2	< 1
K ₂ [{Ru(NO)Cl} ₂ (μ-pzdc) ₂] (40) ^a	1905	1788/1774	n.e.	18.6	n.e.
{[Ru(NO)(H ₂ O)} ₂ (μ-pzdc) ₂] · 4 H ₂ O (42) ^c	1931	1801/1790/ 1785	n.e.	21	n.e.

^a S1: $\lambda = 476.5 \text{ nm}$ (Ar⁺-Laser), S1 → S2: $\lambda = 1064 \text{ nm}$ (Nd:YAG-Laser); ^b S1: $\lambda = 325 \text{ nm}$ (HeCd-Laser), S2: $\lambda = 325 \text{ nm}$ (HeCd-Laser); ^c S1: $\lambda = 457.9 \text{ nm}$ (Ar⁺-Laser), S1 → S2: $\lambda = 1064 \text{ nm}$ (Nd:YAG-Laser); ^d $\lambda = 325 \text{ (HeCd-Laser), 442 (HeCd-Laser), 457.9 nm (Ar}^{+}\text{-Laser): Photolyse statt PLI; }^{e} \text{S1: } \lambda = 442 \text{ nm (HeCd-Laser), S2: } \lambda = 442 \text{ nm (HeCd-Laser); }^{f} \text{S1: } \lambda = 488 \text{ nm (Ar}^{+}\text{-Laser), S1 → S2: } \lambda = 1064 \text{ nm (Nd:YAG-Laser); }^{g} \text{S1: } \lambda = 496.5 \text{ nm (Ar}^{+}\text{-Laser), S1 → S2: } \lambda = 1064 \text{ nm (Nd:YAG-Laser); }^{h} \text{S1: } \lambda = 488 \text{ nm (Ar}^{+}\text{-Laser), S2: } \lambda = 488 \text{ nm (Ar}^{+}\text{-Laser).}$

des Geräts (0.3 kJ mol^{-1}) unterschritten wird. Die $\nu_{\text{NO}}(\text{S1})$ - und $\nu_{\text{NO}}(\text{S2})$ -Wellenzahlen in Tabelle 2.64 spannen einen Bereich von $1708\text{--}1801$ respektive $1514\text{--}1643 \text{ cm}^{-1}$ auf und unterschreiten $\nu_{\text{NO}}(\text{GS})$ ($1837\text{--}1931 \text{ cm}^{-1}$) damit um durchschnittlich 130 beziehungsweise 300 cm^{-1} .

Sind sowohl die Populationen (IR-Experiment) als auch die Gesamtenthalpien H_{tot} des thermischen Zerfalls von S1 oder S2 (DSC-Experiment) bekannt, kann man über die Beziehung

$$H_{\text{tot}} = P \times E \times 96.485 \quad (2.7)$$

H_{tot} = Gesamtenthalpie = $\int(dH/dt)dt$ (in kJ mol^{-1}); P = Population von S1 oder S2; E = energetische Lage von S1 oder S2 bezogen auf GS (in eV).

2 Ergebnisse

Tabelle 2.65: Energetische Lage E der S1- und S2-Bindungsisomere einiger $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe bezogen auf GS (n.e. = nicht erhältlich). Die Berechnung erfolgt auf Grundlage der Populationen $P(\text{S1})$ und $P(\text{S2})$ (Tabelle 2.64) und der korrespondierenden Gesamtenthalpien H_{tot} (Tabelle 2.63) (* = kristallin erhaltene Verbindung).^[45]

	$E(\text{S1})$ (eV)	$E(\text{S2})$ (eV)
$[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{L-his})] (\mathbf{1}^*)$	1.19	1.82
$[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{rac-dap})] (\mathbf{4}^*)$	1.16	0.92
$\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{koj})] (\mathbf{10}^*)$	1.45	n.e.
$\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{mida})] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O} (\mathbf{21}^*)$	1.54	n.e.

die energetische Lage der metastabilen Zustände S1 und S2 in Bezug auf den Grundzustand berechnen. Auf diese Weise erhält man für $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{rac-dap})] (\mathbf{4})$ Werte von $E(\text{S1}) = 1.16$ eV und $E(\text{S2}) = 0.92$ eV. Die $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{L-his})] (\mathbf{1})$, $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{koj})] (\mathbf{10})$ und $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{mida})] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O} (\mathbf{21})$ liefern ähnliche Ergebnisse (Tabelle 2.65).^[45]

Die Berechnung der energetischen Lage von S1 und S2 erfolgt unter der Annahme, dass der PLI-Zerfall strahlungslos vorstatten geht und die gesamte Wärme an das Gitter abgegeben wird. In $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{L-his})] (\mathbf{1})$ tritt der ungewöhnliche Fall auf, dass S2 mit 1.82 eV energetisch höher liegt als S1 (1.19 eV). Da die Zerfallstemperatur $T_d(\text{S2})$ kleiner als $T_d(\text{S1})$ ist, sollte der thermische Zerfall von S2 zu S1 möglich sein. In der $\{\text{OsNO}\}^6$ -Verbindung $\text{Na}_2[\text{Os}(\text{NO})(\text{CN})_5] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ ^[54] und dem $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplex $\text{Na}_2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{CN})_5] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ ^[131] gelten umgekehrt die Beziehungen $T_d(\text{S1}) < T_d(\text{S2})$ und $E(\text{S1}) > E(\text{S2})$. Dort wird beobachtet, dass S1 thermisch zu S2 statt GS zerfallen kann. Eine solche thermische Besetzung von S2 taucht bei der DSC-Messung des thermischen Zerfalls von S1 als zusätzlicher Wärmefluss auf. In **1** ist jedoch nur das Zerfallssignal von S2 bei 191 K und kein weiteres Signal bei 222 K (S1) zu beobachten. Das S2-Isomer von **1** relaxiert also direkt in den Grundzustand.^[45]

Vergleicht man die mittels DSC- und Tieftemperatur-IR-Methoden untersuchten $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{L-his})] (\mathbf{1})$, $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{rac-dap})] (\mathbf{4})$, $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{koj})] (\mathbf{10})$, $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{mida})] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O} (\mathbf{21})$ und $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{tda})] \cdot \text{H}_2\text{O} (\mathbf{30})$ miteinander, so stellt man fest, dass die fünf Verbindungen ein gemeinsames Merkmal aufweisen: In *trans*-Stellung zur Nitrosylgruppe liegt jeweils eine (vinyloge) Carboxylatfunktion und in der äquatorialen Ebene befinden sich mindestens zwei *cis*-Chloridoliganden. Metastabile Zustände werden in allen fünf Verbindungen durch Einstrahlung in den elektronischen $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO} + 0,1$ -Übergang $d_{xy} \rightarrow \pi^*(\text{NO})$ erzeugt. Der Isonitrosylzustand S1 kann in allen fünf Komplexen generiert und detektiert werden, wenngleich die Populationen in **10**, **21** und **30** gering sind. Die S1-Population von **30** liegt sogar unterhalb der Nachweisgrenze des DSC-Geräts und ist ausschließlich über Tieftemperatur-IR-Spektroskopie messbar. Der *side-on*-Zustand S2 ist nur in den Neutralkomplexen **1** und **4** nachweisbar. In Bezug auf die Populationen der metastabilen S1-Isomere treten in $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{L-his})]$, $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{rac-dap})]$, $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{koj})]$, $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{mida})] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ und $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{tda})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ deutliche Unterschiede auf. Es ist anzunehmen, dass die Gründe dafür unter anderem in der ersten Koordinationssphäre der $\{\text{RuNO}\}^6$ -Einheit zu finden sind. Die höchste S1-Population wird mit 21 % in $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{rac-dap})]$ erreicht, wo zwei NH₂-Funktionen ohne π -

2 Ergebnisse

Beiträge die äquatoriale Ebene vervollständigen. Im Histidinatokomplex $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{L-his})]$ ist eine der NH_2 -Gruppen gegen einen aromatischen Imidazolring mit potentiellem π -Beitrag ausgetauscht, wobei $P(\text{S}1)$ auf 11.6 % abfällt. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass der Imidazolring um 30° gegen die äquatoriale $\text{Cl}1-\text{Ru}-\text{Cl}2$ -Ebene verdreht ist, so dass keine richtige Coplanarität vorliegt und das Ausmaß der $\pi-\pi$ -Wechselwirkungen eingeschränkt ist. In $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{mida})] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ sind die beiden NH_2 -Gruppen von **4** durch ein tertiäres Stickstoffatom mit reinen σ -Donoreigenschaften und ein Sauerstoffatom mit σ - und π -Effekten ersetzt. Dies führt zu einer weiteren Abnahme der erreichbaren $\text{S}1$ -Population auf 5.7 %. In den Strukturen von $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{koj})]$ und $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{tda})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ ist das tertiäre Stickstoffatom von **21** durch einen Chlorido- beziehungsweise Schwefelliganden substituiert, so dass nun in der äquatorialen Ebene die größtmögliche Anzahl von vier π -wechselwirkenden Liganden vorliegt. Das hat den fast vollständigen Zusammenbruch der $\text{S}1$ -Populationen zur Folge (1.4 respektive 1.7 %). Interessanterweise korreliert der Gang der $\text{S}1$ -Populationen von $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{rac-dap})]$ (**4**), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{L-his})]$ (**1**), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{mida})] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**21**) und $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{koj})]$ (**10**) mit den aus DSC-Messungen erhaltenen Aktivierungsenergien E_A und Zerfallstemperaturen T_d . $P(\text{S}1)$ nimmt zusammen mit E_A und T_d in der Reihe **4** (21 %, 0.72(3) eV, 250 K) > **1** (11.6 %, 0.67(3) eV, 222 K) > **21** (5.7 %, 0.60(3) eV, 215 K) > **10** (1.4 %, 0.57(5) eV, 213 K) ab.^[45] Die PLI-Ergebnisse zeigen also, dass nicht nur die $\text{S}1$ -Zerfallstemperaturen, sondern auch die $\text{S}1$ -Populationen und -Aktivierungsenergien umso größer werden, je weniger π -Wechselwirkungen die *cis*-NO-Liganden mit dem Rutheniumzentrum eingehen. Dieser Trend lässt sich auch bei $P(\text{S}2)$ und $E_A(\text{S}2)$ von $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{rac-dap})]$ (**4**) und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{L-his})]$ (**1**) beobachten.

Tieftemperatur-IR-Messungen von bestrahlten $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2(\text{L-his})]$ - ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2(\text{L-met})]$ - ($\text{X} = \text{Cl}, \text{I}$) und $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2(\text{mida})]$ -Komplexen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) zeigen, dass sich die Substitution von Chlor gegen Brom oder Iod unter Beibehalt der restlichen Ligandensphäre ungünstig auf die Populationen von $\text{S}1$ und $\text{S}2$ auswirkt. Der Austausch von Chlor in $\text{K}_2[\{\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}\}_2(\mu\text{-pzdc})_2]$ (**40**) gegen H_2O in $[\{\text{Ru}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-pzdc})_2] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (**42**) erhöht dagegen die erreichbare $\text{S}1$ -Population von 18.6 auf 21 %. Auch hier ist also zu erkennen, dass wachsender π -Einfluss negative Auswirkungen auf $P(\text{S}1)$ und $P(\text{S}2)$ hat.

Die DSC- und Tieftemperatur-IR-Ergebnisse zu den in dieser Arbeit synthetisierten Komplexen verdeutlichen, dass nicht nur die *trans*-NO-Liganden, sondern auch die in Bezug auf NO *cis*-ständigen Donoratome signifikanten Einfluss auf die Zerfallstemperaturen von $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexen ausüben können. Ookubo *et al.*^[52] konnten bereits zeigen, dass $T_d(\text{S}1)$ von *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{en})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ mit 246 K (T_d : $k = 0.001 \text{ s}^{-1}$) deutlich über $T_d(\text{S}1)$ von $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ (193 K, $q = 4 \text{ K min}^{-1}$) liegt. Da beide Verbindungen mit Cl^- die gleiche *trans*-NO-Funktion besitzen, sind die T_d -Unterschiede auf die en-Liganden in *cis*-Stellung zu NO zurückzuführen. Auch in *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{en})_2\text{Br}]\text{Br}_2$ (229 K, T_d : $k = 0.001 \text{ s}^{-1}$) und *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ (267 K, T_d : $k = 0.001 \text{ s}^{-1}$) findet man vergleichsweise hohe $\text{S}1$ -Zerfallstemperaturen. Der Ethyleniamin-Ligand, der in allen drei Komplexen die äquatorialen Positionen *cis* zu NO einnimmt, ist ein reiner σ -Donor. Diese Eigenschaft in Kombination mit der *cis*-NO-Koordination ist möglicherweise die Ursache für die – verglichen mit $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ – relativ hohen $T_d(\text{S}1)$ -Werte.^[52] Ordnet man die en-Komplexe nach ihrer $\text{S}1$ -Zerfallstemperatur in der Reihe *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{en})_2(\text{H}_2\text{O})]\text{Cl}_3$ (267 K) > *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{en})_2\text{Cl}]\text{Cl}_2$ (246 K) > *trans*- $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{en})_2\text{Br}]\text{Br}_2$

2 Ergebnisse

(229 K), so sieht man, dass $T_d(S1)$ umso kleiner wird, je stärker die π -Bindungseigenschaften der *trans*-NO-Liganden sind. [50]

In den Nitrosylruthenium-Verbindungen *trans*-[Ru(NO)(py)₄Cl](PF₆)₂ · 0.5 H₂O^[46] und *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(H₂O)]Cl₃ · H₂O^[47] gehen die äquatorialen Pyridin- und NH₃-Liganden in erster Linie σ -Wechselwirkungen mit dem Rutheniumzentrum ein. An den Ruthenium-Pyridin-Bindungen sind aufgrund der fehlenden Coplanarität von Pyridinringen und äquatorialer Ebene keine nennenswerten π -Effekte beteiligt. Die π -Eigenschaften des *trans*-NO-Liganden Cl⁻ sind stärker ausgeprägt als die von H₂O. In *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(H₂O)]Cl₃ · H₂O findet man dementsprechend mit 293 K ($q = 4 \text{ K min}^{-1}$) Spitzenwerte für $T_d(S1)$, während in *trans*-[Ru(NO)(py)₄Cl](PF₆)₂ · 0.5 H₂O $T_d(S1)$ bei „nur“ 243 K ($q = 5 \text{ K min}^{-1}$) liegt. In Bezug auf die erreichbaren S1-Populationen sieht die Lage allerdings anders aus: Da findet man mit $P(S1) = 76\%$ Spitzenwerte für *trans*-[Ru(NO)(py)₄Cl](PF₆)₂ · 0.5 H₂O und mit $P(S1) = 15\%$ Durchschnittswerte für *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(H₂O)]Cl₃ · H₂O. Es sollte aber bedacht werden, dass sich der $P(S1)$ -Wert von 15 % aus quantenchemischen Berechnungen der energetischen Lage von S1 und experimentell bestimmten H_{tot} -Werten ergibt. Es liegen keine Tieftemperatur-IR-Messungen zu $P(S1)$ vor, die eine Kontrolle der Rechenergebnisse erlauben. Die $T_d(S1)$ - und $P(S1)$ -Werte von *trans*-[Ru(NO)(py)₄Cl](PF₆)₂ · 0.5 H₂O und *trans*-[Ru(NO)(NH₃)₄(H₂O)]Cl₃ · H₂O könnten darauf hindeuten, dass S1-Zerfallstemperaturen sensibler auf potentiell negative π -Einflüsse reagieren als S1-Populationen. Möglicherweise spielen auch bei beiden PLI-Kennzahlen sterische Effekte eine Rolle, da die Bildung der metastabilen S1- und S2-Zustände unter Rotation der Nitrosylgruppe erfolgt. Sterische Hinderung durch die *cis*-NO-Liganden könnte sowohl die Zerfallstemperaturen T_d als auch die Populationen P beeinflussen. [50]

3 Diskussion

3.1 Synthese von Nitrosylruthenium-Verbindungen

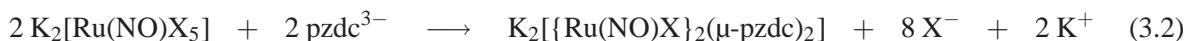
3.1.1 Ein- und zweikernige $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe

Die einkernigen $\{\text{RuNO}\}^6$ -Verbindungen **1–39** können nach der allgemeinen Synthesevorschrift 3.1 dargestellt werden. Als Lösemittel dienen Ethanol/Wasser-Gemische (3/1) oder Wasser ($c_0(\text{Ru}) = 5.1\text{--}27.4 \text{ mmol/L}$). Der pH-Wert der Reaktionslösungen und -suspensionen wird vor Beginn der Reaktion mit Kaliumhydroxid auf Werte zwischen fünf und acht eingestellt. Alle Umsetzungen laufen unter erhöhter Temperatur (100°C oder Rückfluss) innerhalb eines Zeitraums von 45–120 Minuten ab.



$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}; \text{L} = \text{L-his}, \text{rac-dap}, \text{L-met}, \text{koj}, \text{mal}, \text{emal}, \text{trop}, \text{ida}, \text{mida}, \text{heida}, \text{bzida}, \text{tda}, \text{tpm}, \text{bpma}, \text{ttcn}; n = 0, 1, 2; m = 0, 1$; Lösemittel = Wasser oder Ethanol/Wasser (3/1); pH_A -Wert = 5–8; Reaktionstemperatur = 100°C oder Rückfluss; Reaktionsdauer = 45–120 Minuten; Rutheniumedukt-Konzentration $c_0(\text{Ru}) = 5.1\text{--}27.4 \text{ mmol/L}$.

Die Anleitung für die Synthese der zweikernigen $\{\text{RuNO}\}^6\text{--}\{\text{RuNO}\}^6$ -Halogenidokomplexe $\text{K}_2[\{\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}\}_2(\mu\text{-pzdc})_2]$ (**40**) und $\text{K}_2[\{\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}\}_2(\mu\text{-pzdc})_2]$ (**41**) ist in allgemeiner Form in Gleichung 3.2 angegeben. Hier werden die Rutheniumedukte in einer Ethanol/Wasser-Mischung (3/1) gelöst ($c_0(\text{Ru}) = 8.5\text{--}8.6 \text{ mmol/L}$) und bei einem pH_A -Wert von acht 60 Minuten unter Rückfluss erhitzt.



$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; Lösemittel = Ethanol/Wasser (3/1); pH_A -Wert = 8; Reaktionstemperatur = Rückfluss; Reaktionsdauer = 60 Minuten; Rutheniumedukt-Konzentration $c_0(\text{Ru}) = 8.5\text{--}8.6 \text{ mmol/L}$.

Der zweikernige $\{\text{RuNO}\}^6\text{--}\{\text{RuNO}\}^6$ -Aquakomplex $[\{\text{Ru}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-pzdc})_2] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (**42**) kann ausgehend von $\text{K}_2[\{\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}\}_2(\mu\text{-pzdc})_2]$ (**40**) durch $\text{Cl} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$ -Austausch in Wasser dargestellt werden (Gleichung 3.3). Dazu suspendiert man die Chloridoverbindung $\text{K}_2[\{\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}\}_2(\mu\text{-pzdc})_2]$ in Wasser ($c_0(\text{Ru}) \approx 4 \text{ mmol/L}$) und erhitzt die Reaktionsmischung drei Stunden unter Rückfluss.

3 Diskussion



Lösungsmittel = Wasser; pH_A-Wert = 7; Reaktionstemperatur = Rückfluss; Reaktionsdauer = 180 Minuten; Rutheniummedukt-Konzentration c₀(Ru) ≈ 4 mmol/L.

Schwach saure bis schwach basische pH-Ausgangswerte (pH_A = 5–8) erwiesen sich als günstig für eine erfolgreiche Synthese der {RuNO}⁶-Verbindungen **1–42**. Im Verlauf der Reaktionen sinkt der pH_A-Wert, so dass am Ende pH_E-Werte zwischen eins und vier vorliegen. Bei zu niedrigen pH-Ausgangswerten (pH_A < 1) wird meist keine oder nur geringe Umsetzung beobachtet. Bei zu hohen pH_A-Werten (pH_A ≈ 9–11) kommt es während der Reaktion häufig zur Bildung beigegebener bis dunkelbrauner Niederschläge, die aufgrund ihrer stets wechselnden Zusammensetzung und Schwerlöslichkeit schwierig zu charakterisieren sind. Elementaranalytische und IR-spektroskopische Untersuchungen zeigen aber, dass die amorphen Niederschläge in der Regel {RuNO}ⁿ-Fragmente enthalten. Der Halogenid- und C/H/N-Gehalt dieser Feststoffe ist in Abhängigkeit von den eingesetzten Liganden, der Basizität der Lösung, dem Lösungsmittel sowie der Reaktionstemperatur und -dauer starken Schwankungen unterworfen. Es ist anzunehmen, dass es sich bei den Niederschlägen um eine Mischung aus [Ru(NO)_{3-m}(OH)_m] (X = Cl, Br, I; m = 1–3) und [Ru(NO)_{3-m}(OH)_mL] (X = Cl, Br, I; m = 1–3; L = zweizähniger Ligand) beziehungsweise [Ru(NO)_{2-m}(OH)_mL] (X = Cl, Br, I; m = 1, 2; L = dreizähniger Ligand) handelt. Prinzipiell können auch Umsetzungen in stark basischer Lösung (pH_A > 11) zu einer erfolgreichen Darstellung von {RuNO}⁶-Komplexen führen.^[132] Dabei geht man aber in der Regel nicht von K₂[Ru(NO)X₅]-Edukten (X = Cl, Br, I) aus, sondern verwendet Nitrosylruthenium-Precursoren, die bereits einen dreizähnigen Chelat-Hilfsliganden und nur noch zwei Halogenidliganden enthalten. Allerdings ist es nicht immer möglich, die gebildeten {RuNO}⁶-Produkte nach beendeter Reaktion zügig aus der basischen Lösung zu isolieren, was dazu führen kann, dass schon nach wenigen Stunden bis Tagen durch Angriff von OH[–]-Ionen NO abgespalten wird. Die Zersetzungprodukte enthalten Ruthenium in der Oxidationsstufe +3.^[104]

Da bei Raumtemperatur in der Regel keine Reaktion erfolgt, müssen die Synthesen der {RuNO}⁶-Komplexe **1–42** bei erhöhter Temperatur (100 °C oder Rückfluss) durchgeführt werden. Bewährt haben sich dabei Rutheniummedukt-Mengen, die in Wasser oder einer Ethanol/Wasser-Mischung (3/1) c₀(Ru)-Konzentrationen von 4–27 mmol/L ergeben. Der Ligandaustausch gelingt problemlos mit äquimolaren Mengen Rutheniummedukt und Ligand. Nur in Ausnahmefällen wird der zu komplexierende Ligand in zweifachem Überschuss eingesetzt. Ausgehend von den {RuNO}⁶-Edukten K₂[Ru(NO)X₅] (X = Cl, Br, I) und zwei- bis vierzähligen N/O/S-Chelatliganden entstehen innerhalb eines Zeitraums von 45–180 Minuten bei erhöhter Temperatur unter Entropiezunahme die ein- und zweikernigen {RuNO}⁶-Verbindungen **1–42**. Schutzgasbedingungen sind nicht erforderlich. Die isolierten Produkte sind weder luft- noch feuchtigkeitsempfindlich. **1–39** fallen als Feststoffe in allen Braunschattierungen (dunkelbraun bis orange) an, während **40–42** ein gelb-orangefarbenes Aussehen besitzen.

3.1.2 Zweikernige {RuNO}⁷-Komplexe

Die Darstellung der zweikernigen {RuNO}⁷–{RuNO}⁷-Komplexe K₂[{RuCl(ida)}₂(μ-NO)₂] · 2 H₂O (**43**), K₂[{RuBr(ida)}₂(μ-NO)₂] (**44**), K₂[{RuCl(tda)}₂(μ-NO)₂] · H₂O (**45**) und K₂[{RuBr(tda)}₂(μ-NO)₂] (**46**) erfolgt ausgehend von den {RuNO}⁶-Verbindungen K₂[Ru(NO)Cl₅] und K₂[Ru(NO)Br₅] (Gleichung 3.4). Äquimolare Mengen Rutheniumedukt und Ligand werden in einem Ethanol/Wasser-Gemisch (3/1) suspendiert ($c_0(\text{Ru}) = 8.8\text{--}14.5 \text{ mmol/L}$) und nach Einstellung des pH_A-Werts auf acht 1–2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Synthesen gelingen nur in Ethanol/Wasser-Mischungen, nicht in reinem Wasser. Grund dafür ist die für eine erfolgreiche Umsetzung erforderliche Reduktion der {RuNO}⁶-Eduktzentren zu {RuNO}⁷-Fragmenten. Jedes Rutheniumzentrum nimmt dazu ein Elektron auf, das von der Lösemittelkomponente Ethanol geliefert wird. Ethanol selbst wird entweder zu Acetaldehyd oder Essigsäure oxidiert (Gleichung 3.5 und 3.6). Nach Aufreinigung beziehungsweise Umkristallisation aus geeigneten Lösemitteln fallen die {RuNO}⁷–{RuNO}⁷-Verbindungen **43** und **44** als olivgrüner und grau-grüner Feststoff an, während **45** und **46** als silbergrauer und goldbrauner Komplex vorliegen.



X = Cl, Br; L = ida, tda; Lösemittel = Ethanol/Wasser (3/1); pH_A-Wert = 8; Reaktionstemperatur = Rückfluss; Reaktionsdauer = 60–120 Minuten; Rutheniumedukt-Konzentration $c_0(\text{Ru}) = 8.8\text{--}14.5 \text{ mmol/L}$.



Bei der Darstellung von [{Ru(H₂O)(tda)}₂(μ-NO)₂] · 2 H₂O (**47**) geht man von der Chloridoverbindung K₂[{RuCl(tda)}₂(μ-NO)₂] · H₂O (**45**) aus (Gleichung 3.7). Das silbergraue {RuNO}⁷–{RuNO}⁷-Edukt wird zunächst in wenig Wasser suspendiert und dann bei Raumtemperatur tropfenweise unter kräftigem Rühren solange weiter mit Wasser versetzt, bis eine klare violette Lösung resultiert. Der Cl↔H₂O-Austausch, der mit diesem Farbumschlag verbunden ist, erfolgt bei Raumtemperatur zügig und ist nach spätestens 5–10 Minuten abgeschlossen. Innerhalb von 1–3 Tagen kristallisieren aus der konzentrierten Lösung violette Kristalle von **47** aus.



Lösemittel = Wasser; pH_A-Wert = 7; Reaktionstemperatur = Raumtemperatur; Reaktionsdauer = 5–10 Minuten; Rutheniumedukt-Konzentration $c_0(\text{Ru}) \approx$ Sättigungskonzentration.

3 Diskussion

Die $\{\text{RuNO}\}^7\text{-}\{\text{RuNO}\}^7$ -Verbindungen $\text{K}_2[\{\text{RuCl}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 4 \text{ DMF}$ (**48**), $\text{K}_2[\{\text{RuBr}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2]$ (**49**), $\text{K}_2[\{\text{RuCl}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-chelH})_2] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (**51**), $\text{K}_2[\{\text{RuBr}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-chelH})_2] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (**52**) und $[\{\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-sq})_2] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (**53**) können synthetisiert werden, indem man die einkernigen $\{\text{RuNO}\}^6$ -Edukte $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_5]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) zusammen mit äquimolaren Mengen pydcH_2 , chelH_3 und sqH_2 in Ethanol/Wasser-Gemischen (3/1) suspendiert, die pH_A -Werte auf 5–8 einstellt und die Reaktionsmischungen 1–3 Stunden unter Rückfluss erhitzt (Gleichung 3.8). Rutheniumedukt-Konzentrationen von $c_0(\text{Ru}) = 8.2\text{--}17.0 \text{ mmol/L}$ erwiesen sich als günstig für eine erfolgreiche Umsetzung. Nach Aufreinigung beziehungsweise Umkristallisation aus geeigneten Lösemitteln fallen die Produkte als grüne (**48**, **49**) oder braune Feststoffe (**51**–**53**) an. Wie bei den Verbindungen **43**–**46** erfolgt auch die Synthese der $\{\text{RuNO}\}^7\text{-}\{\text{RuNO}\}^7$ -Komplexe **48**, **49**, **51**, **52** und **53** unter 1-e^- -Reduktion der $\{\text{RuNO}\}^6$ -Edukte $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_5]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Die Darstellung gelingt nur in Ethanol/Wasser-Gemischen und nicht in reinem Wasser, da Ethanol als Elektronenlieferant dient und dabei selbst zu Acetaldehyd oder Essigsäure oxidiert wird (Gleichung 3.5 und 3.6).



$\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{L} = \text{pydc, chelH, sq}; \text{Y} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{H}_2\text{O}; z = 1, 2; m = 0, 2$; Lösemittel = Ethanol/Wasser (3/1); pH_A -Wert = 5–8; Reaktionstemperatur = Rückfluss; Reaktionsdauer = 60–180 Minuten; Rutheniumedukt-Konzentration $c_0(\text{Ru}) = 8.2\text{--}17.0 \text{ mmol/L}$.

Die zweikernige Nitrosylruthenium-Verbindung $[\{\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (**50**) wird ausgehend von dem $\{\text{RuNO}\}^7\text{-}\{\text{RuNO}\}^7$ -Komplex $\text{K}_2[\{\text{RuCl}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2]$ (**48**) – 4 DMF dargestellt (Gleichung 3.9). Dazu suspendiert man die grüne Chloridoverbindung in Wasser ($c_0(\text{Ru}) \approx 0.7 \text{ mmol/L}$) und lässt 24 Stunden bei Raumtemperatur röhren. Der $\text{Cl} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$ -Austausch ist mit einem Farbumschlag der Suspension von grün nach bronzefarben verbunden. Hat man das Aquaproduct isoliert, so erhält man innerhalb einer Woche durch Umkristallisation einer geringen Menge des bronzefarbenen Feststoffs aus Wasser Kristalle von **50**. Der $\text{Cl} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$ -Ligandenaustausch geht nicht nur mit einer Farbänderung, sondern auch mit einer Konfigurationsänderung des Komplexes einher.



Lösemittel = Wasser; pH_A -Wert = 7; Reaktionstemperatur = Raumtemperatur; Reaktionsdauer = 24 Stunden; Rutheniumedukt-Konzentration $c_0(\text{Ru}) \approx 0.7 \text{ mmol/L}$.

Hervorzuheben ist, dass keine der Reaktionen 3.4–3.9 Schutzgasbedingungen erfordert. Die diamagnetischen $\{\text{RuNO}\}^7\text{-}\{\text{RuNO}\}^7$ -Komplexe **43**–**53** sind weder luft- noch feuchtigkeitsempfindlich und erfüllen die 18-Valenzelektronen-Regel. Führt man Reaktion 3.4 mit den ida-Derivaten mida, heida

3 Diskussion

und bzida durch, wird keine reduktive Dimerisierung beobachtet. Man erhält dann ausschließlich die $\{\text{RuNO}\}^6$ -Produkte $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2(\text{mida})]$, $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2(\text{heida})]$ und $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2(\text{bzida})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$).

3.1.3 Dreikernige Nitrosylruthenium-Komplexe

Es ist anzunehmen, dass die Bildung des dreikernigen Nitrosylruthenium-Komplexes $\text{K}_2[\text{Ru}_3(\text{H}_2\text{O})(\mu_3-\text{N})(\mu\text{-NO})(\mu\text{-pydc})_4] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (**54**) über einen zweistufigen Prozess verläuft. Im ersten Schritt (Gleichung 3.10–3.12) werden äquimolare Mengen $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_5]$ und Pyridin-2,6-dicarbonsäure (pydcH₂) in einer Ethanol/Wasser-Mischung (3/1) bei einem pH_A-Wert von acht miteinander umgesetzt ($c_0(\text{Ru}) = 6.0 \text{ mmol/L}$). Nach einstündigem Erhitzen unter Rückfluss erhält man eine klare braune Lösung, die das zweikernige $\{\text{RuNO}\}^7\text{-}\{\text{RuNO}\}^7$ -Iodidointermediat $\text{K}_2[\{\text{RuI}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2]$ enthält. Die reduktive Dimerisierung verläuft nur in einem Ethanol/Wasser-Gemisch und nicht in reinem Wasser, da der Ethanol-Lösungsmittelanteil die Elektronen liefert, die für die Reduktion der $\{\text{RuNO}\}^6$ -Eduktzentren zu $\{\text{RuNO}\}^7$ -Fragmenten benötigt werden.



Lösungsmittel = Ethanol/Wasser (3/1); pH_A-Wert = 8; Reaktionstemperatur = Rückfluss; Reaktionsdauer = 60 Minuten; Rutheniumedukt-Konzentration $c_0(\text{Ru}) = 6.0 \text{ mmol/L}$.

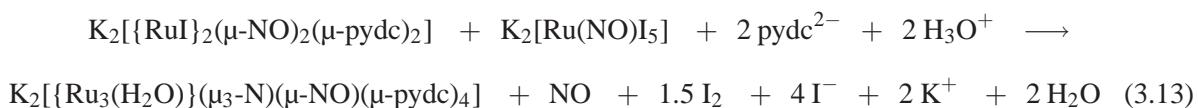


Die analoge Synthese der Chlorido- und Bromidokomplexe $\text{K}_2[\{\text{RuCl}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 4 \text{ DMF}$ (**48**) und $\text{K}_2[\{\text{RuBr}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2]$ (**49**) wurde bereits im vorangegangenen Kapitel beschrieben (Kapitel 3.1.2, Gleichung 3.8, Seite 193): Geht man an Stelle von $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_5]$ von den Nitrosylruthenium-Edukten $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ und $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_5]$ aus, hält die Reaktion auf der Stufe der Dimere **48** und **49** an, die problemlos zu isolieren sind. Bei Verwendung des $\{\text{RuNO}\}^6$ -Iodidokomplexes $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_5]$ ist das dimere Intermediat nicht isolierbar, da relativ rasch $\text{I} \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$ -Austausch einsetzt und die Weiterreaktion zum dreikernigen Nitrido-Nitrosylruthenium-Komplex $\text{K}_2[\text{Ru}_3(\text{H}_2\text{O})(\mu_3-\text{N})(\mu\text{-NO})(\mu\text{-pydc})_4] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (**54**) beginnt.

Die Bildung von **54** ausgehend von $\text{K}_2[\{\text{RuI}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2]$ stellt den zweiten Reaktionsschritt dar (Gleichung 3.13) und erfolgt unter sehr milden Bedingungen. Zunächst wird das Lösungsmittel aus dem ersten Reaktionsschritt vollständig entfernt. Den Rückstand nimmt man in der Wärme mit einem kleinen Volumen einer Methanol/Wasser-Mischung (4/1) auf, lässt die Suspension zehn Minuten bei Raumtemperatur röhren und zentrifugiert. Der klare Überstand wird verworfen, der Feststoff mit wenig

3 Diskussion

Methanol/Wasser (4/1) versetzt und erneut zentrifugiert. Man verwirft ein weiteres Mal den Überstand, suspendiert den Feststoff in einer geringen Menge Methanol/Wasser (4/1) und zentrifugiert. Dann filtert man das klare Zentrifugat in ein offenes Kristallisatorengefäß. Innerhalb einer Woche bilden sich bei Raumtemperatur wenige braune Kristalle von **54** (Ausbeute < 1 %). Der zweite Reaktionsschritt kann nur deshalb erfolgen, weil in der Kristallisationslösung neben dem $\{\text{RuNO}\}^7\text{-}\{\text{RuNO}\}^7$ -Dimer $\text{K}_2[\{\text{RuI}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2]$ auch nicht umgesetztes $\{\text{RuNO}\}^6$ -Edukt $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_5]$ aus der ersten Stufe vorliegt. Unter Abspaltung von NO lagert sich vermutlich eines der $\{\text{RuNO}\}^6$ -Monomere an den zweikernigen $\{\text{RuNO}\}^7\text{-}\{\text{RuNO}\}^7$ -Komplex an, wobei eine der beiden verbrückenden $\mu\text{-NO}$ -Gruppen zu einer $\mu_3\text{-Nitridofunktion}$ reduziert wird. Als Reduktionsmittel können freie oder gebundene I^- -Ionen fungieren, die ihrerseits zu I_2 oxidiert werden.



Lösungsmittel = Methanol/Wasser (4/1); pH_A-Wert = 7; Reaktionstemperatur = Raumtemperatur; Reaktionsdauer = eine Woche; Rutheniumedukt-Konzentration $c_0(\text{Ru}) \approx$ Sättigungskonzentration.

Das im Vergleich zu $E^\circ(\text{Cl}^-/\text{Cl}_2)$ (1.358 V) und $E^\circ(\text{Br}^-/\text{Br}_2)$ (1.065 V) geringe Standardpotenzial $E^\circ(\text{I}^-/\text{I}_2)$ von nur 0.535 V^[133] ermöglicht die Reduktion der $\mu\text{-NO}$ -Gruppe durch I^- und damit die Bildung des dreikernigen Komplexes **54**. Dies erklärt auch, warum bei der Synthese von **48** und **49** keine Weiterreaktion zum $\mu_3\text{-Nitrido-Trimer}$ erfolgt. Die Reaktionen 3.10–3.13 erfordern keine Schutzgasbedingungen. $\text{K}_2[\text{Ru}_3(\text{H}_2\text{O})\}(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NO})(\mu\text{-pydc})_4] \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ (**54**) selbst ist weder luft- noch feuchtigkeitsempfindlich.

3.2 Struktur und Spektroskopie von Nitrosylruthenium-Verbindungen

3.2.1 Strukturelle, IR- und UV/Vis-spektroskopische Merkmale ein- und zweikerniger $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe

Die in dieser Arbeit synthetisierten ein- und zweikernigen $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe **1–42** lassen sich in fünf Gruppen einteilen:

- **1–9:** Neutrale $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe mit Aminosäuren (L-Histidin, 3-Aminoalanin, L-Methionin); L-his, rac-dap und L-met als dreizähnige, einfach deprotonierte N,N,O- und N,O,S-Chelatoren (Ausnahme **6:** rac-dapH als zweizähniger, neutraler N,O-Chelator).
- **10–19:** Anionische $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe mit Hydroxypyronen (Kojisäure, Maltol, Ethylmaltol) und Tropolon; koj, mal, emal und trop als zweizähnige, einfach deprotonierte O,O-Chelatoren.

3 Diskussion

- **20–32:** Anionische $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe mit Iminodiessigsäure, Iminodiessigsäure-Derivaten (*N*-Methyliminodiessigsäure, *N*-(2-Hydroxyethyl)-iminodiessigsäure, *N*-Benzyliminodiessigsäure) und 2,2'-Thiodiessigsäure; ida, mida, heida, bzida und tda als dreizähnige, zweifach deprotonierte N,O,O- und O,O,S-Chelatoren.
- **33–39:** Kationische $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe mit Tris(1-pyrazolyl)methan, Bis(2-pyridylmethyl)amin und 1,4,7-Trithiacyclonanon; tpm, bpma und ttcn als neutrale, dreizähnige N,N,N- und S,S,S-Chelatoren.
- **40–42:** Zweifach anionische und neutrale $\{\text{RuNO}\}^6$ – $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe mit Pyrazol-3,5-dicarbonsäure; pzdc als vierzähniger, dreifach deprotonierter N,N,O,O-Chelator.

Tabelle 3.1: Charakteristische strukturelle, IR- und UV/Vis-spektroskopische Merkmale der $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe **1–42** (Strukturangaben: * = kristallin erhaltene Verbindung, Bindungen/ \AA , Winkel/°; $\nu(\text{NO})$ -Streckschwingung: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$, m = medium, s = strong, vs = very strong; elektronischer $d_{xy} \rightarrow \pi^*(\text{NO})$ -Übergang (HOMO \rightarrow LUMO + 0,1): λ_{\max}/nm , $\varepsilon/\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ in Klammern, sh = shoulder). Nummernschlüssel: $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{L-his})]$ (**1***), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{L-his})]$ (**2***), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{L-his})]$ (**3***), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{rac-dap})]$ (**4***), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{rac-dap})]$ (**5**), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{rac-dapH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**6***), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{rac-dap})]$ (**7***), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{Lmet})]^{[84]}$ (**L**), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{L-met})]$ (**8***), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{L-met})]$ (**9**), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{koj})]$ (**10***), $\text{Cs}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{koj})]$ (**11**), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{koj})]$ (**12***), $\text{Cs}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_3(\text{koj})] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**13***), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{mal})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**14***), $\text{Cs}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{mal})]$ (**15**), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{emal})] \cdot 2 \text{ MeOH}$ (**16***), $\text{Cs}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{emal})]$ (**17**), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{trop})] \cdot \text{tropH}$ (**18***), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{trop})]$ (**19**), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{ida})]$ (**20**), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{mida})] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**21***), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{mida})] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**22***), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{mida})] \cdot 1.25 \text{ H}_2\text{O}$ (**23***), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{heida})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**24***), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{heida})] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**25***), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{heida})]$ (**26**), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{bzida})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**27***), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{bzida})] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**28***), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{bzida})]$ (**29**), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{tda})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**30***), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{tda})] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**31***), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{tda})] \cdot 1.25 \text{ H}_2\text{O}$ (**32***), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{tpm})]\text{PF}_6$ (**33**), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{tpm})]\text{BF}_4$ · Aceton (**34***), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{tpm})]\text{PF}_6$ (**35**), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{bpma})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**36***), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{bpma})]\text{Br}$ (**37**), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{ttcn})][\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ (**38***), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{ttcn})]\text{Br}$ (**39**), $\text{K}_2[\{\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}\}_2(\mu\text{-pzdc})_2]$ (**40**), $\text{K}_2[\{\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}\}_2(\mu\text{-pzdc})_2]$ (**41**), $[\{\text{Ru}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-pzdc})_2] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (**42***).

	Ru–NO	N–O	Ru–N–O	$\nu(\text{NO})^a$	$d_{xy} \rightarrow \pi^*(\text{NO})$
1*	1.730(3)	1.147(4)	178.0(3)	1891 (vs)	457 (59) (sh) ^b
2*	1.719(3)	1.154(4)	177.1(3)	1889 (vs)	465 (82) (sh) ^b
3*	1.719(4)	1.146(6)	178.0(4)	1873 (vs)	493 (351) (sh) ^b
4*	1.734(3)	1.149(4)	171.0(2)	1864 (vs)	475 (45) (sh) ^b
5	—	—	—	1888 (s)/1867 (vs)	470 (122) (sh) ^b
6*	1.719(5)	1.151(7)	177.5(5)	1885 (vs)	496 (135) ^b
7*	1.721(5)	1.159(8)	176.7(5)	1874 (vs)	494 (264) (sh) ^b
L ^[84]	1.722(5)	1.152(6)	179.2(5)	1878 (vs)	485 (50) (sh) ^b
8*	1.711(4)	1.152(6)	176.6(4)	1873 (vs)	493 (105) (sh) ^b
9	—	—	—	1860 (vs)/1841 (vs)	504 (442) (sh) ^b
10*	1.732(3)	1.145(4)	175.8(3)	1878 (vs)	528 (114) (sh) ^b
11	—	—	—	1861 (vs)	522 (150) (sh) ^b
12*	1.723(3)	1.152(4)	176.1(3)	—	—

3 Diskussion

13*	1.731(4)	1.151(6)	179.2(4)	1845 (vs)	604 (201) (sh) ^b
14*	1.735(3)	1.149(4)	174.4(2)	1857 (vs)	492 (82) (sh) ^b
15	–	–	–	1843 (vs)	544 (163) (sh) ^b
16*	1.729(3)	1.150(4)	178.1(3)	1872 (vs)	536 (122) (sh) ^b
17	–	–	–	1854 (vs)	543 (155) (sh) ^b
18*	1.726(2)	1.150(4)	179.3(2)	1847 (vs)	550 (261) ^b
19	–	–	–	1847 (vs)	519 (320) ^b
20	–	–	–	1894 (vs)	506 (49) (sh) ^b
21*	1.740(2)	1.138(3)	176.5(2)	1870 (vs)	416 (160) ^c
22*	1.740(3)	1.143(4)	173.7(3)	1872 (vs)	438 (155) ^c
23*	1.74	1.12	177.8	1857 (s)/1837 (vs)	503 (195) (sh) ^c
24*	1.743(2)	1.138(2)	178.0(2)	1897 (m)/1876 (vs)	511 (42) (sh) ^b
25*	1.728(3)	1.149(4)	174.8(3)	1895 (m)/1874 (vs)	505 (94) (sh) ^b
26	–	–	–	1880 (m)/1863 (vs)	511 (313) (sh) ^b
27*	1.734(5)	1.146(7)	172.7(4)	1865 (vs)	517 (56) (sh) ^b
28*	1.760(6)	1.081(8)	177.2(5)	1872 (vs)/1857 (s)	492 (115) (sh) ^b
29	–	–	–	1845 (vs)	594 (170) (sh) ^b
30*	1.74	1.14	175.1	1878 (vs)/1869 (vs)	430 (178) ^c
31*	1.735(2)	1.144(3)	175.3(2)	1873 (vs)	463 (242) ^b
32*	1.73	1.12	177.1	1861 (vs)	510 (388) (sh) ^b
33	–	–	–	1906 (s)/1884 (m)	536 (149) (sh) ^b
34*	1.746(3)	1.135(4)	174.3(3)	–	–
35	–	–	–	1898 (s)	542 (186) (sh) ^b
36*	1.75	1.12	172.4	1873 (vs)	529 (117) (sh) ^d
37	–	–	–	1886 (vs)/1862 (vs)	564 (445) (sh) ^d
38*	1.82	1.02	174.9	1831 (vs)	527 (48) ^b
	1.685(7)	1.171(9)	177.5(6)	1898 (m)	527 (48) ^b
39	–	–	–	1887 (vs)/1865 (vs)	529 (89) (sh) ^b
40	–	–	–	1892 (vs)	468 (186) (sh) ^b
41	–	–	–	1887 (vs)	487 (175) (sh) ^b
42*	1.744(3)	1.140(4)	174.5(3)	1916 (vs)	465 (238) (sh) ^d

^a in Substanz, RT; ^b in DMSO, RT; ^c in H₂O, RT; ^d in DMF, RT.

Gemeinsames Merkmal der Komplexe **1–42** sind das {RuNO}⁶-Fragment mit terminaler NO-Gruppe, die Oktaedergeometrie und die Tatsache, dass alle zwei- bis vierzählige N/O/S-Chelatliganden enthalten. Mit Ausnahme von [Ru(NO)Cl₂(bpma)]Cl · H₂O (**36**) und [Ru(NO)Br₂(bpma)]Br (**37**) tritt in allen Komplexen mit dreizähnigen Chelatoren faciale Koordination auf. **1–39** sind einkernige, **40–42** zweikernige Verbindungen. Die dreizähnigen Liganden L-his, rac-dap, L-met, ida, mida, heida, bzida und tda

3 Diskussion

koordinieren in **1–9** und **20–32** stets über eine Carboxylatgruppe an die *trans*-NO-Position. Die zweizähnigen Chelatoren koj, mal und emal binden in **10–17** mit der deprotonierten Hydroxygruppe des Pyrons *trans* zu NO.

In Nitrosylruthenium-Komplexen mit terminalen NO-Liganden stellen die Ru–NO- und N–O-Bindungslängen, der Ru–N–O-Winkel, die $\nu(\text{NO})$ -Frequenz und die UV/Vis-Wellenlänge des elektronischen HOMO→LUMO+0,1-Übergangs $d_{xy} \rightarrow \pi^*(\text{NO})$ charakteristische strukturelle und spektroskopische Größen dar. Komplexe mit gleichem $\{\text{RuNO}\}^n$ -Fragment und ähnlichem Strukturaufbau können anhand dieser Werte miteinander verglichen werden. In Tabelle 3.1 sind die entsprechenden Größen für die Nitrosylruthenium-Verbindungen **1–42** aufgeführt.

Durchsucht man die *Cambridge Structural Database* (CSD, Version 5.29, November 2007) nach $\{\text{RuNO}\}^n$ -Komplexen mit terminalen Nitrosylliganden, so erhält man 315 Einträge, von denen sich die meisten auf $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe beziehen. Die Histogramme der Ru–NO- und N–O-Bindungslängen sowie der Ru–N–O-Winkel (Abbildung 3.1) zeigen, dass die $\{\text{RuNO}\}^n$ -Verbindungen in Bezug auf Ru–NO, N–O und Ru–N–O starken Schwankungen unterworfen sind. Ru–NO bewegt sich zwischen 1.64 und 2.00 Å (Mittelwert: 1.75 Å, Median: 1.75 Å), N–O zwischen 0.74 und 1.33 Å (Mittelwert: 1.14 Å, Median: 1.14 Å). Der Ru–N–O-Winkel nimmt Werte von 135.6 bis 180.0° an (Mittelwert: 173.5°, Median: 175.0°). Es sollte jedoch bedacht werden, dass Extremwerte auch von schlechten Strukturanalysen herführen können. Berücksichtigt man nur die Gruppe der oktaedrischen $\{\text{RuNO}\}^6$ -Verbindungen und vernachlässigt Strukturanalysen mit Fehlordnung, dann schwankt der Ru–NO-Abstand zwischen 1.67 (*mer*-[Ru(NO)Cl₃(acac)](NBu₄))^[71] und 1.96 Å (*mer*-[Ru(NO)Cl₃(dcpe)])^[72]. Die N–O-Bindungslänge liegt zwischen 0.83 (*mer*-[Ru(NO)Cl₃(dcpe)])^[72] und 1.232(4) Å (Na₂[Ru(NO)(NO₂)(Hvi)₂])^[73]. Am stärksten schwanken die Werte des Ru–N–O-Winkels: In dem Nitrosylporphyrin-Komplex [Ru(NO)(C₆H₄F-*p*)(ttp)]^[74] koordiniert der NO-Ligand mit 152.1(4)° gewinkelt an das Rutheniumzentrum, während in *trans*-[Ru(NO)Cl(dpgh)₂]^[75] aus Symmetriegründen ein vollständig lineares $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragment vorliegt.

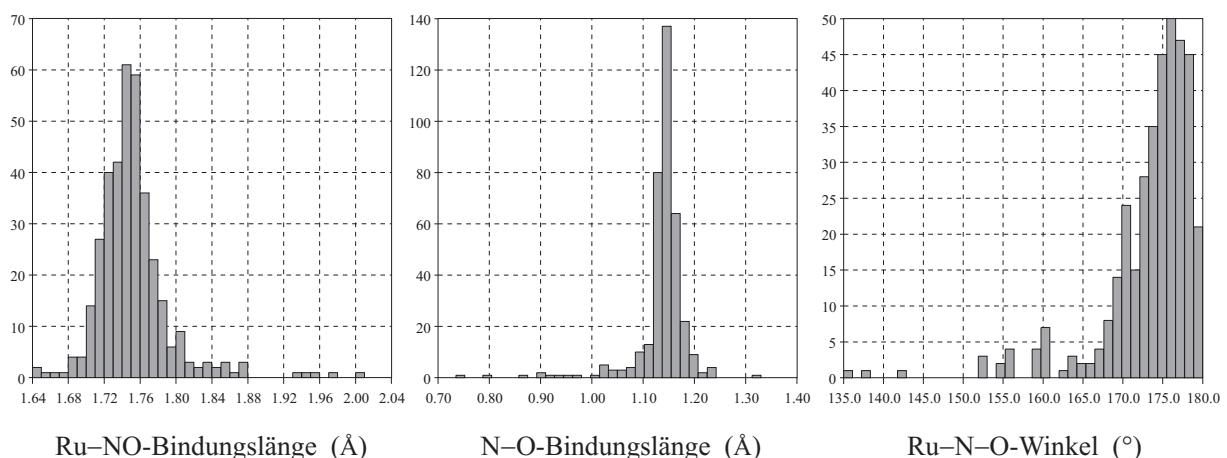


Abbildung 3.1: Histogramme der Ru–NO- und N–O-Bindungslängen (Å) sowie der Ru–N–O-Winkel (°) in $\{\text{RuNO}\}^n$ -Komplexen (CSD, Version 5.29, November 2007, 315 Treffer).

3 Diskussion

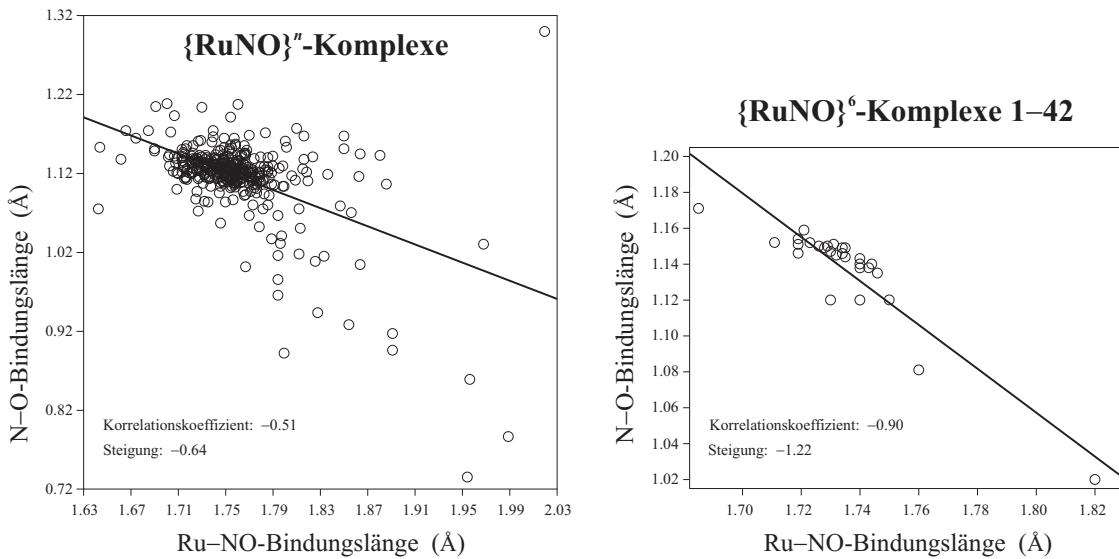


Abbildung 3.2: Korrelation zwischen Ru–NO- und N–O-Bindungslängen (Å) in literaturbekannten $\{\text{RuNO}\}^n$ -Komplexen (CSD, Version 5.29, November 2007, 315 Treffer) und in den $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexen **1–42**.

In den $\{\text{RuNO}\}^6$ -Verbindungen **1–42** variieren die Ru–NO- und N–O-Bindungslängen zwischen 1.685(7) und 1.82 Å beziehungsweise 1.02 und 1.171(9) Å, während der Ru–N–O-Winkel mindestens 171.0(2) und höchstens 179.3(2) $^\circ$ beträgt. Damit liegen alle charakteristischen strukturellen Parameter der dargestellten Nitrosylruthenium-Verbindungen **1–42** in einer für $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe üblichen Größenordnung.

Es zeigt sich, dass die Ru–NO-Bindungslängen mit den N–O-Abständen korreliert sind (Abbildung 3.2). Die Korrelationskoeffizienten liegen bei -0.51 (literaturbekannte $\{\text{RuNO}\}^n$ -Komplexe, CSD, Version 5.29, November 2007, 315 Treffer) und -0.90 ($\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe **1–42**). Der kleinere Koeffizient bei den literaturbekannten $\{\text{RuNO}\}^n$ -Komplexen röhrt daher, dass in die CSD-Statistik Nitrosylruthenium-Verbindungen unterschiedlichster Oxidationsstufen, Strukturen und Ligandensphären sowie schlechte Strukturbestimmungen miteingehen. Mit zunehmender $d_{yz,xz} \rightarrow \pi^*(\text{NO})$ -Rückbindung nimmt der Ru–NO-Abstand ab und die N–O-Bindung wird länger.^[53, 126–128] Keine eindeutigen Korrelationen findet man dagegen zwischen Ru–NO-Bindungen und Ru–N–O-Winkeln oder N–O-Abständen und Ru–N–O-Winkeln.

Freies NO besitzt eine Bindungslänge von 1.15 Å. Dieser Wert ist kleiner als ein Doppelbindungs- (1.18 Å) und größer als ein Dreifachbindungsabstand (1.06 Å). Das Molekülorbital-Diagramm des neutralen, radikalischen NO-Moleküls (siehe Kapitel 1, Abbildung 1.2, Seite 4) zeigt, dass die antibindenden π^* -Orbitale ein Elektron enthalten, so dass für NO in Übereinstimmung mit den experimentellen Daten eine Bindungsordnung (BO) von 2.5 angenommen werden kann.^[3, 134, 135] Die Oxidation von NO zu NO^+ hat eine Verkürzung der Bindungslänge auf 1.06 Å (BO = 3) zur Folge, während die Reduktion zu NO^- mit einer Verlängerung des N–O-Abstands auf 1.26 Å (BO = 2) verbunden ist.^[3, 136] Die unterschiedlichen Bindungslängen von NO^+ , NO und NO^- spiegeln sich in den Wellenzahlen der $\nu(\text{NO})$ -Schwingungen wider: $\nu(\text{NO})$ nimmt von 2377 (NO^+) über 1875 (NO) auf 1470 cm^{-1} (NO^-)

3 Diskussion

ab.^[3, 137] Das $\nu(\text{NO})$ -Signal für nicht koordiniertes NO (1875 cm^{-1}) kann sich bei Koordination an ein Metall zu höheren oder niedrigeren Wellenzahlen verschieben. Die Eigenschaften der Coliganden, die Art des Zentralmetalls, die elektronische Konfiguration und Ladung des Komplexes sowie die Struktur der Verbindung stellen dabei entscheidende Einflussfaktoren dar.^[3, 138–140] Im Allgemeinen bewegen sich $\nu(\text{NO})$ -Wellenzahlen in Komplexen mit linearem M–N–O-Fragment in einem Bereich von 1450 – 1970 cm^{-1} , während Verbindungen mit gewinkeltem M–N–O-Einheit Werte zwischen 1400 und 1720 cm^{-1} besitzen können (M = Metall).^[3, 130] Wenn der NO-Ligand zwei oder mehr Metallzentren verbrückt, treten $\nu(\text{NO})$ -Werte von 1300 – 1650 cm^{-1} auf. Die drei Bereiche überlappen teilweise stark, so dass keine verlässliche Korrelation zwischen $\nu(\text{NO})$ -Schwingungsfrequenz und M–N–O-Winkel existiert.^[3]

Die $\nu(\text{NO})$ -Wellenzahlen der Komplexe **1**–**42** nehmen Werte zwischen 1831 und 1916 cm^{-1} an (Tabelle 3.1) und liegen damit in einem relativ engen Bereich, der typisch für lineare $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragmente ist.^[130, 132] Die $\nu(\text{NO})$ -Bande tritt manchmal in Form eines Doppelpeaks auf, was vermutlich auf Festkörpereffekte zurückzuführen ist. Man findet keine eindeutigen Korrelationen zwischen N–O-Bindungslängen und $\nu(\text{NO})$, Ru–NO-Abständen und $\nu(\text{NO})$ oder Ru–N–O-Winkeln und $\nu(\text{NO})$. Innerhalb von Komplexgruppen mit gleichem N/O/S-Chelator und unterschiedlichen Halogenidoliganden X (X = Cl, Br, I) besteht jedoch in der Regel ein Zusammenhang zwischen der Größe der $\nu(\text{NO})$ -Wellenzahlen und der π -Donorstärke von X. Die π -Donorstärke nimmt in der Reihe $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ zu.^[13, 130, 141] Starke π -Donoren erhöhen die Elektronendichte am Metallzentrum und stärken damit die $d_{yz,xz} \rightarrow \pi^*(\text{NO})$ -Rückbindung des $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragments. Je stärker die Rückbindung ausfällt, desto schwächer wird die N–O-Bindung, da der Besetzungsgrad der $\pi^*(\text{NO})$ -Orbitale ausschlaggebend für die Bindungsordnung des NO-Liganden ist. Die Schwächung beziehungsweise Verlängerung der N–O-Bindung ist IR-spektroskopisch über eine Verschiebung der $\nu(\text{NO})$ -Schwingungswellenzahlen zu kleineren Werten nachweisbar. In den $\{\text{RuNO}\}^6$ -Verbindungen $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_5]$ (X = Cl, Br, I), die als Edukte zur Darstellung von **1**–**42** dienen, nimmt $\nu(\text{NO})$ mit steigendem π -Donorcharakter der Halogenide von 1898 ($\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$) über 1874 ($\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_5]$) auf 1839 cm^{-1} ($\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_5]$) ab. Der gleiche Trend ist auch in den Komplexen $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2(\text{L-his})]$ (1891 (**1**) $>$ 1889 (**2**) $>$ 1873 cm^{-1} (**3**)), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2(\text{L-met})]$ (1878 ($[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{L-met})]$)^[84] $>$ 1873 (**8**) $>$ 1860 cm^{-1} (**9**)), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_3(\text{koj})]^-$ (1878 (**10**) $>$ 1861 (**11**) $>$ 1845 cm^{-1} (**13**)), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_3(\text{mal})]^-$ (1857 (**14**) $>$ 1843 cm^{-1} (**15**)) und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_3(\text{emal})]^-$ (1872 (**16**) $>$ 1854 cm^{-1} (**17**)) zu beobachten. In den zweikernigen $\{\text{RuNO}\}^6$ – $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexen $[\{\text{Ru}(\text{NO})\text{X}\}_2(\mu\text{-pzdc})_2]^{m-}$ ($m = 0, 2$) steht X für H_2O , Cl^- oder Br^- . Ordnet man die drei Liganden nach ihrer π -Donorstärke, so gilt $\text{H}_2\text{O} < \text{Cl}^- < \text{Br}^-$.^[13, 130, 141] Dieser Gang spiegelt sich auch in den $\nu(\text{NO})$ -Schwingungsfrequenzen wider (1916 (**42**) $>$ 1892 (**40**) $>$ 1887 cm^{-1} (**41**)).

Bei einer Reihe von Komplexgruppen ändert sich $\nu(\text{NO})$ durch die $\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{Br}^-$ -Substitution nur wenig, während aus der $\text{Cl}^-/\text{Br}^- \leftrightarrow \text{I}^-$ -Substitution eine deutliche Verringerung der $\nu(\text{NO})$ -Frequenz resultiert. Aufzuführen sind hier die Komplexe $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_3(\text{trop})]^-$ (1847 (**18**) = 1847 cm^{-1} (**19**)), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2(\text{mida})]^-$ (1870 (**21**) \approx 1872 (**22**) $>$ $1857/1837 \text{ cm}^{-1}$ (**23**)), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2(\text{heida})]^-$ ($1897/1876$ (**24**) \approx $1895/1874$ (**25**) $>$ $1880/1863 \text{ cm}^{-1}$ (**26**)), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2(\text{bzida})]^-$ (1865 (**27**) \approx $1872/1857$ (**28**) $>$ 1845 cm^{-1} (**29**)), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2(\text{tda})]^-$ ($1878/1869$ (**30**) \approx 1873 (**31**) $>$ 1861 cm^{-1} (**32**)),

3 Diskussion

[Ru(NO)X₂(tpm)]⁺ (1906/1884 (**33**) ≈ 1898 cm⁻¹ (**35**)) und [Ru(NO)X₂(bpma)]⁺ (1873 (**36**) ≈ 1886/1862 cm⁻¹ (**37**)).

Die Komplexkationen [Ru(NO)Cl₂(ttcn)]⁺ (1831 cm⁻¹ (**38**)) und [Ru(NO)Br₂(ttcn)]⁺ (1887/1865 cm⁻¹ (**39**)) besitzen deutlich unterschiedliche ν (NO)-Wellenzahlen, die nicht mit der π -Donorstärke von Cl⁻ und Br⁻ korrelieren. In **39** liegen ausschließlich Br⁻-Gegenionen vor, während in **38** sowohl [Ru(NO)Cl₄(H₂O)]⁻ als auch Cl⁻-Gegenionen auftreten. Es ist bekannt, dass die Variation von Gegenionen in Nitrosylkomplexen die Lage der ν (NO)-Streckschwingung beeinflussen kann. Dies scheint auch hier der Fall zu sein. In der [Ru(NO)X₂(rac-dap)]-Gruppe findet man die höchste ν (NO)-Frequenz im Bromidokomplex (1888/1867 cm⁻¹ (**5**)), gefolgt von der Iodido- (1874 cm⁻¹ (**7**)) und Chloridoverbindung (1864 cm⁻¹ (**4**)). Die Abweichung der ν (NO)-Banden vom Gang der Halogenid- π -Donorstärke ist vermutlich auf eine strukturelle Besonderheit des Chloridokomplexes zurückzuführen: In der Struktur von **4** tritt der kleinste Ru–N–O-Winkel (171.0(2) $^{\circ}$) aller in dieser Arbeit röntgenstrukturanalytisch untersuchten {RuNO}⁶-Komplexe auf.

Die Erzeugung metastabiler S1- und S2-Isomere in {M(NO)}⁶-Komplexen (M = Fe, Ru, Os) ist ein Ergebnis der strukturellen Relaxation des MLCT-Zustands, der durch elektronische Anregung des Grundzustands (GS) mit Licht im grünen bis blauen Wellenlängenbereich entsteht.^[50, 53, 128] Damit können durch Einstrahlung in den MLCT-Bandenbereich (HOMO → LUMO+0,1-Übergang) von {RuNO}⁶-Verbindungen S1- (Isonitrosylkomplexe) und – in Ausnahmefällen – S2-Zustände (*side-on*-Komplexe) erzeugt werden (siehe Kapitel 2.6, Seite 178). In den UV/Vis-Spektren von **1–42** treten diese MLCT-Banden, die als HOMO → LUMO+0,1-Übergänge die energieärmsten Anregungen des Spektrums darstellen, im Bereich zwischen 416 und 604 nm auf (blau-violetter bis orangefarbener Spektralbereich). Die Extinktionskoeffizienten liegen in einer Größenordnung von 42 bis 445 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹, so dass die MLCT-Banden in die Kategorie der schwach erlaubten Übergänge fallen (Tabelle 3.1).^[129]

Die UV/Vis-Spektren der {RuNO}⁶-Komplexe **1–42** zeigen in der Regel mehrere breite Absorptionsbanden unterschiedlicher Intensität. Die Ru–NO-Bindung ist aus einer σ -Bindung (ausgehend vom freien Elektronenpaar des NO-Stickstoffs) und zwei π -Wechselwirkungen aufgebaut. An letzteren sind die besetzten d_{yz}- und d_{xz}-Orbitale am Ruthenium (HOMO–1,2) sowie die beiden π^* -Orbitale des NO (LUMO+0,1) beteiligt. Die d_{x²-y²}- und d_{z²}-Orbitale (LUMO+2,3) liegen energetisch höher als die π^* (NO)-Orbitale. Das äquatorial angeordnete d_{xy}-Orbital stellt das HOMO dar. Die energetisch niedrigste Bande der UV/Vis-Spektren kann den MLCT-Übergängen d_{xy} → π^* (NO) zugeordnet werden (HOMO → LUMO+0,1). Betrachtet man nur das nackte {RuNO}⁶-Fragment, dann kommen für die anderen Absorptionsbanden sowohl die beiden MLCT-Übergänge d_{yz} → π^* (NO) (HOMO–1 → LUMO+0,1) und d_{xz} → π^* (NO) (HOMO–2 → LUMO+0,1) als auch die d → d(Ru)-Übergänge d_{xy} → d_{x²-y²} (HOMO → LUMO+2) und d_{xy} → d_{z²} (HOMO → LUMO+3) in Frage. Mit Ausnahme des d_{xy} → π^* (NO)-Übergangs (HOMO → LUMO+0,1) ist die Zuordnung der Absorptionsbanden in den UV/Vis-Spektren von **1–42** jedoch auch aufgrund der Bandenbreiten schwierig.^[53, 126–128, 142]

In den {RuNO}⁶-Verbindungen **1–42** sind keine Korrelationen zwischen den Wellenlängen des elektronischen d_{xy} → π^* (NO)-Übergangs und strukturellen Parametern (Ru–NO, N–O, Ru–N–O) erkennbar. Innerhalb von Komplexgruppen mit gleichem N/O/S-Chelator und unterschiedlichen Halogenidoligan-

3 Diskussion

den X (X = Cl, Br, I) besteht jedoch in der Regel ein Zusammenhang zwischen der Wellenlänge des HOMO→LUMO+0,1-Übergangs und der π -Donorstärke von X. Die π -Donorstärke nimmt in der Reihe $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ zu und beeinflusst die Oktaederaufspaltung Δ_0 .^[13, 130, 141] Starke π -Wechselwirkungen heben die Energie des d_{xy} -Orbitals an, wodurch die Oktaederaufspaltung reduziert und die Energiedifferenz zwischen d_{xy} (HOMO) und $\pi^*(\text{NO})$ (LUMO+0,1) verkleinert wird.^[13] Damit gelingt die elektronische HOMO→LUMO+0,1-Anregung bei größeren Wellenlängen (λ). Die Extinktionskoeffizienten (ε) der $d_{xy} \rightarrow \pi^*(\text{NO})$ -Banden von Komplexgruppen mit gleichem N/O/S-Chelator und unterschiedlichen Halogenidoliganden X (X = Cl, Br, I) nehmen in der Regel aufgrund besserer Orbitalüberlappung mit wachsendem Halogenid- π -Donorcharakter zu. Die systematische λ - und ε -Zunahme bei der $\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{Br}^- \leftrightarrow \text{I}^-$ -Substitution kann gut in den Komplexen $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2(\text{L-his})]$ (457 (59) (**1**) < 465 (82) (**2**) < 493 nm (351 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) (**3**)), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2(\text{L-met})]$ (485 (50) ($[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{L-met})]$))^[84] < 493 (105) (**8**) < 504 nm (442 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) (**9**)), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_3(\text{mal})]^-$ (492 (82) (**14**) < 544 nm (163 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) (**15**)), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_3(\text{emal})]^-$ (536 (122) (**16**) < 543 nm (155 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) (**17**)), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2(\text{tda})]^-$ (430 (178) (**30**) < 463 (242) (**31**) < 510 nm (388 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) (**32**)), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2(\text{tpm})]^+$ (536 (149) (**33**) < 542 nm (186 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) (**35**)), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2(\text{bpma})]^+$ (529 (117) (**36**) < 564 nm (445 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) (**37**)) und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2(\text{ttcn})]^+$ (527 (48) (**38**) < 529 nm (89 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) (**39**)) verfolgt werden.

In den Verbindungen $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2(\text{rac-dap})]$ (475 (45) (**4**), 470 (122) (**5**), 494 nm (264 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) (**9**)), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_3(\text{koj})]^-$ (528 (114) (**10**), 522 (150) (**11**), 604 nm (201 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) (**13**)), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2(\text{heida})]^-$ (511 (42) (**24**), 505 (94) (**25**), 511 nm (313 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) (**26**)) und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2(\text{bzida})]^-$ (517 (56) (**27**), 492 (115) (**28**), 594 nm (170 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) (**29**)) nimmt ε bei der $\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{Br}^- \leftrightarrow \text{I}^-$ -Substitution systematisch zu, während λ nur beim Übergang von Cl^- oder Br^- nach I^- dem Gang der Halogenid- π -Donorstärke folgt. In den $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2(\text{mida})]^-$ -Komplexen (416 (160) (**21**), 438 (155) (**22**), 503 nm (195 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) (**23**)) nimmt λ systematisch zu, ε wird jedoch erst beim Sprung von Cl^- oder Br^- nach I^- größer.

Der HOMO→LUMO+0,1-Übergang der $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_3(\text{trop})]^-$ -Gruppe wird im Chloridokomplex (**18**) bereits bei 550 nm angeregt, während im Bromidokomplex (**19**) 519 nm erforderlich sind. Der Gang von ε folgt jedoch dem gewohnten Muster (261 (**18**) < 320 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹ (**19**)). In den zweikernigen $\{\text{RuNO}\}^6-\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexen $[\{\text{Ru}(\text{NO})\text{X}\}_2(\mu\text{-pzdc})_2]^{m-}$ ($m = 0, 2$) steht X für H_2O , Cl^- oder Br^- . Ordnet man die drei Liganden nach ihrer π -Donorstärke, so gilt $\text{H}_2\text{O} < \text{Cl}^- < \text{Br}^-$.^[13, 130, 141] Dieser Gang spiegelt sich auch in den Wellenlängen des $d_{xy} \rightarrow \pi^*(\text{NO})$ -Übergangs wider (465 (**42**) < 468 (**40**) < 487 nm (**41**)). Die Extinktionskoeffizienten nehmen jedoch von **41** (175) über **40** (186) nach **42** (238 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) zu.

Die $\{\text{RuNO}\}^6$ -Verbindungen $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_5]$ (X = Cl, Br, I), die als Edukte zur Darstellung von **1–42** dienen, sind in Wasser oder Ethanol/Wasser-Mischungen (3/1) kinetisch labil. Aufgrund des starken *trans*-Effekts des Nitrosylliganden tritt rasch Hydrolyse ein und der *trans*-NO-Halogenidoligand wird unter Verringerung der negativen Ladung des Komplexes durch ein H_2O -Molekül substituiert. In Verbindung **38** kann das Hydrolyseprodukt als $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]^-$ -Gegenion auskristallisiert werden. Mechanistisch gesehen wird ein angreifender Chelatligand zunächst in *trans*-NO-Stellung koordinieren.

3 Diskussion

Diese Reaktion kann bereits bei Raumtemperatur ablaufen. Erst bei erhöhter Temperatur erfolgt dann durch Substitution äquatorialer Halogenidoliganden die Koordination der übrigen Donorfunktionen. Dabei bildet sich bevorzugt der unter den gegebenen Reaktionsbedingungen thermodynamisch stabilste Chelatkomplex. Die ursprüngliche *trans*-NO-Koordination des Chelators muss nicht beibehalten werden.

Während σ -Donoren in *trans*-Stellung zu NO Elektronendichte in das d_{z^2} -Orbital (L_{ax} -Ru-NO als molekulare z -Achse; L_{ax} = axialer *trans*-NO-Ligand) abgeben, donieren σ -Funktionen in *cis*-Stellung in das $d_{x^2-y^2}$ -Orbital. Beide Wechselwirkungen stellen indirekt mehr Elektronendichte für die zu $\pi^*(\text{NO})$ rückbindenden d_{yz} - und d_{xz} -Orbitale zur Verfügung. Da es sich bei dem NO-Liganden um einen starken π -Akzeptor und schwachen σ -Donor handelt, können *trans*-NO-Liganden mit starkem σ -Donorcharakter die σ -Bindung zwischen Ru und NO schwächen, wodurch auch die $d_{yz,xz} \rightarrow \pi^*(\text{NO})$ -Rückbindung an Stärke verliert.^[143] π -Donorfunktionen in *trans*-Stellung zu NO geben Elektronendichte an die Metall- $d_{yz,xz}$ -Orbitale ab und stärken so direkt die $d_{yz,xz} \rightarrow \pi^*(\text{NO})$ -Rückbindung, während π -Donoren *cis* zu NO theoretisch mit $d_{yz,xz}$ und d_{xy} wechselwirken können und damit direkten und indirekten Einfluss auf die Rückbindungsstärke nehmen. Mit Ausnahme von NO treten in den Komplexen **1–42** nur wenige π -Akzeptorliganden auf, die stark genug sind, um signifikante Wechselwirkungsbeiträge zu leisten.^[13] Ein zu NO *trans*-ständiger π -Akzeptor greift wie NO auf die Elektronendichte der $d_{yz,xz}$ -Orbitale zu. Das hat zur Folge, dass sich Ru-NO- und Ru- L_{ax} -Bindung gegenseitig schwächen. Auch äquatoriale π -Akzeptoren können über Wechselwirkungen mit den $d_{xy,yz,xz}$ -Orbitalen Elektronendichte vom Metallzentrum abziehen und damit unter anderem die $d_{yz,xz} \rightarrow \pi^*(\text{NO})$ -Rückbindung schwächen.

Aufgrund eigener Beobachtungen und bekannter Rahmengrößen lassen sich für die Ligandfunktionen der $\{\text{RuNO}\}^6$ -Übergangsmetallkomplexe **1–42** qualitativ folgende Wechselwirkungsskalen aufstellen:^[13, 130, 141]

- σ -Donorstärke: $\text{I}^- < \text{Br}^- < \text{SR}_2 < \text{Cl}^- < \text{H}_2\text{O} \approx \text{CO}$ (Ketogruppe eines deprotonierten α -Hydroxyketons) $< \text{COO}^- \approx \text{O}^-$ (deprotoniertes α -Hydroxyketon) $< \text{N}_{\text{aliph.}} \approx \text{N}_{\text{arom.}}$
- π -Donorstärke: $\text{N}_{\text{aliph.}} < \text{H}_2\text{O} < \text{CO}$ (Ketogruppe eines deprotonierten α -Hydroxyketons) $< \text{COO}^- \approx \text{O}^-$ (deprotoniertes α -Hydroxyketon) $< \text{N}_{\text{arom.}} < \text{Cl}^- < \text{SR}_2 < \text{Br}^- < \text{I}^-$
- π -Akzeptorstärke: $\text{N}_{\text{aliph.}} < \text{COO}^- \approx \text{O}^-$ (deprotoniertes α -Hydroxyketon) $< \text{CO}$ (Ketogruppe eines deprotonierten α -Hydroxyketons) $< \text{N}_{\text{arom.}} < \text{SR}_2 < \text{NO}$

3.2.1.1 Neutrale $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe mit Aminosäuren (**1–9**)

In den Verbindungen $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2(\text{L-his})]$ (**1–3**) ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), die den dreizähnigen L-his-Liganden enthalten, nehmen die Ru- O_{ax} -Abstände (2.009(2), 2.016(2), 2.031(3) Å) der *trans* zu NO koordinierenden COO^- -Gruppen sowie die Ru- $\text{N}_{\text{aliph.,äq.}}$ - (2.076(2), 2.086(3), 2.119(4) Å) und Ru- $\text{N}_{\text{arom.,äq.}}$ -Bindungslängen (2.065(2), 2.078(2), 2.100(3) Å) der äquatorialen Amino- und Imidazolfunktionen von **1** über **2** nach **3** zu. Da die π -Donorstärke der Halogenidoliganden in der Reihe $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ ansteigt, erhöht sich auch die Elektronendichte am Rutheniumzentrum und die Lewisacidität nimmt ab. Auf die Ru- O_{ax} -, Ru- $\text{N}_{\text{aliph.,äq.}}$ - und Ru- $\text{N}_{\text{arom.,äq.}}$ -Bindungen wirkt sich dies in Form einer Abstandsvergrößerung

3 Diskussion

aus, da weder die COO^- - noch die NH_2 -Gruppen nennenswerte π -Akzeptoren darstellen. Der Imidazolring ist in **1–3** um ungefähr 30° gegen die äquatoriale X1–Ru–X2-Ebene verdreht, so dass keine richtige Coplanarität vorliegt und das Ausmaß der π – π -Wechselwirkungen eingeschränkt wird. Nur der Nitrosyl-ligand profitiert als starker π -Akzeptor von einer erhöhten Elektronendichte am Zentralatom, was sich in Hinblick auf die Ru–NO-Bindungslänge bemerkbar macht. Diese nimmt von 1.730(3) (**1**) auf 1.719(3) (**2**) beziehungsweise 1.719(4) Å (**3**) ab, da im Bromido- und Iodidokomplex mehr Elektronendichte für die $d_{yz,xz} \rightarrow \pi^*(\text{NO})$ -Rückbindung vorhanden ist als im Chloridokomplex. Die Ru–NO-Verkürzung sollte theoretisch mit einer Verlängerung des N–O-Abstands einhergehen, was hier nur teilweise der Fall ist: Mit 1.154(4) Å ist die N–O-Bindung in **2** zwar länger als in **1** (1.147(4) Å), der kürzeste N–O-Abstand tritt aber in **3** (1.146(6) Å) statt **1** auf. Bei der Umsetzung von $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_5]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) mit L-Histidin werden ausnahmslos Komplexe mit facial koordiniertem L-his isoliert, in denen die COO^- -Funktion *trans* und die NH_2 -Gruppe beziehungsweise der Imidazolring *cis* zu NO stehen. Der Imidazolring ist prinzipiell ein stärkerer π -Akzeptor als die Carboxylatgruppe. Da π -Akzeptorliganden in *trans*-Stellung zu NO die Ru–NO-Bindung stärker destabilisieren als *cis*-NO- π -Akzeptorliganden, koordiniert der Imidazolring äquatorial und verringert durch eine 30° -Drehung gegen die X1–Ru–X2-Ebene seinen π -Akzeptorcharakter, wodurch auch die π -Donorstärke reduziert wird. Wenn π -Donoren *trans* zu NO koordinieren, stabilisieren sie im Gegensatz zu σ -Donoren direkt die Ru–NO-Bindung. Deshalb ist bei der Wahl des *trans*-NO-Liganden ein gewisses Maß an π -Donorfähigkeit vermutlich wichtiger als die σ -Donorstärke. Dies würde erklären, warum die Aminofunktion als reiner σ -Donor ohne π -Charakter äquatorial koordiniert, während der schlechtere σ -Donor COO^- mit seinen π -Donoreigenschaften in *trans*-Stellung zu NO bindet.

Die $\{\text{RuNO}\}^6$ -Verbindungen $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2(\text{rac-dap})]$ können für $\text{X} = \text{Cl}$ (**4**) und $\text{X} = \text{I}$ (**7**) kristallin erhalten werden. In ihnen tritt der einfach deprotonierte *rac-dap*-Ligand als dreizähniger Chelator auf. Außerdem gelingt die röntgenographische Analyse des Bromidokomplexes $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{rac-dapH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**6**), in dem *rac-dapH* als insgesamt neutrales Molekül zweizähnig an $\{\text{RuNO}\}^6$ koordiniert. Die Ru–O_{ax}-Abstände nehmen von **4** (2.018(2) Å) über **6** (2.029(4) Å) nach **7** (2.041(4) Å) zu. Die Ru–N_{2aliph.,äq}[–] (2.105(5) Å) und Ru–N_{3aliph.,äq}-Bindungen (2.114(6) Å) des Iodidokomplexes sind erwartungsgemäß länger als die des Chloridokomplexes (2.086(3)/2.089(3) Å), da der π -Donorcharakter in der Reihe $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ zunimmt und weder COO^- noch NH_2 nennenswerte π -Akzeptoren sind. Der Ru–N_{2aliph.,äq}[–] Abstand in **6** liegt dagegen mit 2.112(4) Å in einer ähnlichen Größenordnung wie Ru–N_{2aliph.,äq} und Ru–N_{3aliph.,äq} in **7**. Grund dafür ist vermutlich das zweizähnige Koordinationsmuster in **6**, welches bewirkt, dass an Stelle von zwei nun drei Br[–]-Liganden in der äquatorialen Ebene vorliegen. Die drei Br[–]-Ionen in **6** geben als relativ starke π -Donoren insgesamt ähnlich viel Elektronendichte an das Metallzentrum ab, wie die beiden stärkeren π -Donoren I[–] in **7**. Aus dem gleichen Grund ist der Ru–NO-Abstand in **6** mit 1.719(5) Å ähnlich groß wie in **7** (1.721(5) Å), während die schlechteren π -Donoreigenschaften von Cl[–] in **4** die $d_{yz,xz} \rightarrow \pi^*(\text{NO})$ -Rückbindung erschweren, was eine längere Ru–NO-Bindung (1.734(3) Å) zur Folge hat. Der Verlauf des N–O-Abstands in **4** (1.149(4) Å), **6** (1.151(7) Å) und **7** (1.159(8) Å) folgt dem Gang steigender Halogenid- π -Donoraktivität. Die Umsetzung von $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_5]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) mit *rac*-2,3-Diaminopropionsäure liefert ausnahmslos Produkte, in denen die Carboxylatgruppe *trans* und die Aminofunktion(en) *cis* zu NO koordinieren. Bei dreizähniger Chelatisierung wird nur faciale Ko-

3 Diskussion

ordination beobachtet. Da weder COO^- noch NH_2 signifikante π -Akzeptoreigenschaften besitzen, sind σ - und π -Donorstärke der Ligandfunktionen ausschlaggebend für das Koordinationsmuster. Die Carboxylatgruppe ist ein besserer π - aber schlechterer σ -Donor als die Aminofunktion. Wie in den Komplexen **1–3** scheint der direkte Elektroneneintrag von *trans*-NO- π -Donoren in die $d_{yz,xz}$ -Metallorbitale einen stärkeren Beitrag zur Stabilität der Ru–NO-Bindung zu liefern, als der Elektroneneintrag von *trans*-NO- σ -Donoren in das d_{z^2} -Orbital. Eine reine *trans*-NO- σ -Bindung kann die $d_{yz,xz} \rightarrow \pi^*(\text{NO})$ -Rückbindung nur indirekt stärken und muss überdies mit der Ru–NO- σ -Bindung um die Elektronen des d_{z^2} -Orbitals konkurrieren, wodurch sowohl Ru–L_{ax} als auch Ru–NO geschwächt werden.

Von den Neutralkomplexen $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2(\text{L-met})]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) mit dreizähnig koordinierten L-met-Liganden ist die Chloridoverbindung bereits literaturbekannt und röntgenkristallographisch aufgeklärt.^[84] Der Bromidokomplex (**8**) kann im Laufe dieser Arbeit kristallin erhalten werden, während $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{L-met})]$ (**9**) in Form eines amorphen Feststoffs anfällt. Die Ru–O_{ax}- (1.999(4), 2.013(4) Å) und Ru–N_{aliph.,äq}-Abstände (2.079(4), 2.103(4) Å) sind in $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{L-met})]$ ^[84] kleiner als in **8**, da Cl^- ein schlechterer π -Donor als Br^- ist und weder COO^- noch NH_2 signifikante π -Akzeptoreigenschaften besitzen. Der Nitrosylligand ist jedoch ein starker π -Akzeptor, so dass die Ru–NO-Bindung in $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{L-met})]$ (1.722(5) Å) länger als in **8** (1.711(4) Å) ist. Der N–O-Abstand liegt in beiden Komplexen bei 1.152(6) Å. Der Ru–S1a_{äq}-Abstand ist im Chloridokomplex mit 2.394(2) Å deutlich kürzer als in **8** (2.466(3) Å), während Ru–S1b_{äq} mit 2.364(5) Å länger als in **8** (2.3417(16) Å) ist. In beiden Fällen übt das koordinierende Schwefelatom einen *trans*-Einfluss auf Cl1/Br1 aus, was verglichen mit dem Ru–Cl2/Br2-Abstand (2.360(2)/2.4990(6) Å) zu einer Verlängerung der Ru–Cl1- (2.380(2) Å) beziehungsweise Ru–Br1-Bindung (2.5114(6) Å) führt. Grund dafür ist die π -Donorstärke von S_{äq}, die zwischen Cl^- und Br^- einzuordnen ist. In der äquatorialen Ebene findet man die Ligandenpaare S_{äq}↔Cl⁻/Br⁻ und N_{äq}↔Cl⁻/Br⁻ in *trans*-Stellung zueinander. N_{äq} ist als Aminogruppe ein reiner σ -Donor und tritt kaum in Konkurrenz mit den Halogenid- π -Donoren. In der Konstellation S_{äq}↔Cl⁻/Br⁻ konkurrieren jedoch S_{äq} und die Halogenidoliganden um die gleichen Metall-d-Elektronen, so dass letztlich beide Bindungen zum Metall geschwächt werden. Setzt man K₂[\text{Ru}(\text{NO})X₅] mit L-Methionin um, so bilden sich stets Produkte mit facial koordiniertem L-met, in denen die Carboxylatgruppen *trans* und die Amino- und Thiofunktionen *cis* zu NO stehen. Die Komplexe fallen als *anti/syn*-Diastereomere an, da die Methylgruppe der (CH₂)₂SCH₃-Seitenkette in Bezug auf NO *anti* oder *syn* orientiert sein kann. Stellt man die drei funktionellen Gruppen des N,O,S-Chelators (NH₂, COO⁻, SR₂) einander gegenüber, so wird klar, dass SR₂ als der stärkste π -Akzeptor am ehesten *cis* zu NO koordiniert. Von den verbleibenden zwei Funktionen ist COO⁻ der bessere π -Donor und deshalb in axialer Position zu finden.

3.2.1.2 Anionische {RuNO}⁶⁻-Komplexe mit Hydroxypyronen (**10–17**)

Die {RuNO}⁶⁻-Verbindungen K[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{koj})] (**10**), Cs[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{koj})] (**11**), K[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{koj})] (**12**) und Cs[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_3(\text{koj})] · 0.5 H₂O (**13**) können mit Ausnahme von **11** kristallin erhalten werden. Der C–O-Abstand der Ketogruppe (1.280(4), 1.279(4), 1.288(5) Å) des deprotonierten Pyrons ist in allen drei Komplexen deutlich kürzer als der C–O⁻-Abstand (1.334(4), 1.339(4), 1.333(5) Å). Dies

3 Diskussion

verdeutlicht, dass die Ladung der deprotonierten Hydroxygruppe zumindest teilweise lokalisiert ist, so dass die C–O[–]-Funktion bessere σ - und π -Donor- aber schlechtere π -Akzeptoreigenschaften als die C–O-Ketogruppe besitzt. Die Ru–O_{ax}- (2.017(2), 2.033(2), 2.035(3) Å) und Ru–O_{äq}-Abstände (2.060(2), 2.068(2), 2.084(3) Å) nehmen von **10** über **12** nach **13** zu und folgen damit dem Gang der Halogenid- π -Donorstärke ($\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$). Aufgrund des *trans*-Einflusses der Ketogruppe (π -Akzeptor), ist in allen drei Strukturen der Ru–X2-Abstand mit 2.3500(8) (**10**), 2.4837(4) (**12**) und 2.6729(4) Å (**13**) gegenüber den Durchschnittswerten der beiden anderen Ru–X1/3-Bindungen (**10**: 2.37, **12**: 2.51, **13**: 2.71 Å) deutlich verkürzt. Der Ru–NO-Abstand ist in **12** (1.723(3) Å) erwartungsgemäß kleiner als in **10** (1.732(3) Å), nimmt jedoch in **13** wieder zu (1.731(4) Å). Die N–O-Bindungen (**10**: 1.145(4), **12**: 1.152(4), **13**: 1.151(6) Å) folgen dem gleichen Gang. Bei der Umsetzung der Pentahalogenidoedukte K₂[Ru(NO)X₅] (X = Cl, Br, I) mit Kojisäure können NMR-spektroskopisch mehrere Komplexspezies beobachtet werden. Isoliert werden jedoch stets Produkte, in denen die C–O[–]-Funktionen *trans* und die C–O-Ketogruppen *cis* zu NO koordinieren. Es lässt sich argumentieren, dass die Ketogruppen aufgrund ihres stärkeren π -Akzeptorcharakters *cis* und die C–O[–]-Funktionen aufgrund ihrer größeren π -Donorstärke *trans* koordinieren.

Von den beiden Maltolatokomplexen K[Ru(NO)Cl₃(mal)] · H₂O (**14**) und Cs[Ru(NO)Br₃(mal)] (**15**) kann nur **14** kristallin erhalten werden. Der C–O-Abstand der Ketogruppe (1.293(4) Å) des deprotonierten Pyrons ist deutlich kürzer als die C–O[–]-Bindung (1.340(3) Å), was auf eine teilweise Lokalisierung der negativen Ladung am Sauerstoffatom von C–O[–] hindeutet. Der Ru–O_{ax}-Abstand beträgt 1.998(2) Å und ist damit merklich kürzer als die Ru–O_{äq}-Bindung (2.060(2) Å). Dies lässt sich durch den starken *trans*-Einfluss des Nitrosylliganden und die im Vergleich zur C–O-Ketogruppe stärkeren σ / π -Donoreigenschaften der C–O[–]-Funktion erklären. Aufgrund des *trans*-Einflusses der Ketogruppe (π -Akzeptorcharakter) ist der Ru–Cl2-Abstand mit 2.3510(8) Å gegenüber dem Durchschnittswert der beiden anderen Ru–Cl1/3-Bindungen (2.38 Å) verkürzt. Die Umsetzung von K₂[Ru(NO)X₅] (X = Cl, Br) mit Maltol liefert zunächst mehrere NMR-spektroskopisch unterscheidbare Komplexe. Analog den Ruthenium-Kojato-Komplexen gelingt nur die Isolierung von Verbindungen mit *trans*-NO-C–O[–]- und *cis*-NO-C–O-Funktion. Die Ketogruppe koordiniert aufgrund ihres stärkeren π -Akzeptorcharakters eher *cis* und die C–O[–]-Funktion aufgrund ihres größeren π -Donoreffekts eher *trans* zu NO.

Von den Ethylmaltolatokomplexen K[Ru(NO)Cl₃(emal)] · 2 MeOH (**16**) und Cs[Ru(NO)Br₃(emal)] (**17**) kann nur **16** röntgenkristallographisch untersucht werden. Wie in den Ruthenium-Kojato- und Ruthenium-Maltolato-Komplexen ist der C–O-Abstand der Ketogruppe (1.290(5) Å) des einfach deprotonierten α -Hydroxyketons deutlich kürzer als die C–O[–]-Bindung des gleichen Fragments (1.336(4) Å), was auf eine teilweise Lokalisierung der negativen Ladung am Sauerstoffatom von C–O[–] hindeutet. Der Ru–O_{ax}-Abstand beträgt 2.001(2) Å und ist damit merklich kürzer als Ru–O_{äq} (2.055(2) Å). Ursache dafür sind der starke *trans*-Einfluss des Nitrosylliganden und die im Vergleich zur C–O-Ketogruppe stärkeren σ / π -Donoreigenschaften von C–O[–]. Betrachtet man die drei Ru–Cl_{äq}-Abstände, so fällt auf, dass die Ru–Cl2-Bindung mit 2.3631(9) Å im Durchschnitt 0.014 Å kürzer als die Ru–Cl1/Cl3-Bindung ist. Der Effekt ist auf den *trans*-Einfluss der äquatorialen Ketogruppe (π -Akzeptor) zurückzuführen. Analog den Ruthenium-Kojato- und Ruthenium-Maltolato-Komplexen ergibt die Umsetzung von K₂[Ru(NO)Cl₅] und K₂[Ru(NO)Br₅] mit Ethylmaltol mehrere NMR-spektroskopisch sichtbare Kom-

plexspezies. Es lassen sich jedoch nur Verbindungen isolieren, in denen die Ketogruppe als der stärkere π -Akzeptor *cis* und die C–O[−]-Funktion als der bessere σ/π -Donor *trans* zu NO koordinieren.

3.2.1.3 Anionische {RuNO}⁶-Komplexe mit Tropolon, Iminodiessigsäure(-Derivaten) und 2,2'-Thiodiessigsäure (18–32)

In den Komplexen **18–32** treten in *trans*- und *cis*-Stellung zu NO gleiche Ligandfunktionen auf ($L_{ax} = L_{äq} = O_{trop}^-, COO_{ida}^-, COO_{mida}^-, COO_{heida}^-, COO_{bzida}^-, COO_{tda}^-$). Dadurch ist es möglich, in den kristallin vorliegenden Verbindungen die Stärke des *trans*-Einflusses von NO zu beurteilen. In der Regel fällt dabei auch der unterschiedlich große *trans*-Einfluss der Halogenidionen Cl[−], Br[−] und I[−] ins Auge.

K[Ru(NO)Cl₃(trop)] · tropH (**18**) und K[Ru(NO)Br₃(trop)] (**19**) können durch Umsetzung von K₂[Ru(NO)X₅] (X = Cl, Br) mit Tropolon erhalten werden. In der Kristallstruktur von **18** ist Ru–O_{ax} mit 2.0013(16) Å aufgrund des *trans*-Einflusses der Nitrosylgruppe kürzer als Ru–O_{äq} (2.0297(15) Å). In der äquatorialen Ebene sind neben O_{trop}[−] drei Cl[−]-Liganden vorhanden. Das *trans* zu O_{trop}[−] angeordnete Cl[−]-Anion geht mit 2.3537(7) Å eine kürzere Ru–Cl-Bindung ein als die beiden anderen Chloridanionen (2.37 Å), da sich der *trans*-Einfluss von O_{äq} bemerkbar macht: O_{trop}[−] ist ein schlechterer π -Donor als Cl[−] und verfügt zudem über gewisse π -Akzeptoreigenschaften, was dazu führt, dass die *trans*-Ru–Cl-Bindung stabilisiert wird.

Der Ruthenium-Iminodiacetato-Komplex K[Ru(NO)Cl₂(ida)] (**20**) kann nicht kristallin erhalten werden. Zusammensetzung und Struktur der Verbindung lassen sich aber mit Hilfe anderer analytischer Methoden eruieren. Zudem reagieren einige Iminodiessigsäure-Derivate unter ähnlichen Bedingungen wie Iminodiessigsäure mit K₂[Ru(NO)Cl₅] und fallen dabei in kristalliner Form an. Die Kristallstrukturanalyse dieser derivatisierten Verbindungen zeigt stets das gleiche Koordinationsmuster: Eine Carboxylatgruppe koordiniert *trans* zu NO, während die zweite Carboxylatfunktion und das verbleibende N-Donoratom in der äquatorialen Ebene liegen. Die Iminofunktion (N_{äq}) ist ein reiner σ -Donor mit stärkeren σ -Donoreigenschaften als COO[−]. Die COO[−]-Gruppen besitzen neben ihren schwachen σ - auch gewisse π -Donoreigenschaften, während der π -Akzeptorcharakter minimal ist. Diese Kombination sorgt für die *trans*-NO-Koordination der Carboxylatgruppe.

In den K[Ru(NO)X₂(mida)]-Komplexen **21–23** (X = Cl, Br, I), die den dreizähnigen mida-Liganden enthalten, übt die Nitrosylgruppe als starker π -Akzeptor einen deutlichen *trans*-Einfluss aus. Das führt dazu, dass der Ru–O_{ax}-Abstand durchschnittlich 0.036 Å kürzer als die Ru–O_{äq}-Bindung ist. Die Ru–O_{ax}[−], Ru–O_{äq}[−] und Ru–N_{äq}-Bindungslängen nehmen – mit Ausnahme von Ru–O_{äq} in **22** – mit steigendem π -Donorcharakter der Halogenidoliganden von **21** über **22** nach **23** zu (Ru–O_{ax}: 2.0252(14), 2.027(2), 2.03 Å; Ru–O_{äq}: 2.0562(14), 2.045(2), 2.09 Å; Ru–N_{äq}: 2.0944(14), 2.113(3), 2.14 Å), da weder die COO[−]-Gruppen noch die NR₃-Funktion signifikante π -Akzeptoreigenschaften besitzen. Wird Elektronendichte zum Metallzentrum hin verschoben, sollte verstärkt d_{yz,xz} → π*(NO)-Rückbindung auftreten. Im Mittel wird jedoch keine Stabilisierung der Ru–NO-Bindung (1.740(2), 1.740(3), 1.74 Å) beobachtet. Der N–O-Abstand (1.138(3), 1.143(4), 1.12 Å) verlängert sich nur bei der Cl[−] ↔ Br[−]-Substitution. Die Umsetzung der Pentahalogenidoedukte K₂[Ru(NO)X₅] (X = Cl, Br, I) mit *N*-Methyliminodiessigsäure ergibt ausnahmslos Produkte, in denen mida facial und mit einer Carboxylat-

3 Diskussion

gruppe *trans* zu NO an das $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragment koordiniert. Da keine der funktionellen Gruppen des Chelators relevante π -Akzeptoreigenschaften besitzt und die COO^- -Gruppen im Gegensatz zu NR_3 als π -Donoren fungieren können, stärkt die *trans*-NO-Koordination von COO^- direkt die $d_{yz,xz} \rightarrow \pi^*(\text{NO})$ -Rückbindung.

Die $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{heida})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**24**), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{heida})] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**25**) und $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{heida})]$ (**26**), die den dreizähnigen heida-Liganden enthalten, können mit Ausnahme von **26** kristallin erhalten werden. **24** und **25** besitzen Ru– O_{ax} -Abstände, die im Durchschnitt 0.014 Å kürzer als die Ru– O_{aq} -Bindungen sind. In der äquatorialen Ebene ist der steigende *trans*-Einfluss der Halogenidoliganden beim Übergang vom Chlorido- zum Bromidokomplex nicht eindeutig erkennbar. Während die Ru– N_{aq} -Bindungslänge zunimmt ($2.1204(15) < 2.143(2)$ Å), wird der Ru– O_{aq} -Abstand kleiner ($2.0366(14) > 2.030(2)$ Å). Die Ru– O_{ax} -Bindung ($2.0159(12), 2.022(2)$ Å) ist in **25** erwartungsgemäß länger als in **24**. In Bezug auf den Ru–NO- ($1.7431(17), 1.728(3)$ Å) und N–O-Abstand ($1.138(2), 1.149(4)$ Å) sind **24** und **25** eindeutig mit der Elektronendichte am Metallzentrum korreliert, die durch die Substitution von Cl^- gegen Br^- zunimmt. Mehr Elektronendichte ermöglicht eine stärkere $d_{yz,xz} \rightarrow \pi^*(\text{NO})$ -Rückbindung, wodurch die Ru–NO-Bindung kürzer und der N–O-Abstand länger wird. Die Umsetzung von $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_5]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) mit *N*-(2-Hydroxyethyl)-iminodiessigsäure ergibt stets Komplexe, in denen heida facial und mit einer Carboxylatgruppe in axialer Position an das $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragment koordiniert. Wie auch in den Komplexen mit anderen Iminodiessigsäure-Derivaten besitzen die funktionellen Gruppen des Chelators kaum π -Akzeptoreigenschaften. Da die COO^- -Funktionen im Gegensatz zu NR_3 als π -Donoren fungieren können, stärkt die *trans*-NO-Koordination von COO^- direkt die $d_{yz,xz} \rightarrow \pi^*(\text{NO})$ -Rückbindung und stabilisiert damit die Ru–NO-Bindung. NR_3 ist allerdings ein besserer σ -Donor als COO^- . Der direkte Elektroneneintrag von *trans*-NO- π -Donoren in die $d_{yz,xz}$ -Metallorbitale scheint also einen stärkeren Beitrag zur Stabilität der Ru–NO-Bindung zu liefern, als der Elektroneneintrag von *trans*-NO- σ -Donoren in das d_{z^2} -Orbital.

Die Verbindungen $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{bzida})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**27**), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{bzida})] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**28**) und $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{bzida})]$ (**29**), die den dreizähnigen bzida-Liganden enthalten, fallen mit Ausnahme des Iodidokomplexes **29** kristallin an. In **27** und **28** bewirkt der *trans*-Einfluss des Nitrosylliganden, dass Ru– O_{ax} durchschnittlich 0.027 Å kürzer als Ru– O_{aq} ist. Da die Bromidoliganden stärkere π -Donoren als die Chloridoliganden sind und die funktionellen Gruppen des Chelators keine signifikanten π -Akzeptoreigenschaften besitzen, treten in **28** längere Ru– O_{ax} -, Ru– O_{aq} - und Ru– N_{aq} -Bindungen auf als in **27** (Ru– O_{ax} : $2.009(4) < 2.017(4)$ Å, Ru– O_{aq} : $2.027(4) < 2.053(4)$ Å, Ru– N_{aq} : $2.108(4) < 2.120(5)$ Å). Die Zunahme des Halogenid- π -Donorcharakters bei der Substitution von Cl^- gegen Br^- geht interessanterweise nicht mit einer Verkürzung des Ru–NO-Abstands ($1.734(5), 1.760(6)$ Å) oder einer Verlängerung der N–O-Bindung ($1.146(7), 1.081(8)$ Å) einher. Tatsächlich ist der Gang der Bindungslängen genau gegenläufig. Möglicherweise spielt dabei die Orientierung der Benzylgruppe eine Rolle, die in **27** *syn*- und in **28** *anti*-ständig in Bezug auf NO angeordnet ist. Die Umsetzung der Eduktkomplexe $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_5]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) mit *N*-Benzyliminodiessigsäure ergibt ausnahmslos Verbindungen mit facial koordinierten bzida-Liganden. In *trans*-Stellung zu NO liegt stets eine COO^- -Funktion.

In den $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2(\text{tda})]$ -Komplexen **30–32** ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), die den dreizähnigen tda-Liganden enthalten, hat der *trans*-Einfluss des Nitrosylliganden Ru– O_{ax} -Abstände zur Folge, die im Durchschnitt

3 Diskussion

0.034 Å kürzer als die Ru–O_{äq}-Abstände sind. Die π -Donorstärke der äquatorialen Halogenidoliganden steigt in der Reihe Cl[−] < Br[−] < I[−] an. Dementsprechend nehmen auch die Ru–O_{ax}-, Ru–O_{äq}- und Ru–S_{äq}-Bindungslängen von **30** über **31** nach **32** zu (Ru–O_{ax}: 2.01 < 2.0167(15) < 2.04 Å, Ru–O_{äq}: 2.03 < 2.0508(16) < 2.09 Å, Ru–S_{äq}: 2.32 < 2.3407(6) < 2.36 Å). Die äquatorial koordinierende SR₂-Funktion besitzt zwar stärkere π -Akzeptoreigenschaften als die beiden Carboxylatgruppen, ist aber zugleich ein relativ guter π -Donor, der von der Stärke her zwischen Cl[−] und Br[−] einzuordnen ist. Deshalb übt SR₂ einen deutlichen *trans*-Einfluss auf X_{2äq} aus, was verglichen mit dem Ru–X_{1äq}-Abstand (2.38/2.5054(3)/2.67 Å) zumindest zu einer Verlängerung der Ru–Br_{2äq}- (2.5162(3) Å) und Ru–I_{2äq}-Bindung (2.68 Å) führt. Der mittlere Ru–Cl_{2äq}-Abstand ist mit 2.38 Å genauso groß wie Ru–Cl_{1äq}. In der äquatorialen Ebene findet man die Ligandenpaare S_{äq}↔X_{2äq} und O_{äq}↔X_{1äq} in *trans*-Stellung zueinander. Die Carboxylatgruppe (O_{äq}) ist ein besserer σ - und schlechterer π -Donor als SR₂ (S_{äq}) und tritt im Gegensatz zu S_{äq} kaum in Konkurrenz mit den Halogenid- π -Donoren. In der Konstellation S_{äq}↔X_{2äq} konkurrieren jedoch S_{äq} und die Halogenidoliganden um die gleichen Metall-d-Elektronen, so dass letztlich beide Bindungen zum Metall geschwächt werden. Die Ru–NO-Abstände (1.74 > 1.735(2) > 1.73 Å) nehmen von **30** über **31** nach **32** ab, da die d_{y_z,x_z}→π*(NO)-Rückbindung stärker wird. Der Verlauf der N–O-Abstände (1.14 < 1.144(3) > 1.12 Å) ist weniger konsistent. Setzt man K₂[Ru(NO)X₅] mit 2,2'-Thiodiessigsäure um, so bilden sich stets Produkte mit facial koordiniertem tda, in denen eine Carboxylatgruppe *trans* und die andere Carboxylat- sowie die Thiofunktion *cis* zu NO angeordnet sind. Grund für die *cis*-Koordination von SR₂ sind vermutlich die im Vergleich zu COO[−] starken π -Akzeptoreigenschaften von SR₂. Da COO[−] ein schlechterer π -Donor als SR₂ ist, scheint die π -Akzeptorstärke der Chelatfunktionen das – neben sterischen Gründen – primäre Auswahlkriterium bei der Besetzung der Oktaederpositionen zu sein.

3.2.1.4 Kationische {RuNO}⁶-Komplexe mit Tris(1-pyrazolyl)methan, Bis(2-pyridylmethyl)amin und 1,4,7-Trithiacyclonanon (33–39)

In den kationischen Komplexen **33–39** treten wie in den anionischen Verbindungen **18–32** in *trans*- und *cis*-Stellung zu NO gleiche Ligandfunktionen auf (L_{ax} = L_{äq} = N_{tpm}, Cl[−], Br[−], S_{ttcn}). Dadurch ist es möglich, in den kristallin erhaltenen Verbindungen die Stärke des *trans*-Einflusses von NO abzuschätzen.

Während die vorangegangenen Verbindungen neutrale oder anionische Komplexeinheiten besitzen, enthalten [Ru(NO)Cl₂(tpm)]PF₆ (**33**), [Ru(NO)Cl₂(tpm)]BF₄ · Aceton (**34**) und [Ru(NO)Br₂(tpm)]PF₆ (**35**) die lewissäuren Komplexkationen [Ru(NO)X₂(tpm)]⁺ (X = Cl, Br). Der tpm-Ligand koordiniert facial an die {RuNO}⁶-Fragmente. Vergleicht man in der kristallinen Verbindung **34** die beiden Ru–N_{äq}-Abstände (Ru–N5_{äq}: 2.082(3), Ru–N7_{äq}: 2.068(3) Å) mit der Ru–N_{ax}-Bindungslänge (2.065(3) Å), so sieht man, dass der *trans*-Einfluss des Nitrosylliganden relativ gering ausfällt. Ru–N_{ax} ist gegenüber Ru–N7_{äq} kaum nennenswert verkürzt und Ru–N5_{äq} ist nur 0.017 Å länger als Ru–N_{ax}. In Hinblick auf die erhöhte Lewisacidität des Metallzentrums in [Ru(NO)Cl₂(tpm)]⁺ überrascht dieser Befund zunächst. Berücksichtigt man jedoch den π -Akzeptorcharakter der aromatischen Pyrazolringe, dann wird klar, dass N_{ax} und der Nitrosylligand um die Elektronen des gleichen Metall-d-Orbitals konkurrieren und so gegenseitig ihre Bindung zu Ruthenium schwächen. Das hat zur Folge, dass der Ru–NO-Abstand in **34**

3 Diskussion

mit 1.746(3) Å zu einem der längsten von allen in dieser Arbeit synthetisierten $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexen zählt.

Die $\{\text{RuNO}\}^6$ -Verbindungen $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{bpma})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**36**) und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{bpma})]\text{Br}$ (**37**) enthalten die lewissauren Komplexkationen $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2(\text{bpma})]^+$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), in denen der dreizähnige bpma-Ligand meridional an das Metallzentrum koordiniert. Die kristallstrukturanalytische Untersuchung von **36** zeigt, dass der Ru– Cl_{ax} -Abstand (2.35 Å) gegenüber Ru– $\text{Cl}_{\text{äq}}$ (2.38 Å) durch den *trans*-Einfluss des Nitrosylliganden deutlich verkürzt ist. Die beiden Pyridinringe des bpma-Liganden koordinieren aufgrund ihres π -Akzeptorcharakters ungern in *trans*-Stellung zu NO, da dies eine Destabilisierung der Ru–NO-Bindung bedeutet. Die aliphatische Iminofunktion ist ein reiner σ -Donor ohne π -Potential, während Cl^- sowohl σ - als auch π -Donoreigenschaften besitzt. Unterstützt durch die Lewisacidität des Komplexes ergibt sich so eine *trans*-NO- Cl^- -Koordination.

Die Komplexe $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{ttcn})][\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ (**38**) und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{ttcn})]\text{Br}$ (**39**) enthalten die lewissauren Kationen $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2(\text{ttcn})]^+$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), in denen der ttcn-Neutralligand facial an das $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragment bindet. Da aufgrund der Struktur des Liganden keine meridionale Konfiguration möglich ist, liegt bei dreizähniger Koordination zwangsläufig eine Thiofunktion in *trans*-Stellung zu NO. Die Kristallstruktur von **38** zeigt, dass daraus eine starke π -Akzeptorkonkurrenz zwischen NO und S_{ax} resultiert. Die Ru– S_{ax} -Bindung (2.38 Å) erfährt gegenüber Ru– $\text{S}_{\text{äq}}$ (2.35 Å) eine deutliche Streckung. S_{ax} ist ein besserer π -Akzeptor als N_{ax} in **34** und tritt noch stärker in Konkurrenz mit NO, wodurch sowohl die Ru–NO- als auch die Ru– S_{ax} -Bindung destabilisiert werden. Da in keiner der synthetisierten $\{\text{RuNO}\}^6$ -Verbindungen **1–42** stärkere π -Akzeptoren als S_{ax} in *trans*-Stellung zu NO auftreten, besitzt $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{ttcn})]^+$ sowohl die längste Ru–NO- (1.82 Å) als auch die kürzeste N–O-Bindung (1.02 Å).

3.2.1.5 Zweifach anionische und neutrale $\{\text{RuNO}\}^6$ – $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe mit Pyrazol-3,5-dicarbonsäure (**40–42**)

Von den zweikernigen $\{\text{RuNO}\}^6$ – $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexen $\text{K}_2[\{\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}\}_2(\mu\text{-pzdc})_2]$ (**40**), $\text{K}_2[\{\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}\}_2(\mu\text{-pzdc})_2]$ (**41**) und $[\{\text{Ru}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-pzdc})_2] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (**42**) wird nur **42** kristallin erhalten. In allen drei Verbindungen koordinieren zwei vierzählige pzdc-Liganden verbrückend an zwei Rutheniumzentren. Da die vier Brückenatome ($\text{N}_{\text{arom},\text{äq}}$) als Teil aromatischer Pyrazolringe π -Akzeptorcharakter besitzen, besetzen sie bevorzugt *cis*-NO-Positionen. Daraus ergeben sich Anordnungen, in denen alle pzdc-Chelatfunktionen äquatorial koordiniert sind. In *trans*-Stellung zu NO befinden sich Cl^- - (**40**), Br^- - (**41**) oder H_2O -Liganden (**42**).

Insgesamt bleibt festzuhalten, dass die Konfiguration der $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe **1–42** entscheidend von den π -Akzeptor- und π -Donoreigenschaften der Ligandfunktionen diktiert wird, während σ -Wechselwirkungen nur eine untergeordnete Rolle zu spielen scheinen. Bei der Besetzung der *trans*-NO-Position, aus der sich in der Regel auch der Rest der Konfiguration ableitet, ist eine geringe π -Akzeptorstärke des *trans*-NO-Liganden wichtiger als eine große π -Donorstärke.

3.2.2 Strukturelle und IR-spektroskopische Merkmale zwei- und dreikerniger $\{\text{RuNO}\}^7$ -Komplexe

Von allen in dieser Arbeit dargestellten Nitrosylruthenium-Zweikernkomplexen enthalten nur $K_2[\{\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}\}_2(\mu\text{-pzdc})_2]$ (**40**), $K_2[\{\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}\}_2(\mu\text{-pzdc})_2]$ (**41**) und $[\{\text{Ru}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-pzdc})_2] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (**42**) $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragmente mit terminaler Nitrosylgruppe. Dabei sind zwei $\{\text{RuNO}\}^6$ -Einheiten über zwei pzdc-Liganden miteinander verbunden ($\{\text{RuNO}\}^6-\{\text{RuNO}\}^6$). Die anderen Zweikernverbindungen $K_2[\{\text{RuCl(ida)}\}_2(\mu\text{-NO})_2] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**43**), $K_2[\{\text{RuBr(ida)}\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ (**44**), $K_2[\{\text{RuCl(tda)}\}_2(\mu\text{-NO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**45**), $K_2[\{\text{RuBr(tda)}\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ (**46**), $[\{\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{(tda)}\}_2(\mu\text{-NO})_2] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**47**), $K_2[\{\text{RuCl}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 4 \text{ DMF}$ (**48**), $K_2[\{\text{RuBr}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2]$ (**49**), $[\{\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (**50**), $K_2[\{\text{RuCl}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-chelH})_2] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (**51**), $K_2[\{\text{RuBr}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-chelH})_2] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (**52**) und $[\{\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-sq})_2] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (**53**) enthalten Ru($\mu\text{-NO}$)₂Ru-Strukturmotive, in denen zwei $\{\text{RuNO}\}^7$ -Fragmente über eine Ru–Ru-Einfachbindung und die beiden μ -Nitrosylliganden verknüpft sind ($\{\text{RuNO}\}^7-\{\text{RuNO}\}^7$). Betrachtet man die Nitrosylgruppen als NO⁻-Liganden (spektroskopische Oxidationsstufe), dann besitzen alle Ru($\mu\text{-NO}$)₂Ru-Rutheniumatome die Oxidationsstufe +3.

In der Struktur des Dreikernkomplexes $K_2[\text{Ru}_3(\text{H}_2\text{O})(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NO})(\mu\text{-pydc})_4] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (**54**) sind zwei Rutheniumzentren mit Ru1–Ru2-Einfachbindung über eine Nitrosylgruppe, zwei pydc- und einen Nitrido-Liganden verbrückt. Dieses Ru1($\mu\text{-NO}$)($\mu\text{-pydc}$)₂($\mu_3\text{-N}$)Ru2-Fragment ist über die μ_3 -Nitridogruppe und zwei weitere pydc-Liganden an ein drittes Rutheniumatom (Ru3) gebunden. Die Pyridin-2,6-dicarbonsäure (pydcH₂) koordiniert als zweifach deprotonierter, dreizähniger Ligand (pydc) an die Zentralmetalle, indem sie mit der Stickstoff- und einer Carboxylatfunktion an ein Rutheniumatom und mit der verbleibenden Carboxylatgruppe an ein anderes Rutheniumatom bindet und so Ru(N–C–C–O)Ru-Strukturmotive bildet. Betrachtet man die Nitrosylgruppe als NO⁻- und die Nitridogruppe als N³⁻-Liganden (spektroskopische Oxidationsstufen), dann liegen unter Berücksichtigung des Elektroneutralitätsprinzips und der 18-Valenzelektronen-Regel die Rutheniumatome des Ru1($\mu\text{-NO}$)($\mu\text{-pydc}$)₂($\mu_3\text{-N}$)Ru2-Fragments in der Oxidationsstufe +3 vor. Ru3 geht keine Ru–Ru-Einfachbindung mit Ru1 oder Ru2 ein und nimmt die Oxidationsstufe +4 an. Die 18-Valenzelektronen-Regel ist erfüllt, da die letzte verbleibende Koordinationsstelle an Ru3 durch einen H₂O-Liganden abgesättigt ist und der Nitridoligand eine Doppelbindung zu Ru3 ausbildet.

Die Literaturrecherche (Scifinder Scolar, Version 2006; CSD, Version 5.29, November 2007) ergibt, dass bislang nur fünf Komplexe mit Ru($\mu\text{-NO}$)₂Ru-Motiv (siehe Kapitel 2.2, Seite 121) und sieben Komplexe mit Ru($\mu\text{-NO}$)Ru-Motiv (siehe Kapitel 2.3, Seite 165) strukturell aufgeklärt sind. Bezogen auf die Ru($\mu\text{-NO}$)₂Ru- und Ru($\mu\text{-NO}$)Ru-Muster treten in den Komplexen $[\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ ^[60] (**L1**), $[\{\text{RuCl}(\text{Cp}^*)\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ ^[61] (**L2**), $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P}'\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$ ^[65] (**L6**), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3(\mu\text{-NO})(\mu\text{-H})]$ ^[66] (**L7**) und $[\text{PPN}][\text{Ru}_5(\text{CO})_{13}(\mu_4\text{-PN}^i\text{Pr}_2)(\mu\text{-NO})]$ ^[69] (**L10**) Ru–Ru-Einfachbindungen auf. In $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2(\mu\text{-NO})_2](\text{ClO}_4)_2$ ^[63] (**L4**), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-NO})_2]$ ^[64] (**L5**), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C}_2^t\text{Bu})(\mu\text{-NO})]$ ^[67] (**L8**), $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-N})(\mu\text{-NO})]$ ^[68] (**L9**), $[\text{Ru}_5(\text{CO})_{13}\text{PPh}_3(\mu_5\text{-C})(\mu\text{-NO})(\mu\text{-NO}_2)]$ ^[70] (**L11**) und $[\text{Ru}_5(\text{NO})(\text{CO})_{11}(\text{C}_3\text{H}_5)(\mu_5\text{-C})(\mu\text{-NO})(\mu\text{-NO}_2)]$ ^[70] (**L12**) ist keine Ru–Ru-Bindung vorhanden. $[\{\text{Ru}(\text{Cp}^*)\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ ^[62] (**L3**) stellt die einzige bekannte μ -Nitrosylruthenium-Verbindung mit Ru=Ru-Doppelbindung dar.

3 Diskussion

Tabelle 3.2: Charakteristische strukturelle und IR-spektroskopische Merkmale der zwei- und dreikernigen $\{\text{RuNO}\}^7$ -Verbindungen **43–54** im Vergleich mit bislang strukturell aufgeklärten $\text{Ru}(\mu\text{-NO})_2\text{Ru}$ - (**L1–L5**) und $\text{Ru}(\mu\text{-NO})\text{Ru}$ -Komplexen (**L6–L12**) (Strukturangaben: * = kristallin erhaltene Verbindung, Bindungen/ \AA , Winkel/ $^\circ$; $\nu(\text{NO})$ -Streckschwingung: $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$, w = weak, m = medium, s = strong, vs = very strong). Nummernschlüssel: $\text{K}_2[\{\text{RuCl(ida)}\}_2(\mu\text{-NO})_2] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**43***), $\text{K}_2[\{\text{RuBr(ida)}\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ (**44**), $\text{K}_2[\{\text{RuCl(tda)}\}_2(\mu\text{-NO})_2] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**45***), $\text{K}_2[\{\text{RuBr(tda)}\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ (**46**), $[\{\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\}_2(\text{tda})\}_{2(\mu\text{-NO})_2}] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**47***), $\text{K}_2[\{\text{RuCl}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 4 \text{ DMF}$ (**48***), $\text{K}_2[\{\text{RuBr}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2]$ (**49**), $[\{\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (**50***), $\text{K}_2[\{\text{RuCl}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-chelH})_2] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (**51***), $\text{K}_2[\{\text{RuBr}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-chelH})_2] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (**52***), $[\{\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-sq})_2] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (**53***), $\text{K}_2[\text{Ru}_3(\text{H}_2\text{O})(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NO})(\mu\text{-pydc})_4] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (**54***); $[\{\text{Ru(acac)}_2\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ [^[60]] (**L1**), $[\{\text{RuCl(Cp)}^*\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ [^[61]] (**L2**), $[\{\text{Ru}(\text{Cp}^*)\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ [^[62]] (**L3**), $[\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2(\mu\text{-NO})_2](\text{ClO}_4)_2$ [^[63]] (**L4**), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_{10}(\mu\text{-NO})_2]$ [^[64]] (**L5**), $[\text{Ru}_2(\text{CO})_4(\mu\text{-NO})(\mu\text{-P'}\text{Bu}_2)(\mu\text{-dppm})]$ [^[65]] (**L6**), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_7\{\text{P}(\text{OMe})_3\}_3(\mu\text{-NO})(\mu\text{-H})]$ [^[66]] (**L7**), $[\text{Ru}_3(\text{CO})_9(\mu_3\text{-C}_2'\text{Bu})(\mu\text{-NO})]$ [^[67]] (**L8**), $[\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}(\mu_4\text{-N})(\mu\text{-NO})]$ [^[68]] (**L9**), $[\text{PPN}][\text{Ru}_5(\text{CO})_{13}(\mu_4\text{-PN}^i\text{Pr}_2)(\mu\text{-NO})]$ [^[69]] (**L10**), $[\text{Ru}_5(\text{CO})_{13}\text{PPh}_3(\mu_5\text{-C})(\mu\text{-NO})(\mu\text{-NO}_2)]$ [^[70]] (**L11**), $[\text{Ru}_5(\text{NO})(\text{CO})_{11}(\text{C}_3\text{H}_5)(\mu_5\text{-C})(\mu\text{-NO})(\mu\text{-NO}_2)]$ [^[70]] (**L12**).

	Ru–NO	N–O	Ru–Ru	Ru–N–O	Ru–NO–Ru	$\nu(\text{NO})$
43*	1.93	1.193(4)	2.6210(5)	137.2	85.63(12)	1559 (vs) ^a
44	—	—	—	—	—	1561 (vs) ^a
45*	1.93	1.194(6)	2.6454(5)	136.7	86.59(16)	1568 (vs) ^a
46	—	—	—	—	—	1558 (vs) ^a
47*	1.94	1.180(4)	2.6239(3)	137.1	85.39(12)	1568 (vs) ^a
48*	1.93	1.187(4)	2.5866(3)	137.8	84.32(11)	1573 (vs) ^a
49	—	—	—	—	—	1574 (vs) ^a
50*	1.92	1.18	2.5655(3)	137.9	84.1	1585 (vs) ^a
51*	1.92	1.190(7)	2.5650(5)	138.1	83.8(2)	1567 (vs) ^a
52*	1.93	1.179(5)	2.5662(4)	138.3	83.41(13)	1569 (vs) ^a
53*	1.92	1.189(4)	2.6150(4)	137.0	86.10(10)	1470 (vs) ^a
54*	1.90	1.20	2.5560(3)	137.3	84.64(9)	1581 (vs) ^a
L1 [^[60]]	1.92	1.17	2.6143(9)	137.0	85.9	1575 ^b
L2 [^[61]]	1.95	1.21(1)	2.684(2)	136.4	87.1(9)	1530 (vs) ^c
L3 [^[62]]	1.92	1.23	2.538(7)	138.6	82.7	1455 (vs) ^c
L4 [^[63]]	1.96	1.24	3.08	128.1	103.9	1363 ^b
L5 [^[64]]	2.03	1.22	3.150(1)	129.0	101.9	1517 (m)/1500 (s) ^c
L6 [^[65]]	2.00	1.214(3)	2.7552(8)	135.6	86.97(9)	1648 (vs) ^c
L7 [^[66]]	1.98	1.230(9)	2.816(2)	134.7	90.6(3)	1460 ^c
L8 [^[67]]	2.01	1.225(4)	3.240(1)	126.4	107.2(1)	1507 ^d
L9 [^[68]]	2.03	1.22	3.25	126.7	106.5	1523 (w) ^e
L10 [^[69]]	2.00	1.19(2)	2.7077(4)	137.4	85.17(8)	1543 (w) ^d
L11 [^[70]]	2.07	1.204(3)	3.2407(5)	127.0	105.7(1)	—
L12 [^[70]]	2.02	1.225(10)	3.2223(10)	127.2	105.7(3)	—

^a in Substanz, RT; ^b keine genauen Angaben zum Aufnahmemodus; ^c in KBr, RT; ^d in CH_2Cl_2 , RT; ^e in Hexan, RT.

3 Diskussion

In Tabelle 3.2 sind die in dieser Arbeit synthetisierten $\{\text{RuNO}\}^7\text{--}\{\text{RuNO}\}^7$ -Verbindungen **43–53** und der Dreikerner $\text{K}_2[\text{Ru}_3(\text{H}_2\text{O})(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NO})(\mu\text{-pydc})_4] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (**54**) zusammen mit den literaturbekannten und strukturell aufgeklärten fünf $\text{Ru}(\mu\text{-NO})_2\text{Ru}$ - (**L1–L5**) und sieben $\text{Ru}(\mu\text{-NO})\text{Ru}$ -Komplexen (**L6–L12**) aufgeführt. Angegeben sind die charakteristischen Bindungslängen und -winkel der $\text{Ru}(\mu\text{-NO})_2\text{Ru}$ - und $\text{Ru}(\mu\text{-NO})\text{Ru}$ -Motive sowie die $\nu(\text{NO})$ -Schwingungswellenzahlen.

In den $\{\text{RuNO}\}^7$ -Verbindungen **43–54** treten annähernd planare $\text{Ru}(\mu\text{-NO})_2\text{Ru}$ - (**43–53**) und $\text{Ru}_2(\mu\text{-NO})(\mu_3\text{-N})\text{Ru}$ -Struktureinheiten (**54**) auf. Berücksichtigt man die Ru–Ru-Bindungen nicht, dann sind alle Metallzentren verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die Ru–NO-Bindungen der $\{\text{RuNO}\}^7$ -Komplexe **43–54** (1.90–1.94 Å) sind deutlich länger als die der $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe **1–42** (1.685(7)–1.82 Å), aber kürzer als normale Ru–N-Einfachbindungen (z. B. $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2(\text{L-his})]$: $\text{Ru}-\text{N}_{\text{aliph.}}$ 2.076(2)–2.119(4), $\text{Ru}-\text{N}_{\text{arom.}}$ 2.065(2)–2.100(3) Å; $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2(\text{rac-dap})]$: $\text{Ru}-\text{N}_{\text{aliph.}}$ 2.086(3)–2.114(6) Å; $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2(\text{L-met})]$: $\text{Ru}-\text{N}_{\text{aliph.}}$ 2.079(4)–2.103(4) Å; $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2(\text{mida/heida/bzida})]^-$: $\text{Ru}-\text{N}_{\text{aliph.}}$ 2.0944(14)–2.143(2) Å). Neben den Ru–NO-Abständen sind auch die N–O-Bindungen (1.179(5)–1.20 Å) der μ -Nitrosylrutheniumverbindungen **43–54** länger als die der $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe **1–42** (1.02–1.171(9) Å).

Die kürzeste Ru–Ru-Bindung aller bekannten μ -Nitrosylruthenium-Komplexe tritt in der $\{\text{RuNO}\}^8\text{--}\{\text{RuNO}\}^8$ -Verbindung $[\{\text{Ru}(\text{Cp}^*)\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ ^[62] (**L3**) auf (2.538(7) Å). Dort postulieren die Autoren in Einklang mit der 18-Valenzelektronen-Regel das Vorliegen einer Ru=Ru-Doppelbindung zwischen den beiden $\{\text{RuNO}\}^8$ -Fragmenten. Betrachtet man die Nitrosylliganden als NO^- -Anionen (spektroskopische Oxidationsstufe), dann lässt sich den Rutheniumzentren die Oxidationsstufe +2 zuordnen. Die nächstgrößeren Ru–Ru-Abstände findet man bereits in den $\{\text{RuNO}\}^7$ -Komplexen **43–54** (2.5560(3)–2.6454(5) Å), deren $\text{Ru}(\mu\text{-NO})_2\text{Ru}$ - und $\text{Ru}(\mu\text{-NO})\text{Ru}$ -Struktureinheiten Ruthenium in der Oxidationsstufe +3 enthalten. Ähnliche Ru–Ru-Bindungslängen treten auch in den $\{\text{RuNO}\}^7\text{--}\{\text{RuNO}\}^7$ -Komplexen $[\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ ^[60] (**L1**) (2.6143(9) Å) und $[\{\text{RuCl}(\text{Cp}^*)\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ ^[61] (**L2**) (2.684(2) Å) auf. In beiden Verbindungen besitzen die Metallzentren die Oxidationsstufe +3. Sowohl in **43–54** als auch in **L1** und **L2** liegen Ru–Ru-Einfachbindungen vor. Abgesehen von **L1** und **L2** treten in allen literaturbekannten Komplexen aus Tabelle 3.2 innerhalb der $\text{Ru}(\mu\text{-NO})_2\text{Ru}$ - und $\text{Ru}(\mu\text{-NO})\text{Ru}$ -Struktur motive Ruthenium-Oxidationsstufen von +2 oder kleiner auf.

Anders als in den $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexen **1–42** ist in **43–54** und **L1–L12** keine eindeutige Korrelation zwischen N–O-Bindungslänge und Ru–NO-Abstand erkennbar. Auch zwischen den Strukturparametern N–O und Ru–Ru, N–O und Ru–N–O sowie N–O und Ru–NO–Ru existiert keine klare systematische Beziehung. Miteinander korreliert sind dagegen die Ru–NO-Bindungslängen und Ru–Ru/Ru–N–O/Ru–NO–Ru, die Ru–Ru-Abstände und Ru–N–O/Ru–NO–Ru sowie die Ru–N–O- und Ru–NO–Ru-Winkel (Abbildung 3.3).

Weiterhin fällt auf, dass die $\nu(\text{NO})$ -Schwingungen in **43–54** und **L1–L12** bei deutlich geringerer Energie (1363–1648 cm^{−1}) angeregt werden als in den $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexen **1–42** (1831–1916 cm^{−1}). Dies steht in Einklang mit den N–O-Bindungsabständen, die in **43–54** und **L1–L12** mit Werten zwischen 1.17 und 1.24 Å größer sind als in **1–42** (1.02–1.17 Å). Innerhalb der Gruppe von μ -Nitrosylruthenium-Verbindungen existiert ein umgekehrter Zusammenhang zwischen $\nu(\text{NO})$ -Schwingungswellenzahlen und N–O-Bindungslängen: Wenn der N–O-Abstand wächst, nimmt $\nu(\text{NO})$ ab (Abbildung 3.4). Korrela-

3 Diskussion

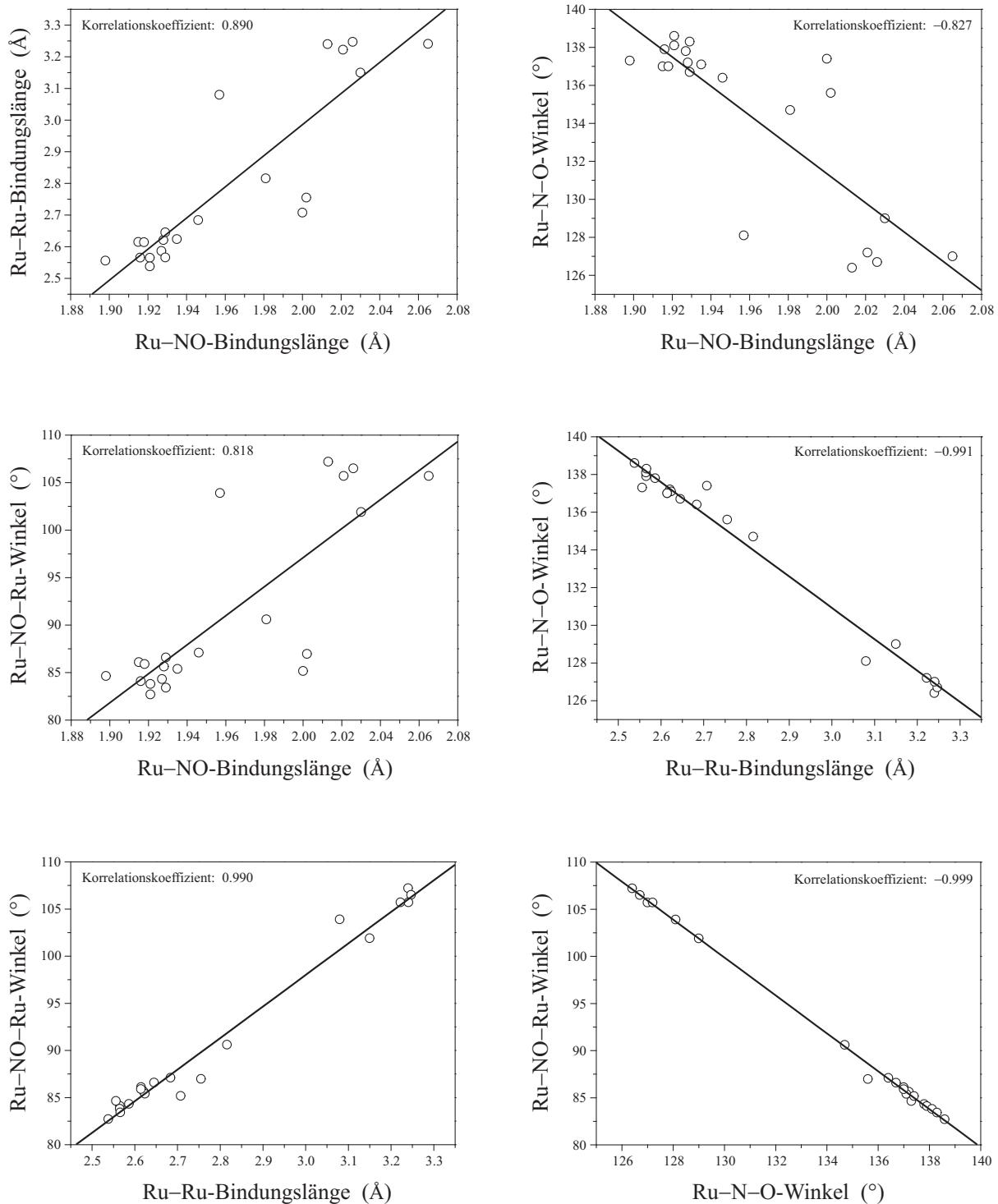


Abbildung 3.3: Korrelationen von Strukturparametern in den μ -Nitrosylruthenium-Komplexen **43–54** und **L1–L12**.

3 Diskussion

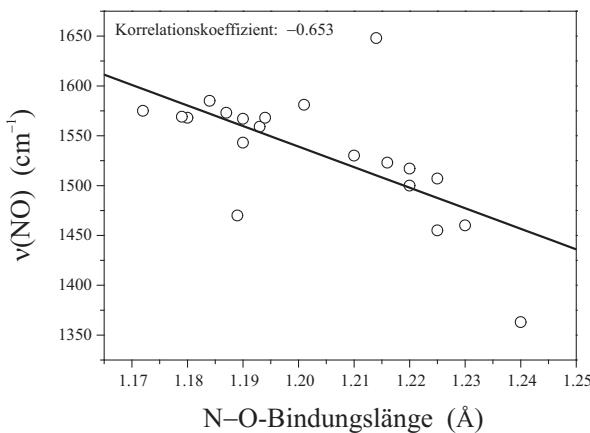


Abbildung 3.4: Korrelation zwischen N–O-Bindungslängen (Å) und $\nu(\text{NO})$ -Wellenzahlen (cm⁻¹) der μ -Nitrosylruthenium-Komplexe **43–54** und **L1–L12**.

tionen zwischen $\nu(\text{NO})$ und anderen Strukturparametern der $\text{Ru}(\mu\text{-NO})_2\text{Ru}$ - und $\text{Ru}(\mu\text{-NO})\text{Ru}$ -Motive (Ru–NO, Ru–Ru, Ru–N–O, Ru–NO–Ru) sind nicht erkennbar.

3.2.3 NMR-Spektroskopie von Nitrosylruthenium-Komplexen

Der *coordination induced shift* (CIS) der Nitrosylruthenium-Komplexe **1–54** wird aus den $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-chemischen Verschiebungen von Komplex und freiem Ligand gemäß $\delta_{\text{Komplex}} - \delta_{\text{freier Ligand}}$ ($\Delta\delta$) berechnet. In Tabelle 3.3 ist der CIS-Bereich angegeben, den die Kohlenstoffatome der einzelnen Verbindungen aufspannen. Die Koordination der N,O,S-Chelatoren an das Rutheniumzentrum muss keineswegs immer mit einer Tieffeldverschiebung der Ligand-Kohlenstoffatome gegenüber den Signalen des freien Liganden verbunden sein. Kohlenstoffatome, die einem koordinierenden Donoratom direkt benachbart sind, erfahren zwar in der Regel eine Tieffeldverschiebung, aber C-Atome, die zwei oder mehr Bindungen von der nächsten koordinierenden Funktion entfernt sind, werden im Komplex oft besser abgeschirmt als im freien Zustand.

Die Neutralverbindungen $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{L-his})]$ (**1**), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{L-his})]$ (**2**), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{L-his})]$ (**3**), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{rac-dap})]$ (**4**), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{rac-dap})]$ (**5**), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{rac-dapH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**6**), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{rac-dap})]$ (**7**), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{L-met})]$ ^[84] (**L**), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{L-met})]$ (**8**) und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{L-met})]$ (**9**) lösen sich gut und ohne Anzeichen von Solvolyse in d_6 -DMSO. In den C_1 -symmetrischen Verbindungen treten keine chemisch äquivalenten Kohlenstoffatome auf, so dass für **1–7** einfache und für **L, 8** und **9** doppelte Signalsätze (*anti/syn*-Diastereomere) erhalten werden.

Die Kojato-, Maltolato- und Ethylmaltolatokomplexe $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{koj})]$ (**10**), $\text{Cs}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{koj})]$ (**11**), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{koj})]$ (**12**), $\text{Cs}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_3(\text{koj})] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**13**), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{mal})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**14**), $\text{Cs}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{mal})]$ (**15**), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{emal})] \cdot 2 \text{ MeOH}$ (**16**) und $\text{Cs}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{emal})]$ (**17**) sowie die Tropolonatoverbindungen $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{trop})] \cdot \text{tropH}$ (**18**) und $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{trop})]$ (**19**) liegen als anionische Einheiten mit K^+ - oder Cs^+ -Gegenion vor und besitzen C_s -Symmetrie. Da die Spiegelebenen in der Ebene der Pyron- beziehungsweise Tropolonringe liegt, tritt keine chemische Äquivalenz von

3 Diskussion

Tabelle 3.3: CIS-Bereiche (ppm) und Symmetrie der Nitrosylruthenium-Komplexe **1–54** (* = kristallin erhaltene Verbindung). Nummernschlüssel: [Ru(NO)Cl₂(L-his)] (**1***), [Ru(NO)Br₂(L-his)] (**2***), [Ru(NO)I₂(L-his)] (**3***), [Ru(NO)Cl₂(rac-dap)] (**4***), [Ru(NO)Br₂(rac-dap)] (**5**), [Ru(NO)Br₃(rac-dapH)] · H₂O (**6***), [Ru(NO)I₂(rac-dap)] (**7***), [Ru(NO)Cl₂(L-met)]^[84] (**L**), [Ru(NO)Br₂(L-met)] (**8***), [Ru(NO)I₂(L-met)] (**9**), K[Ru(NO)Cl₃(koj)] (**10***), Cs[Ru(NO)Br₃(koj)] (**11**), K[Ru(NO)Br₃(koj)] (**12***), Cs[Ru(NO)I₃(koj)] · 0.5 H₂O (**13***), K[Ru(NO)Cl₃(mal)] · H₂O (**14***), Cs[Ru(NO)Br₃(mal)] (**15**), K[Ru(NO)Cl₃(emal)] · 2 MeOH (**16***), Cs[Ru(NO)Br₃(emal)] (**17**), K[Ru(NO)Cl₃(trop)] · tropH (**18***), K[Ru(NO)Br₃(trop)] (**19**), K[Ru(NO)Cl₂(ida)] (**20**), K[Ru(NO)Cl₂(mida)] · 0.5 H₂O (**21***), K[Ru(NO)Br₂(mida)] · 2 H₂O (**22***), K[Ru(NO)I₂(mida)] · 1.25 H₂O (**23***), K[Ru(NO)Cl₂(heida)] · H₂O (**24***), K[Ru(NO)Br₂(heida)] · 0.5 H₂O (**25***), K[Ru(NO)I₂(heida)] (**26**), K[Ru(NO)Cl₂(bzida)] · H₂O (**27***), K[Ru(NO)Br₂(bzida)] · 0.5 H₂O (**28***), K[Ru(NO)I₂(bzida)] (**29**), K[Ru(NO)Cl₂(tda)] · H₂O (**30***), K[Ru(NO)Br₂(tda)] · 2 H₂O (**31***), K[Ru(NO)I₂(tda)] · 1.25 H₂O (**32***), [Ru(NO)Cl₂(tpm)]PF₆ (**33**), [Ru(NO)Cl₂(tpm)]BF₄ · Aceton (**34***), [Ru(NO)Br₂(tpm)]PF₆ (**35**), [Ru(NO)Cl₂(bpma)]Cl · H₂O (**36***), [Ru(NO)Br₂(bpma)]Br (**37**), [Ru(NO)Cl₂(ttcn)][Ru(NO)Cl₄(H₂O)]_{0.5}Cl_{0.5} (**38***), [Ru(NO)Br₂(ttcn)]Br (**39**), K₂[{Ru(NO)Cl₂}₂(μ-pzdc)₂] (**40**), K₂[{Ru(NO)Br₂}₂(μ-pzdc)₂] (**41**), [{Ru(NO)(H₂O)}₂(μ-pzdc)₂] · 4 H₂O (**42***), K₂[{RuCl(ida)}₂(μ-NO)₂] · 2 H₂O (**43***), K₂[{RuBr(ida)}₂(μ-NO)₂] (**44**), K₂[{RuCl(tda)}₂(μ-NO)₂] · H₂O (**45***), K₂[{RuBr(tda)}₂(μ-NO)₂] (**46**), [{Ru(H₂O)(tda)}₂(μ-NO)₂] · 2 H₂O (**47***), K₂[{RuCl}₂(μ-NO)₂(μ-pydc)₂] · 4 DMF (**48***), K₂[{RuBr}₂(μ-NO)₂(μ-pydc)₂] (**49**), [{Ru(H₂O)}₂(μ-NO)₂(μ-pydc)₂] · 5 H₂O (**50***), K₂[{RuCl}₂(μ-NO)₂(μ-chelH)₂] · 6 H₂O (**51***), K₂[{RuBr}₂(μ-NO)₂(μ-chelH)₂] · 6 H₂O (**52***), [{Ru(H₂O)}₂(μ-NO)₂(μ-sq)₂] · 5 H₂O (**53***), K₂[Ru₃(H₂O)(μ₃-N)(μ-NO)(μ-pydc)₄] · 5 H₂O (**54***).

	Symmetrie	CIS-Bereich		Symmetrie	CIS-Bereich
1 *	<i>C</i> ₁	−0.72–4.97 ^a	28 *	<i>C</i> ₁	−7.15–12.25 ^a
2 *	<i>C</i> ₁	−0.84–5.67 ^a	29	<i>C</i> ₁	−6.70–13.08 ^a
3 *	<i>C</i> ₁	−1.13–6.62 ^a	30 *	<i>C</i> ₁	2.43–7.83 ^a
4 *	<i>C</i> ₁	4.93–14.37 ^a	31 *	<i>C</i> ₁	3.43–7.79 ^a
5	<i>C</i> ₁	5.23–14.46 ^a	32 *	<i>C</i> ₁	4.98–7.45 ^a
6 *	<i>C</i> ₁	3.43–8.07 ^a	33	<i>C</i> _s	−6.13–7.46 ^a
7 *	<i>C</i> ₁	5.53–14.12 ^a	34 *	<i>C</i> _s	—
L ^[84]	<i>C</i> ₁	−4.32–6.68 ^a	35	<i>C</i> _s	−6.15–7.71 ^a
8 *	<i>C</i> ₁	−4.47–7.27 ^a	36 *	<i>C</i> _s	1.67–5.60 ^c
9	<i>C</i> ₁	−4.98–8.15 ^a	37	<i>C</i> _s	2.24–5.40 ^c
10 *	<i>C</i> _s	−2.47–13.23 ^a	38 *	<i>C</i> _s	4.84–5.65 ^c
11	<i>C</i> _s	−2.47–14.18 ^a	39	<i>C</i> _s	5.55–6.73 ^c
12 *	<i>C</i> _s	—	40	<i>C</i> _{2h}	−6.01–6.15 ^a
13 *	<i>C</i> _s	−2.63–15.58 ^a	41	<i>C</i> _{2h}	−5.83–6.14 ^a
14 *	<i>C</i> _s	−2.64–13.41 ^a	42 *	<i>C</i> _{2h}	−5.12–6.36 ^a
15	<i>C</i> _s	−2.67–14.43 ^a	43 *	<i>C</i> _{2h}	8.21–8.92 ^a
16 *	<i>C</i> _s	−2.58–13.59 ^a	44	<i>C</i> _{2h}	8.29–8.72 ^a
17	<i>C</i> _s	−2.62–14.52 ^a	45 *	<i>C</i> _{2h}	3.35–5.97 ^a
18 *	<i>C</i> _s	1.14–11.70 ^a	46	<i>C</i> _{2h}	3.88–5.75 ^a
19	<i>C</i> _s	1.04–12.20 ^a	47 *	<i>C</i> _{2h}	—
20	<i>C</i> ₁	7.61–10.67 ^a	48 *	<i>C</i> _i	−1.24–12.78 ^c
21 *	<i>C</i> ₁	10.94–14.38 ^b	49	<i>C</i> _i	−1.25–12.97 ^c
22 *	<i>C</i> ₁	11.38–14.71 ^b	50 *	<i>C</i> ₂	0.88–11.59 ^c
23 *	<i>C</i> ₁	10.76–15.41 ^b	51 *	<i>C</i> _i	3.49–9.57 ^b
24 *	<i>C</i> ₁	−2.49–11.77 ^a	52 *	<i>C</i> _i	—
25 *	<i>C</i> ₁	−2.31–12.50 ^a	53 *	<i>D</i> _{2h}	3.94–5.87 ^a
26	<i>C</i> ₁	−1.96–13.66 ^a	54 *	<i>C</i> ₂	—
27 *	<i>C</i> ₁	−7.39–12.21 ^a			

^a d₆-DMSO; ^b D₂O; ^c d₇-DMF.

3 Diskussion

Kohlenstoffatomen auf. Von **12** kann aufgrund der geringen Ausbeute mit Ausnahme der Röntgenstrukturanalyse keine Analytik durchgeführt werden. Die Kojatokomplexe **10**, **11** und **13** sind gut in d₆-DMSO löslich und so solvolysebeständig, dass in den ¹³C{¹H}-NMR-Spektren stets nur ein Signalsatz zu sehen ist. Auch in Wasser wird zunächst nur eine Spezies beobachtet. Nach 1–3 Tagen Wartezeit sieht man jedoch deutliche Anzeichen von Hydrolyse. **14–19** lösen sich ebenfalls hervorragend in d₆-DMSO und zeigen im Rahmen der NMR-Spektroskopie keine Solvolyse.

{RuNO}⁶-Komplexe mit Iminodiessigsäure, Iminodiessigsäure-Derivaten und 2,2'-Thiodiessigsäure liegen in Form anionischer Koordinationseinheiten mit K⁺-Gegenion vor. Als C₁-symmetrische Verbindungen zeigen K[Ru(NO)Cl₂(ida)] (**20**), K[Ru(NO)Cl₂(mida)] · 0.5 H₂O (**21**), K[Ru(NO)Br₂(mida)] · 2 H₂O (**22**), K[Ru(NO)I₂(mida)] · 1.25 H₂O (**23**), K[Ru(NO)Cl₂(heida)] · H₂O (**24**), K[Ru(NO)Br₂(heida)] · 0.5 H₂O (**25**), K[Ru(NO)I₂(heida)] (**26**), K[Ru(NO)Cl₂(bzida)] · H₂O (**27**), K[Ru(NO)Br₂(bzida)] · 0.5 H₂O (**28**), K[Ru(NO)I₂(bzida)] (**29**), K[Ru(NO)Cl₂(tda)] · H₂O (**30**), K[Ru(NO)Br₂(tda)] · 2 H₂O (**31**) und K[Ru(NO)I₂(tda)] · 1.25 H₂O (**32**) im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum einen einfachen Signalsatz. **20** ist in d₆-DMSO über einen Zeitraum von mindestens 24 Stunden solvolysebeständig. Die erwarteten vier ¹³C{¹H}-NMR-Signale sind auf drei reduziert, da zwei Kohlenstoffsignale zufällig zusammenfallen. **21–23** zeigen selbst nach mehreren Tagen in D₂O noch keine Anzeichen von Hydrolyse. Die NMR-Spektren von **24–29** können in d₆-DMSO aufgenommen werden, ohne dass Solvolyse beobachtet wird. Löst man die tda-Komplexe **30–32** in D₂O, so setzt bereits nach einigen Stunden Hydrolyse ein. In d₆-DMSO tritt dagegen keine Solvolyse auf.

Nitrosylruthenium-Verbindungen, die die neutralen Chelatliganden Tris(1-pyrazolyl)methan, Bis(2-pyridylmethyl)amin und 1,4,7-Trithiacyclonanon enthalten, sind aus kationischen Koordinationseinheiten und unterschiedlichen Gegenionen (PF₆⁻, BF₄⁻, Cl⁻, Br⁻, [Ru(NO)Cl₄(H₂O)]⁻) zusammengesetzt. Die tpm-Komplexe [Ru(NO)Cl₂(tpm)]PF₆ (**33**), [Ru(NO)Cl₂(tpm)]BF₄ · Aceton (**34**) und [Ru(NO)Br₂(tpm)]PF₆ (**35**), die bpma-Verbindungen [Ru(NO)Cl₂(bpma)]Cl · H₂O (**36**) und [Ru(NO)Br₂(bpma)]Br (**37**) sowie die ttcn-Komplexe [Ru(NO)Cl₂(ttcn)][Ru(NO)Cl₄(H₂O)]_{0.5}Cl_{0.5} (**38**) und [Ru(NO)Br₂(ttcn)]Br (**39**) besitzen in Lösung C_s-Symmetrie. Die SpiegelEbene teilt die Komplexe mit ihren chelatisierenden Liganden symmetrisch in zwei Hälften, so dass chemisch äquivalente Kohlenstoffatome auftreten. Von **34** kann aufgrund der geringen Ausbeute mit Ausnahme der Röntgenstrukturanalyse keine Analytik durchgeführt werden. Die NMR-Spektren von **33** und **35** werden in d₆-DMSO aufgenommen, wobei **33** im Gegensatz zu **35** geringe Anzeichen von Solvolyse zeigt. Als NMR-Lösungsmittel zur Aufnahme der Spektren von **36** und **37** dient d₇-DMF. Verwendet man d₆-DMSO oder CD₃OD, so zeigen **36** und **37** bereits nach wenigen Stunden deutliche Solvolyseerscheinungen. In d₇-DMF ist die Chloridoverbindung hingegen mindestens 24 Stunden solvolysebeständig. Der Bromidokomplex zeigt nach der gleichen Zeit in geringem Maß Solvolyse. Die ttcn-Komplexe **38** und **39** lösen sich in d₇-DMF, ohne dass im NMR-Spektrum Solvolyse beobachtet wird.

Die {RuNO}⁶–{RuNO}⁶-Komplexe K₂[{Ru(NO)Cl}₂(μ-pzdc)₂] (**40**), K₂[{Ru(NO)Br}₂(μ-pzdc)₂] (**41**) und [{Ru(NO)(H₂O)}₂(μ-pzdc)₂] · 4 H₂O (**42**) sowie die {RuNO}⁷–{RuNO}⁷-Verbindungen K₂[{RuCl(ida)}₂(μ-NO)₂] · 2 H₂O (**43**), K₂[{RuBr(ida)}₂(μ-NO)₂] (**44**), K₂[{RuCl(tda)}₂(μ-NO)₂] · H₂O (**45**), K₂[{RuBr(tda)}₂(μ-NO)₂] (**46**) und [{Ru(H₂O)(tda)}₂(μ-NO)₂] · 2 H₂O (**47**) besitzen in Lösung C_{2h}-Symmetrie. Es treten eine Reihe von chemisch äquivalenten Kohlenstoffatomen auf. Die

3 Diskussion

NMR-Spektren von **40–47** sind in d₆-DMSO aufgenommen. Anzeichen von Solvolyse werden nicht beobachtet.

Die {RuNO}⁷–{RuNO}⁷-Komplexe K₂[{RuCl}₂(μ-NO)₂(μ-pydc)₂] · 4 DMF (**48**) und K₂[{RuBr}₂(μ-NO)₂(μ-pydc)₂] (**49**) sind C_i-symmetrisch, während die Aquaverbindung [{Ru(H₂O)}₂(μ-NO)₂(μ-pydc)₂] · 5 H₂O (**50**) C₂-symmetrisch ist. Alle drei pydc-Komplexe sind in d₇-DMF gut löslich. Der Aquakomplex ist mindestens drei Tage lang in Lösung beständig, während der Chloridokomplex bereits nach 12–18 Stunden geringe Solvolyseerscheinungen zeigt. Die Bromidoverbindung erweist sich als am unbeständigen und liegt schon nach wenigen Stunden in d₇-DMF nicht mehr als Hauptspezies vor. Verwendet man d₆-DMSO als NMR-Lösemittel für **49**, wird die Solvolyse so beschleunigt, dass nach einigen Stunden nur noch Solvolyseprodukt im ¹³C{¹H}-NMR-Spektrum zu sehen ist.

Die zweikernigen Verbindungen K₂[{RuCl}₂(μ-NO)₂(μ-chelH)₂] · 6 H₂O (**51**) und K₂[{RuBr}₂(μ-NO)₂(μ-chelH)₂] · 6 H₂O (**52**) besitzen C_i-Symmetrie. Zur Aufnahme des ¹³C{¹H}-NMR-Spektrums wird der Chloridokomplex in D₂O gelöst. Solvolyse wird nicht beobachtet. Von **52** kann aufgrund der Schwerlöslichkeit des Produkts in allen üblichen Lösemitteln kein NMR-Spektrum erhalten werden. Der D_{2h}-symmetrische Komplex [{Ru(H₂O)₂}₂(μ-NO)₂(μ-sq)₂] · 5 H₂O (**53**) ist gut in d₆-DMSO löslich und zeigt keine Anzeichen von Solvolyse. Die dreikernige Verbindung K₂[Ru₃(H₂O)(μ₃-N)(μ-NO)(μ-pydc)₄] · 5 H₂O (**54**) fällt in so geringer Ausbeute an, dass kein NMR-Spektrum aufgenommen werden kann.

Zusammenfassend kann man festhalten, dass – mit Ausnahme von K[Ru(NO)Br₃(koj)] (**12**), [Ru(NO)Cl₂(tpm)]BF₄ · Aceton (**34**), [{Ru(H₂O)(tda)}₂(μ-NO)₂] · 2 H₂O (**47**), K₂[{RuBr}₂(μ-NO)₂(μ-chelH)₂] · 6 H₂O (**52**) und K₂[Ru₃(H₂O)(μ₃-N)(μ-NO)(μ-pydc)₄] · 5 H₂O (**54**) – alle {RuNO}⁶- und {RuNO}⁷-Komplexe dieser Arbeit mit Standard-NMR-Methoden spektroskopisch charakterisierbar und damit diamagnetisch sind. Von **12**, **34** und **54** können aufgrund der geringen Ausbeuten keine NMR-Spektren aufgenommen werden. Die Komplexe **47** und **52** sind schwerlöslich in allen üblichen Lösemitteln.

Abgesehen von [Ru(NO)Cl₂(tpm)]PF₆ (**33**), [Ru(NO)Br₂(bpma)]Br (**37**), K₂[{RuCl}₂(μ-NO)₂(μ-pydc)₂] · 4 DMF (**48**) und K₂[{RuBr}₂(μ-NO)₂(μ-pydc)₂] (**49**) zeigen alle Komplexe in den gewählten NMR-Lösemitteln große Solvolysebeständigkeit, das heißt, sie sind kinetisch inert (und thermodynamisch stabil). Das hat zur Folge, dass sich die Anzahl der im Spektrum auftretenden Signale direkt aus Symmetriebetrachtungen der Komplexeinheiten ableiten lässt. Die Komplexe besitzen C₁-, C_s-, C_{2h}-, C_i-, C₂- oder D_{2h}-Symmetrie.

In dem {RuNO}⁶-Komplex K[Ru(NO)Cl₂(bzida)] · H₂O (**27**) zeigt das quartäre Kohlenstoffatom des Benzylrests mit einem Δδ-Wert von –7.39 ppm den größten Hochfeld-CIS aller Kohlenstoffatome der in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen. Der größte Tieffeld-CIS tritt mit 15.58 ppm in der {RuNO}⁶-Verbindung Cs[Ru(NO)I₃(koj)] · 0.5 H₂O (**13**) auf und bezieht sich auf das Kohlenstoffatom, das der *trans* zu NO koordinierenden deprotonierten Hydroxygruppe des Pyrons direkt benachbart ist. Der größte CIS-Bereich wird von K[Ru(NO)I₂(bzida)] (**29**) aufgespannt (–6.70–13.08 ppm), der kleinste von K₂[{RuBr(ida)}₂(μ-NO)₂] (**44**) (8.29–8.72 ppm).

3.3 PLI-Untersuchungen

Für ein umfassendes Verständnis des PLI-Phänomens ist eine kompakte Behandlung der PLI-Thematik (theoretische Grundlagen, experimentelle Ergebnisse und Interpretation) sinnvoll (siehe Kapitel 2.6, Seite 178).

4 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde das Koordinationsverhalten zwei-, drei- und vierzähniger N/O/S-Chelatliganden gegenüber $\{\text{RuNO}\}^6$ - und $\{\text{RuNO}\}^7$ -Fragmenten untersucht. Dabei konnten die ein- und zweikernigen $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe **1–42**, die zweikernigen $\{\text{RuNO}\}^7$ -Verbindungen **43–53** und der Dreikerner **54** synthetisiert werden. **1–42** lassen sich in fünf, **43–53** in zwei Gruppen unterteilen:

- **1–9:** Neutrale $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe mit Aminosäuren (L-Histidin, 3-Aminoalanin, L-Methionin); L-his, rac-dap und L-met als dreizähnige, einfach deprotonierte N,N,O- und N,O,S-Chelatoren (Ausnahme **6**: rac-dapH als zweizähniger, neutraler N,O-Chelator).
- **10–19:** Anionische $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe mit Hydroxypyronen (Kojisäure, Maltol, Ethylmaltol) und Tropolon; koj, mal, emal und trop als zweizähnige, einfach deprotonierte O,O-Chelatoren.
- **20–32:** Anionische $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe mit Iminodiessigsäure, Iminodiessigsäure-Derivaten (*N*-Methyliminodiessigsäure, *N*-(2-Hydroxyethyl)-iminodiessigsäure, *N*-Benzyliminodiessigsäure) und 2,2'-Thiodiessigsäure; ida, mida, heida, bzida und tda als dreizähnige, zweifach deprotonierte N,O,O- und O,O,S-Chelatoren.
- **33–39:** Kationische $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe mit Tris(1-pyrazolyl)methan, Bis(2-pyridylmethyl)amin und 1,4,7-Trithiacyclonanonan; tpm, bpma und ttcn als neutrale, dreizähnige N,N,N- und S,S,S-Chelatoren.
- **40–42:** Zweifach anionische und neutrale $\{\text{RuNO}\}^6$ – $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe mit Pyrazol-3,5-dicarbonsäure; pzdc als vierzähniger, dreifach deprotonierter N,N,O,O-Chelator.
- **43–47:** Zweifach anionische und neutrale $\{\text{RuNO}\}^7$ – $\{\text{RuNO}\}^7$ -Verbindungen mit Iminodiessigsäure und 2,2'-Thiodiessigsäure; ida und tda als dreizähnige, zweifach deprotonierte N,O,O- und O,O,S-Chelatoren; $\text{Ru}(\mu\text{-NO})_2\text{Ru}$ -Motiv.
- **48–53:** Zweifach anionische und neutrale $\{\text{RuNO}\}^7$ – $\{\text{RuNO}\}^7$ -Verbindungen mit Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Chelidamsäure und Quadratsäure; pydc, chelH und sq als drei- und zweizähnige, zweifach deprotonierte N,O,O- und O,O-Chelatoren; $\text{Ru}(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc/chelH/sq})_2\text{Ru}$ -Motiv.

In der Verbindung $\text{K}_2[\text{Ru}_3(\text{H}_2\text{O})(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NO})(\mu\text{-pydc})_4] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (**54**) liegen die beiden $\text{Ru}(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NO})\text{Ru}$ -Rutheniumzentren in der Oxidationsstufe +3 und das verbleibende Zentralatom in der Oxidationsstufe +4 vor (spektroskopische Oxidationsstufen). Neben den verbrückenden μ_3 -Nitrido- und μ -Nitrosylfunktionen fungieren vier pydc-Liganden als dreizähnige, zweifach deprotonierte N,O,O-Brückenchelatoren. Tabelle 4.1 gibt einen Überblick über alle in dieser Arbeit synthetisierten Nitrosylruthenium-Komplexe (**1–54**).

4 Zusammenfassung

Tabelle 4.1: Zusammenfassung der in dieser Arbeit synthetisierten Nitrosylruthenium-Komplexe **1–54** (* = kristallin erhaltene Verbindung).

Einkernige $\{\text{RuNO}\}^6$ -Verbindungen	
[Ru(NO)Cl ₂ (L-his)] (1 [*])	K[Ru(NO)Cl ₂ (mida)] · 0.5 H ₂ O (21 [*])
[Ru(NO)Br ₂ (L-his)] (2 [*])	K[Ru(NO)Br ₂ (mida)] · 2 H ₂ O (22 [*])
[Ru(NO)I ₂ (L-his)] (3 [*])	K[Ru(NO)I ₂ (mida)] · 1.25 H ₂ O (23 [*])
[Ru(NO)Cl ₂ (rac-dap)] (4 [*])	K[Ru(NO)Cl ₂ (heida)] · H ₂ O (24 [*])
[Ru(NO)Br ₂ (rac-dap)] (5)	K[Ru(NO)Br ₂ (heida)] · 0.5 H ₂ O (25 [*])
[Ru(NO)Br ₃ (rac-dapH)] · H ₂ O (6 [*])	K[Ru(NO)I ₂ (heida)] (26)
[Ru(NO)I ₂ (rac-dap)] (7 [*])	K[Ru(NO)Cl ₂ (bzida)] · H ₂ O (27 [*])
[Ru(NO)Br ₂ (L-met)] (8 [*])	K[Ru(NO)Br ₂ (bzida)] · 0.5 H ₂ O (28 [*])
[Ru(NO)I ₂ (L-met)] (9)	K[Ru(NO)I ₂ (bzida)] (29)
K[Ru(NO)Cl ₃ (koj)] (10 [*])	K[Ru(NO)Cl ₂ (tda)] · H ₂ O (30 [*])
Cs[Ru(NO)Br ₃ (koj)] (11)	K[Ru(NO)Br ₂ (tda)] · 2 H ₂ O (31 [*])
K[Ru(NO)Br ₃ (koj)] (12 [*])	K[Ru(NO)I ₂ (tda)] · 1.25 H ₂ O (32 [*])
Cs[Ru(NO)I ₃ (koj)] · 0.5 H ₂ O (13 [*])	[Ru(NO)Cl ₂ (tpm)]PF ₆ (33)
K[Ru(NO)Cl ₃ (mal)] · H ₂ O (14 [*])	[Ru(NO)Cl ₂ (tpm)]BF ₄ · Aceton (34 [*])
Cs[Ru(NO)Br ₃ (mal)] (15)	[Ru(NO)Br ₂ (tpm)]PF ₆ (35)
K[Ru(NO)Cl ₃ (emal)] · 2 MeOH (16 [*])	[Ru(NO)Cl ₂ (bpma)]Cl · H ₂ O (36 [*])
Cs[Ru(NO)Br ₃ (emal)] (17)	[Ru(NO)Br ₂ (bpma)]Br (37)
K[Ru(NO)Cl ₃ (trop)] · tropH (18 [*])	[Ru(NO)Cl ₂ (ttcn)][Ru(NO)Cl ₄ (H ₂ O)] _{0.5} Cl _{0.5} (38 [*])
K[Ru(NO)Br ₃ (trop)] (19)	[Ru(NO)Br ₂ (ttcn)]Br (39)
K[Ru(NO)Cl ₂ (ida)] (20)	
Zweikernige $\{\text{RuNO}\}^6-\{\text{RuNO}\}^6$ -Verbindungen	
K ₂ [{Ru(NO)Cl} ₂ (μ-pzdc) ₂] (40)	[{Ru(NO)(H ₂ O)} ₂ (μ-pzdc) ₂] · 4 H ₂ O (42 [*])
K ₂ [{Ru(NO)Br} ₂ (μ-pzdc) ₂] (41)	
Zweikernige $\{\text{RuNO}\}^7-\{\text{RuNO}\}^7$ -Verbindungen	
K ₂ [{RuCl(ida)} ₂ (μ-NO) ₂] · 2 H ₂ O (43 [*])	K ₂ [{RuBr} ₂ (μ-NO) ₂ (μ-pydc) ₂] (49)
K ₂ [{RuBr(ida)} ₂ (μ-NO) ₂] (44)	[{Ru(H ₂ O)} ₂ (μ-NO) ₂ (μ-pydc) ₂] · 5 H ₂ O (50 [*])
K ₂ [{RuCl(tda)} ₂ (μ-NO) ₂] · H ₂ O (45 [*])	K ₂ [{RuCl} ₂ (μ-NO) ₂ (μ-chelH) ₂] · 6 H ₂ O (51 [*])
K ₂ [{RuBr(tda)} ₂ (μ-NO) ₂] (46)	K ₂ [{RuBr} ₂ (μ-NO) ₂ (μ-chelH) ₂] · 6 H ₂ O (52 [*])
[{Ru(H ₂ O)(tda)} ₂ (μ-NO) ₂] · 2 H ₂ O (47 [*])	[{Ru(H ₂ O) ₂ } ₂ (μ-NO) ₂ (μ-sq) ₂] · 5 H ₂ O (53 [*])
K ₂ [{RuCl} ₂ (μ-NO) ₂ (μ-pydc) ₂] · 4 DMF (48 [*])	
Dreikernige Nitrosylruthenium-Verbindung	
K ₂ [Ru ₃ (H ₂ O)(μ ₃ -N)(μ-NO)(μ-pydc) ₄] · 5 H ₂ O (54 [*])	

4 Zusammenfassung

Die Darstellung der ein- und zweikernigen $\{\text{RuNO}\}^6$ -Verbindungen **1–42** gelingt durch Umsetzung der $\{\text{RuNO}\}^6$ -Edukte $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_5]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) mit äquimolaren Mengen Chelatligand in Ethanol/Wasser-Gemischen (3/1) oder reinem Wasser. Alle Reaktionen laufen bei erhöhter Temperatur (100 °C oder Rückfluss) innerhalb eines Zeitraums von 45–180 Minuten ab. Schutzgasbedingungen sind nicht erforderlich. Die isolierten Produkte sind weder luft- noch feuchtigkeitsempfindlich. **1–39** fallen als Feststoffe in allen Braunschattierungen (dunkelbraun bis orange) an, während **40–42** ein gelb-orangefarbenes Aussehen besitzen. Schwach saure bis schwach basische pH-Ausgangswerte ($\text{pH}_A = 5–8$) sind günstig für eine erfolgreiche Synthese von **1–42**. Bei zu niedrigen pH_A -Werten ($\text{pH}_A < 1$) wird meist keine oder nur geringe Umsetzung beobachtet. Bei zu hohen pH_A -Werten ($\text{pH}_A \approx 9–11$), kommt es während der Reaktion oft zur Bildung schwerlöslicher Nebenprodukte.

Die Darstellung der zweikernigen $\{\text{RuNO}\}^7$ – $\{\text{RuNO}\}^7$ -Komplexe **43–46, 48, 49** und **51–53** erfolgt ausgehend von den $\{\text{RuNO}\}^6$ -Verbindungen $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$ und $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_5]$. Äquimolare Mengen Rutheniumedukt und Chelatligand werden in einem Ethanol/Wasser-Gemisch (3/1) suspendiert und nach Einstellung des pH_A -Werts auf acht 1–3 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Schutzgasbedingungen sind nicht erforderlich. Die Synthesen gelingen nur in Ethanol/Wasser (3/1), nicht in reinem Wasser. Grund dafür ist die für eine erfolgreiche Umsetzung erforderliche Reduktion der $\{\text{RuNO}\}^6$ -Eduktzentren zu $\{\text{RuNO}\}^7$ -Fragmenten. Jedes Rutheniumzentrum nimmt dazu ein Elektron auf, das von der Lösemittelkomponente Ethanol geliefert wird. Ethanol selbst wird entweder zu Acetaldehyd oder Essigsäure oxidiert. Die $\{\text{RuNO}\}^7$ – $\{\text{RuNO}\}^7$ -Produkte fallen als olivgrüne (**43**), grau-grüne (**44**), silbergraue (**45**), goldbraune (**46**), grüne (**48, 49**) und braune Feststoffe (**51–53**) an. **47** und **50** können aus **45** und **48** durch $\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$ -Austausch bei Raumtemperatur in Wasser erhalten werden und bilden violette beziehungsweise bronzefarbene Kristalle. Die $\{\text{RuNO}\}^7$ – $\{\text{RuNO}\}^7$ -Verbindungen **43–53** sind weder luft- noch feuchtigkeitsempfindlich.

Die Bildung des dreikernigen Nitrosylruthenium-Komplexes **54** verläuft vermutlich über einen zweistufigen Prozess: Bei erhöhter Temperatur erfolgt in einer Ethanol/Wasser-Mischung (3/1) bei einem pH_A -Wert von acht zunächst die reduktive Dimerisierung der in äquimolaren Mengen eingesetzten Edukte $\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_5]$ und Pyridin-2,6-dicarbonsäure zum zweikernigen $\{\text{RuNO}\}^7$ – $\{\text{RuNO}\}^7$ -Intermediat $\text{K}_2[\{\text{RuI}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2]$. Durch Reaktion des nicht isolierbaren Zwischenprodukts mit nicht umgesetztem $\{\text{RuNO}\}^6$ -Edukt bildet sich anschließend der dreikernige Komplex **54**. Schutzgasbedingungen sind bei keinem der beiden Reaktionsschritte erforderlich. Die braunen Kristalle von **54** sind weder luft- noch feuchtigkeitsempfindlich.

Mit Ausnahme von $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{koj})]$ (**12**), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{tpm})]\text{BF}_4 \cdot \text{Aceton}$ (**34**), $[\{\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{tda})\}_2(\mu\text{-NO})_2] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**47**), $\text{K}_2[\{\text{RuBr}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-chelH})_2] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (**52**) und $\text{K}_2[\text{Ru}_3(\text{H}_2\text{O})(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NO})(\mu\text{-pydc})_4] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (**54**) können alle Nitrosylruthenium-Komplexe dieser Arbeit mittels Elementaranalyse, Massenspektrometrie, $^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ - und ^1H -NMR-Spektroskopie, IR- und UV/Vis-Spektroskopie charakterisiert werden. Aufgrund minimaler Ausbeuten werden **12** und **34** ausschließlich röntgenstrukturanalytisch untersucht. Auch **54** wird nur in sehr geringen Mengen erhalten, weshalb man sich bei der Charakterisierung auf Röntgenstrukturanalyse, Massenspektrometrie und IR-Spektroskopie beschränken muss. Von den Komplexen **47** und **52** können aufgrund der Schwerlöslichkeit in allen üblichen Lösemitteln keine NMR-Spektren erhalten werden.

Gemeinsames Merkmal der $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe **1–42** sind die terminalen NO-Gruppen und die verzerrte Oktaederstruktur. Mit Ausnahme von $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{bpma})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**36**) und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{bpma})]\text{Br}$ (**37**) tritt in allen Komplexen mit dreizähnigen Chelatoren faciale Koordination auf. Die zwei- und dreizähnigen Liganden L-his, rac-dap, L-met, ida, mida, heida, bzida und tda koordinieren in **1–9** und **20–32** ausnahmslos über Carboxylatgruppen an die *trans*-NO-Positionen. Die zweizähnigen Chelatoren koj, mal, emal und trop binden in **10–19** mit deprotonierten Hydroxyfunktionen *trans* zu NO. In **40–42** nehmen alle Donoratome der vierzähnigen pzdc-Trianionen äquatoriale Positionen ein und verbrücken auf diese Weise zwei $\{\text{RuNO}\}^6$ -Zentren miteinander. Insgesamt wird die Konfiguration der $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe **1–42** entscheidend von den π -Akzeptor- und π -Donoreigenschaften der Ligandfunktionen diktiert, während σ -Wechselwirkungen nur eine untergeordnete Rolle zu spielen scheinen. Die Ru–NO- und N–O-Bindungslängen von **1–42** variieren zwischen 1.685(7) und 1.82 Å beziehungsweise 1.02 und 1.171(9) Å, während der Ru–N–O-Winkel mindestens 171.0(2) und höchstens 179.3(2)° beträgt. In **1–42** sind die Ru–NO-Bindungslängen mit den N–O-Abständen korreliert (Korrelationskoeffizient: –0.90). Mit zunehmender $d_{yz,xz} \rightarrow \pi^*(\text{NO})$ -Rückbindung nimmt der Ru–NO-Abstand ab und die N–O-Bindung wird länger. Zwischen Ru–NO-Bindungen und Ru–N–O-Winkeln oder N–O-Abständen und Ru–N–O-Winkeln treten keine eindeutigen Korrelationen auf.

In den $\{\text{RuNO}\}^7$ -Verbindungen **43–54** liegen annähernd planare $\text{Ru}(\mu\text{-NO})_2\text{Ru}$ - (**43–53**) und $\text{Ru}_2(\mu\text{-NO})(\mu_3\text{-N})\text{Ru}$ -Struktureinheiten (**54**) vor. Berücksichtigt man die Ru–Ru-Bindungen nicht, dann sind alle Metallzentren verzerrt oktaedrisch koordiniert. Die Ru–NO-Bindungen der $\{\text{RuNO}\}^7$ -Komplexe **43–54** (1.90–1.94 Å) sind deutlich länger als die der $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe **1–42**, aber kürzer als normale Ru–N-Einfachbindungen. Neben den Ru–NO-Abständen sind auch die N–O-Bindungen (1.179(5)–1.20 Å) der μ -Nitrosylrutheniumverbindungen **43–54** länger als die der $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe **1–42**. Die Ru–Ru-Einfachbindungsabstände in **43–54** schwanken zwischen 2.5560(3) und 2.6454(5) Å. Anders als in den $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexen **1–42** ist in **43–54** keine eindeutige Korrelation zwischen N–O-Bindungslängen und Ru–NO-Abständen erkennbar. Auch zwischen den Strukturparametern N–O und Ru–Ru, N–O und Ru–N–O oder N–O und Ru–NO–Ru existiert keine klare systematische Beziehung. Miteinander korreliert sind dagegen die Ru–NO-Bindungslängen und Ru–Ru/Ru–N–O/Ru–NO–Ru, die Ru–Ru-Abstände und Ru–N–O/Ru–NO–Ru sowie die Ru–N–O- und Ru–NO–Ru-Winkel.

Die $\nu(\text{NO})$ -Wellenzahlen der $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe **1–42** nehmen Werte zwischen 1831 und 1916 cm^{–1} an. Die $\nu(\text{NO})$ -Bande erscheint gelegentlich in Form eines Doppelpeaks, was vermutlich auf Festkörpereffekte zurückzuführen ist. Es treten keine eindeutigen Korrelationen zwischen N–O-Bindungslängen und $\nu(\text{NO})$, Ru–NO-Abständen und $\nu(\text{NO})$ oder Ru–N–O-Winkeln und $\nu(\text{NO})$ auf. Innerhalb von Komplexgruppen mit gleichem N/O/S-Chelator und unterschiedlichen Halogenidoliganden X (X = Cl, Br, I) besteht jedoch in der Regel ein Zusammenhang zwischen der Größe der $\nu(\text{NO})$ -Wellenzahlen und der π -Donorstärke von X. Die π -Donorstärke nimmt in der Reihe $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ zu. Starke π -Donoren erhöhen die Elektronendichte am Metallzentrum und stärken damit die $d_{yz,xz} \rightarrow \pi^*(\text{NO})$ -Rückbindung des $\{\text{RuNO}\}^6$ -Fragments. Je stärker die Rückbindung ausfällt, desto schwächer wird die N–O-Bindung, da der Besetzungsgrad der $\pi^*(\text{NO})$ -Orbitale ausschlaggebend für die

4 Zusammenfassung

Bindungsordnung des NO-Liganden ist. Die Schwächung der N–O-Bindung ist IR-spektroskopisch über eine Verschiebung der $\nu(\text{NO})$ -Schwingungswellenzahlen hin zu kleineren Werten nachweisbar.

In den $\{\text{RuNO}\}^7$ -Verbindungen **43–54** werden die $\nu(\text{NO})$ -Schwingungen bei deutlich geringerer Energie (1470–1585 cm^{−1}) angeregt als in den $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexen **1–42**. Dies steht in Einklang mit den N–O-Bindungsabständen, die in **43–54** größer als in **1–42** sind. Innerhalb der Gruppe von μ -Nitrosylruthenium-Verbindungen existiert ein umgekehrter Zusammenhang zwischen $\nu(\text{NO})$ -Frequenz und N–O-Bindungslänge: Wenn der N–O-Abstand wächst, nimmt $\nu(\text{NO})$ ab. Korrelationen zwischen $\nu(\text{NO})$ und anderen Strukturparametern der $\text{Ru}(\mu\text{-NO})_2\text{Ru}$ - und $\text{Ru}(\mu\text{-NO})\text{Ru}$ -Motive (Ru–NO, Ru–Ru, Ru–N–O, Ru–NO–Ru) sind nicht erkennbar.

Die Erzeugung metastabiler Isomere in $\{\text{M}(\text{NO})\}^6$ -Komplexen ($\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$) ist ein Ergebnis der strukturellen Relaxation des MLCT-Zustands, der durch elektronische Anregung des Grundzustands (GS) mit Licht im grünen bis blauen Wellenlängenbereich entsteht.^[50, 53, 128] Durch die Einstrahlung in den MLCT-Bandenbereich (HOMO→LUMO+0,1) von $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexen können die metastabilen Zustände S1 (Isonitrosylkomplex) und – in Ausnahmefällen – S2 (*side-on*-Komplex) erzeugt werden. In den UV/Vis-Spektren der $\{\text{RuNO}\}^6$ -Verbindungen **1–42** treten diese MLCT-Banden, die als HOMO→LUMO+0,1-Übergänge die energieärmsten Anregungen des Spektrums darstellen, im Bereich zwischen 416 und 604 nm auf (blau-violetter bis orangefarbener Spektralbereich). Die Extinktionskoefizienten liegen in einer Größenordnung von 42 bis 445 mol^{−1} dm³ cm^{−1}, so dass die MLCT-Banden in die Kategorie der schwach erlaubten Übergänge fallen.^[129] S1 wird standardmäßig erzeugt, indem man die $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe bei einer Temperatur von $T = 100$ K mit monochromatischem Licht eines Ar⁺-Lasers bestrahlt (457.9, 476.5, 488, 496.5, 514 nm). Wenn S2 nicht direkt bei Bestrahlung mit Licht im grünen bis blauen Wellenlängenbereich entsteht, kann ein zweistufiger Prozess zum Ziel führen: Zuerst wird S1 bis zur Sättigung populiert (Ar⁺-Laser), dann transferiert man S1 mit infrarotem Licht ($\lambda = 1064$ nm) nach S2. Die metastabilen S1- und S2-Isomere können über DSC-Messungen und Tieftemperatur-IR-Spektroskopie nachgewiesen werden.

Mit der dynamischen DSC-Methode wurden sieben Nitrosylruthenium-Produkte dieser Arbeit auf PLI untersucht. Dabei handelt es sich um die $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{L-his})]$ (**1**), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{rac-dap})]$ (**4**), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{koj})]$ (**10**), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{mida})] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**21**) und $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{tda})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**30**) sowie die $\{\text{RuNO}\}^7$ – $\{\text{RuNO}\}^7$ -Verbindungen $\text{K}_2[\{\text{RuCl(ida)}\}_2(\mu\text{-NO})_2] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**43**) und $\text{K}_2[\{\text{RuCl}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 4 \text{ DMF}$ (**48**). Signale des thermischen Zerfalls von S1 werden für **1**, **4**, **10** und **21** detektiert, während S2-Zerfallskurven nur bei **1** und **4** auftreten. Aus der Bestrahlung von **30** mit Wellenlängen im Bereich von 430–514 nm resultiert kein messbares thermisches S1- oder S2-Signal. Zur Erzeugung von S2 wird zunächst mit blau-grünem Licht das S1-Isomer populiert, das man dann mit infrarotem Licht in S2 umzuwandeln versucht. Diese Methode ist bei Proben von **1** und **4** erfolgreich. In **10** ist die S1-Population zu gering, als dass man mit der Transferprozedur einen messbaren S2-Anteil erhalten könnte. Im Fall von **21** sind genügend S1-Isomere für einen Transfer zu S2 vorhanden. Trotzdem wird bei der Bestrahlung von S1 mit 1064 nm nur die Abnahme der S1-Population beobachtet, ohne dass ein neuer Wärmefluss auftritt. Die zweikernigen $\{\text{RuNO}\}^7$ – $\{\text{RuNO}\}^7$ -Komplexe **43** und **48**, die an Stelle von terminalen Nitrosylliganden verbrückende μ -NO-Funktionen besitzen, zeigen erwartungsgemäß keine Anzeichen von photoinduzierter Bindungsisomerie.

4 Zusammenfassung

Die bestrahlten Verbindungen **1**, **4**, **10**, **21** und **30** werden – neben einer Reihe weiterer ein- und zweikerniger $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplexe (**1–3**, **4**, **9** **10**, **18**, **21**, **22**, **27**, **30**, **33**, **38**, **40**, **42**) – auch mittels Tieftemperatur-IR-Spektroskopie auf PLI untersucht. Dabei kann S1 schwingungsspektroskopisch in **1–3**, **4**, **10**, **18**, **21**, **22**, **27**, **30**, **33**, **38**, **40** und **42** detektiert werden. Der Nachweis von S1 in **9** gelingt nicht. S2 wird in **1–3**, **4**, **18**, **22** und **38** gefunden, nicht jedoch in **9**, **10**, **21**, **27**, **30**, **33**, **40** und **42**. Maximale S1-Populationen treten in **4** und **42** auf (21 %), die größte S2-Population findet man in **4** (12 %).

Der Gang der S1-Populationen von **4**, **1**, **21** und **10** korreliert mit den aus DSC-Messungen erhaltenen Aktivierungsenergien E_A und Zerfallstemperaturen T_d des thermischen Zerfalls von S1 zurück in den Grundzustand. $P(\text{S1})$ nimmt zusammen mit E_A und T_d in der Reihe **4** (21 %, 0.72(3) eV, 250 K) > **1** (11.6 %, 0.67(3) eV, 222 K) > **21** (5.7 %, 0.60(3) eV, 215 K) > **10** (1.4 %, 0.57(5) eV, 213 K) ab.^[45] Die PLI-Ergebnisse zeigen, dass nicht nur die S1-Zerfallstemperaturen, sondern auch die S1-Populationen und -Aktivierungsenergien umso größer werden, je weniger π -Wechselwirkungen die *cis*-NO-Liganden mit dem Rutheniumzentrum eingehen. Dieser Trend lässt sich auch bei $P(\text{S2})$ und $E_A(\text{S2})$ von $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{rac-dap})]$ (**4**) und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{L-his})]$ (**1**) beobachten. Innerhalb von Komplexgruppen mit gleichem N/O/S-Chelator und unterschiedlichen Halogenidoliganden X (X = Cl, Br, I) wirkt sich die Substitution von Chlor gegen Brom oder Iod ungünstig auf die Population von S1 beziehungsweise S2 aus. In $[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2(\text{L-his})]$ nimmt $P(\text{S1})$ bei $\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{Br}^-$ -Substitution von 11.6 (**1**) auf 4 % (**2**) ab, $P(\text{S2})$ sinkt von 4.0 (**1**) auf 3 % (**2**). Bei **3** können $P(\text{S1})$ und $P(\text{S2})$ nur als Summe (5.5 %) bestimmt werden. Diese unterschreitet jedoch den Summenwert von **2** (7 %). In $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{X}_2(\text{mida})]$ nimmt $P(\text{S1})$ bei $\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{Br}^-$ -Austausch von 5.7 (**21**) auf 1.3 % (**22**) ab. Die Substitution von Cl^- in **40** gegen H_2O in **42** erhöht dagegen die erreichbare S1-Population von 18.6 auf 21 %. Man erkennt, dass wachsender π -Einfluss negative Auswirkungen auf $P(\text{S1})$ und $P(\text{S2})$ hat.

In den $\{\text{RuNO}\}^6$ -Verbindungen **1–42** sind keine Korrelationen zwischen den Wellenlängen des elektronischen $d_{xy} \rightarrow \pi^*(\text{NO})$ -Übergangs und strukturellen Parametern (Ru–NO, N–O, Ru–N–O) erkennbar. Innerhalb von Komplexgruppen mit gleichem N/O/S-Chelator und unterschiedlichen Halogenidoliganden X (X = Cl, Br, I) besteht jedoch in der Regel ein Zusammenhang zwischen der Wellenlänge des $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO} + 0,1$ -Übergangs und der π -Donorstärke von X. Die π -Donorstärke nimmt in der Reihe $\text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^-$ zu und beeinflusst die Oktaederaufspaltung Δ_O . Starke π -Wechselwirkungen heben die Energie des d_{xy} -Orbitals an, wodurch die Oktaederaufspaltung reduziert und die Energiedifferenz zwischen d_{xy} (HOMO) und $\pi^*(\text{NO})$ (LUMO+0,1) verkleinert wird.^[13] Damit gelingt die elektronische $\text{HOMO} \rightarrow \text{LUMO} + 0,1$ -Anregung bei größeren Wellenlängen (λ). Die Extinktionskoeffizienten (ε) der $d_{xy} \rightarrow \pi^*(\text{NO})$ -Banden von Komplexgruppen mit gleichem N/O/S-Chelator und unterschiedlichen Halogenidoliganden X nehmen in der Regel mit wachsendem Halogenid- π -Donorcharakter zu.

Fast jeder $\{\text{RuNO}\}^6$ - und $\{\text{RuNO}\}^7$ -Komplex dieser Arbeit ist mit Standard-NMR-Methoden spektroskopisch charakterisierbar und damit diamagnetisch (**12**, **34** und **54** können aufgrund der geringen Ausbeuten nicht NMR-spektroskopisch untersucht werden; **47** und **52** sind schwerlöslich in allen üblichen Lösemitteln). Abgesehen von $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{tpm})]\text{PF}_6$ (**33**), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{bpma})]\text{Br}$ (**37**), $\text{K}_2[\{\text{RuCl}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 4 \text{ DMF}$ (**48**) und $\text{K}_2[\{\text{RuBr}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2]$ (**49**) zeigen alle Komplexe in den gewählten NMR-Lösemitteln große Solvolysebeständigkeit, das heißt, sie sind kinetisch inert (und thermodynamisch stabil). Das hat zur Folge, dass sich die Anzahl der im Spektrum auf-

4 Zusammenfassung

tretenen Signale direkt aus Symmetriebetrachtungen der Komplexeinheiten ableiten lässt. In dem $\{\text{RuNO}\}^6$ -Komplex $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{bzida})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**27**) zeigt das quartäre Kohlenstoffatom des Benzylrests mit einem $\Delta\delta$ -Wert von -7.39 ppm den größten Hochfeld-CIS aller Kohlenstoffatome der in dieser Arbeit synthetisierten Verbindungen. Der größte Tieffeld-CIS tritt mit 15.58 ppm in der $\{\text{RuNO}\}^6$ -Verbindung $\text{Cs}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_3(\text{koj})] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**13**) auf und bezieht sich auf das Kohlenstoffatom, das der *trans* zu NO koordinierenden deprotonierten Hydroxygruppe des Pyrons direkt benachbart ist. Der größte CIS-Bereich wird von $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{bzida})]$ (**29**) aufgespannt (-6.70 – 13.08 ppm), der kleinste von $\text{K}_2[\{\text{RuBr(ida)}\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ (**44**) (8.29 – 8.72 ppm).

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Beschreibung der Arbeitstechnik

Wenn nicht anders angegeben, wurden die Reaktionen unter Luftatmosphäre in protischen Lösemitteln durchgeführt. Als Reaktionsgefäße dienten Rundkolben und Reagenzgläser (Durchmesser × Länge = 16×130 mm, Wandstärke = 1.0–1.2 mm). Die Umsetzungen erfolgten in der Regel innerhalb eines Temperaturbereichs von 80–100 °C, in Ausnahmefällen auch bei Raumtemperatur.

Zur Kristallisation wurden verschiedene Techniken angewendet: Eindiffundieren geeigneter Füllungsmittel (Aceton, Ether) in Produktlösungen, langsames Verdunsten konzentrierter Produktlösungen bei Raumtemperatur und Lagerung konzentrierter/übersättigter Lösungen bei 4 °C im Kühlschrank. Als Kristallisierungsgefäße dienten Schlenkrohre mit aufgesetztem Glaspilz, mit Urglas bedeckte Bechergläser unterschiedlicher Größe, Rollrand-Schnappdeckelgläser (25 mL, Höhe × Durchmesser = 50×30 mm) und Reagenzgläser (Durchmesser × Länge = 16×130 mm, Wandstärke = 1.0–1.2 mm). Bei der Diffusionsmethode wurden die Produktlösungen in Schlenkrohre und die Füllungsmittel in Glas-pilze gefüllt. Durch langsames Eindiffundieren des Füllungsmittels in die Produktlösung bildeten sich über einen Zeitraum von Tagen bis Monaten Kristalle. Für die Verdunstungsversuche wurden die Produktlösungen in Bechergläser filtriert und mit einem Urglas bedeckt. Bei der Verwendung von Rollrand-Schnappdeckelgläsern wurden die Schnappdeckel mit Löchern versehen, deren Größe die Verdunstungsgeschwindigkeit regulierte. Zur Lagerung von Produktlösungen im Kühlschrank wurden mit Gummistopfen verschlossene Reagenzgläser verwendet. Einzelheiten sind bei den jeweiligen Versuchsvorschriften zu finden.

Erhaltenen Produkte wurden mit Hilfe einer Vakuumapparatur, die einen Druck von 1×10^{-3} mbar erreichte, getrocknet. Dazu wurden die Produkte in Schlenkrohre mit seitlichem Ansatz gefüllt, die direkt an die Vakuumapparatur angeschlossen werden konnten.

5.2 Verwendete Geräte

NMR-Spektroskopie: *Jeol* GSX 270
 Jeol Eclipse 400
 Jeol EX 400
 Jeol Eclipse 500

Röntgenstrukturanalyse: *Nonius* Kappa CCD mit FR591 Drehanode, *Oxford Cryostream* Kühlwanlage

Massenspektrometrie: *Thermo Finnigan* LTQ FT, IonMax-Ionenquelle mit ESI-Kopf

Strukturrechnungen: *AMD* Athlon 2.00 GHz

Kristallauswahl: *Leica* MZ6-Mikroskop mit Polarisationseinrichtung

5 Experimenteller Teil

Elementaranalysen:	<i>elementar vario EL</i> (C-, H-, N- und S-Gehalt)
	<i>Metrohm Titroprocessor 686</i> (Cl-, Br- und I-Gehalt)
	<i>Varian VISTA RL CCD simultaneous ICP-AES</i> (Ru-, K- und S-Gehalt)
IR-Spektroskopie (RT):	<i>Jasco FT/IR-460Plus mit ATR Diamond Plate</i>
IR-Spektroskopie (TT):	<i>Nicolet 5700 FTIR</i>
UV/Vis-Spektroskopie:	<i>Varian Cary 50</i>
Thermogravimetrie:	<i>Setaram TG-DTA 92</i>
DSC-Messungen:	<i>Mettler DSC 30</i> mit 2 Quarzfenstern zur Bestrahlung
pH-Meter:	<i>Mettler Toledo MP 220</i> mit automatischer Temperaturkompensation
Zentrifuge:	<i>Heraeus Instruments Labofuge 400e</i>

5.2.1 NMR-Spektroskopie

Alle NMR-Messungen wurden in 5-mm-Röhrchen durchgeführt. Zur Angabe der Signallagen wurde die dimensionslose, von der Messfrequenz unabhängige, δ -Skala verwendet. Die Referenzierung der δ -Skala erfolgte bei den ^{13}C -NMR-Spektren über die ^{13}C -Signale der deuterierten Lösemittel mit ihren bekannten chemischen Verschiebungen. Bei den ^1H -NMR-Spektren dienten die Restprotonensignale der deuterierten Lösemittel als Referenz.^[129, 144] Bei der Verwendung von D_2O als Lösemittel wurde die Lage der δ -Skala im ^{13}C -NMR-Spektrum festgelegt, indem man den Proben geringe Mengen nicht-deuterierter Lösemittel zusetzte, deren chemische Verschiebungen in D_2O literaturbekannt sind.^[144] In Ausnahmefällen wurden auch externe Standards (abgeschmolzene d_6 -DMSO-Siedekapillaren) zur Referenzierung herangezogen. Die verwendete Referenzierungsmethode ist bei den Spektren angegeben.

Für den Vergleich der ^{13}C -NMR-chemischen Verschiebungen von komplexierten und freien Liganden wurden die ^{13}C -NMR-Spektren der freien Liganden unter vergleichbaren Bedingungen (Lösemittel, Konzentration, Temperatur) wie die Spektren der jeweiligen komplexierten Spezies aufgenommen.

Zur Strukturaufklärung in Lösung wurden neben der eindimensionalen ^1H -, ^{13}C - und ^{13}C -DEPT135-NMR-Spektroskopie folgende zweidimensionale Methoden angewendet: ^1H , ^1H -COSY, ^1H , ^{13}C -HMQC und ^1H , ^{13}C -HMBC.

Gemessen wurde bei Resonanzfrequenzen von 270 MHz (*Jeol GSX 270*), 400 MHz (*Jeol Eclipse 400*, *Jeol EX 400*) und 500 MHz (*Jeol Eclipse 500*) für ^1H , 68 MHz, 100 MHz und 125 MHz für ^{13}C . Die Vermessung der ^{13}C - und ^{13}C -DEPT135-NMR-Spektren erfolgte unter ^1H -Breitband-Entkopplung ($^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$). Die zweidimensionalen Spektren wurden an den Geräten *Jeol Eclipse 400*, *Jeol EX 400* und *Jeol Eclipse 500* aufgenommen. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit dem Programm Delta.^[145]

5.2.2 Röntgenstrukturanalyse

Die nach den beschriebenen Kristallisierungsmethoden erhaltenen Kristalle wurden auf einem Objektträger in Paraffinöl eingebracht und nach polarisationsoptischer Prüfung an einem Einkristalldiffraktometer mit Drehanode und Flächendetektor (*Nonius Kappa CCD*, MoK_{α} -Strahlung) röntgenographisch vermessen. Als Monochromator wurden entweder ein Graphitmonochromator ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) oder eine abgestufte, mehrschichtige Röntgenoptik (Röntgenspiegel, $\lambda = 0.71069 \text{ \AA}$) eingesetzt. Die Temperaturregelung auf 200 K erfolgte mit gekühltem Stickstoff (*Oxford Cryostream* Kühlwanlage).

5 Experimenteller Teil

Die Strukturlösungen gelangen mit direkten Methoden (SHELXS-97,^[146] SIR97^[147]). Die Strukturen wurden mittels Differenz-Fourier-Rechnungen (SHELXL-97)^[146] mit vollständiger Matrix nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen $F_o^2 - F_c^2$ verfeinert. Bei Kristallen, bei denen der Röntgen-Spiegel eingesetzt wurde, kam das Programm SCALEPACK^[148] zur Anwendung, weswegen keine numerische Absorptionskorrektur möglich war. Sphärische Absorptionskorrekturen erfolgten mit dem Programm SADABS,^[149] Berechnungen von Abständen und Winkeln mit den Programmen PLATON^[150] und Mercury.^[151–153] Für die Abbildungen wurden die Programme SCHAKAL99^[154] und ORTEP-III^[155] verwendet. Einzelheiten zu den Kristallstrukturbestimmungen sind den Tabellen im Anhang zu entnehmen. Die dort angegebenen Güteparameter sind wie folgt definiert:

$$R(F) = \frac{\sum ||F_o| - |F_c||}{\sum |F_o|} \quad (5.1)$$

$$R_{\text{int}} = \frac{\sum |F_o^2 - \langle F_o \rangle^2|}{\sum F_o^2} \quad (5.2)$$

$$R_w(F^2) = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_o^2)^2}} \quad (5.3)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2}{N_{\text{hkl}} - N_{\text{Parameter}}}} \quad (5.4)$$

Der Wichtungsfaktor w lautet:

$$w = \frac{1}{\sigma^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP} \quad \text{mit} \quad P = \frac{\max(F_o^2, 0) + 2F_c^2}{3} \quad (5.5)$$

Die Werte der Parameter x und y wurden gemäß SHELXL-97^[146] so gewählt, dass die Varianz von $w(F_c^2/F_o^2)$ über verschiedene, bezüglich ihrer Intensität geordnete Reflexgruppen möglichst gering ausfällt. Die in den CIFs (*crystallographic information files*) angegebenen U_{iso} - und U_{ij} -Werte definieren sich über die isotropen Auslenkungsparameter und anisotropen Auslenkungstensoren der allgemeinen Form $T = -(\ln(f) - \ln(f_0))$ (f : Atomformfaktor, f_0 : Atomformfaktor bezogen auf ruhende Atome) mit:

$$T_{\text{aniso}} = -2\pi^2 \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} h_i h_j a_i^* a_j^* \right) \quad (5.6)$$

$$T_{\text{iso}} = 8\pi^2 U_{\text{iso}} \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2} \quad (5.7)$$

5 Experimenteller Teil

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

$$U_{\text{eq}} = \frac{1}{3} \left(\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} a_i a_j a_i^* a_j^* \right) \quad (5.8)$$

$\text{shift/error}_{\max}$ gibt die maximale Parameterverschiebung dividiert durch die Standardabweichung im letzten Verfeinerungszyklus an. Als maximale Restdichte wird der Wert für die maximale Restelektronendichte nach dem letzten Verfeinerungszyklus bezeichnet. Der Flack-Parameter^[156] gibt bei chiralen Strukturen Aufschluss darüber, ob die Struktur invertiert werden muss.

5.2.3 Massenspektrometrie

Natürliches Ruthenium setzt sich aus 7 Isotopen zusammen: ^{96}Ru (5.52 %), ^{98}Ru (1.88 %), ^{99}Ru (12.7 %), ^{100}Ru (12.6 %), ^{101}Ru (17.0 %), ^{102}Ru (31.6 %) und ^{104}Ru (18.7 %).^[133] Die Massenspektren von Rutheniumkomplexen weisen deshalb in Abhängigkeit von der Anzahl der enthaltenen Rutheniumkerne charakteristische Isotopenmuster auf (Abbildung 5.1).

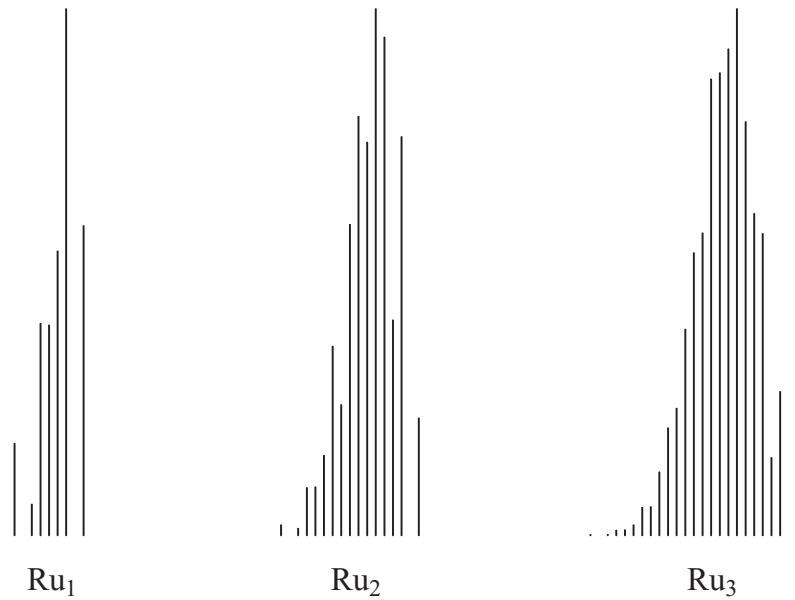


Abbildung 5.1: Schematische Darstellung der Isotopenmuster für Verbindungen mit unterschiedlicher Anzahl an Rutheniumatomen.

Die im experimentellen Teil angegebenen Masse/Ladung-Verhältnisse (m/z) der massenspektrometrischen Analytik beziehen sich jeweils auf den höchsten gemessenen Peak eines Molekülpeaks. Da die theoretische Isotopenverteilung eines Moleküls mit Hilfe der durchschnittlichen Isotopenverteilung aller an der Verbindung beteiligten Atome berechnet wird, kann es zu Abweichungen von mehreren Masseneinheiten zwischen experimentell bestimmten und berechneten Peaks kommen. Isotopenverteilungen

und exakte Massen von Isotopenpeaks wurden unter Berücksichtigung der Ladungsverhältnisse mit dem Programm EMASS^[157] berechnet.

5.2.4 Quantenmechanische Rechnungen

Alle Rechnungen wurden unter Verwendung von Gaussian03^[158] durchgeführt. Für Ruthenium und Iod wurde bei den Berechnungen der SDD-Basisatz^[159–163] verwendet, der auf das effektive Stuttgart/Dresden-Kernpotential (SD) und den Dunning/Huzinaga-Double-Zeta-Valenzbasisatz (D95V) zurückgreift. Geometrien ließen sich ohne Einschränkung durch fixierte Koordinaten mit der Hybrid-Dichtefunktionalmethode B3LYP^[164–168] und 6-31G(d, p)-Basissätzen^[169–178] für alle Atome außer Ruthenium und Iod optimieren. Gefundene stationäre Punkte wurden unter Beibehalt von Methode und Basisatz mit Hilfe von Frequenzrechnungen auf die Abwesenheit von negativen Eigenschwingungen geprüft. Die Berechnung der NMR-Spektren erfolgte mit dem Hybridfunktional PBE1PBE^[179, 180] und einem 6-311++G(2d, p)-Basisatz^[173, 175, 181–188] für die mit B3LYP/6-31G(d, p) optimierten Geometrien.

5.3 Ausgangsstoffe, Lösemittel und Reagenzien

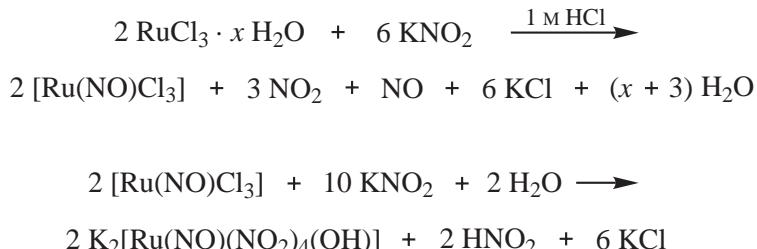
Aceton	99.5 %	Biesterfeld Graën
d ₆ -Aceton	99.8 %	Deutero GmbH
Aktivkohle	puriss. p.a.	Fluka
Amidoschwefelsäure	≥ 99.0 % purum p.a.	Fluka
Ammoniumhexafluoridophosphat	≥ 98 % purum	Fluka
N-Benzyliminodiessigsäure	98 %	Aldrich
Bromwasserstoffsäure (konz.)	48 % tech.	Acros
Cäsiumnitrat	≥ 99.0 % puriss.	Fluka
Chelidamsäure-Monohydrat	≥ 97 % purum	Fluka
Chloroform	≥ 99.8 % puriss. p.a.	Fluka
Deuteriumoxid	99.9 %	Aldrich
rac-2,3-Diaminopropionsäuremonohydrobromid	98 %	Acros
rac-2,3-Diaminopropionsäuremonohydrochlorid	≥ 99.0 % puriss.	Fluka
Diethylether	≥ 99.5 %	Staub & Co
3,4-Dihydroxy-3-cyclobuten-1,2-dion (Quadratsäure)	99 %	Aldrich
N,N-Dimethylformamid	≥ 99.8 %	Merck
d ₇ -N,N-Dimethylformamid	99.5 %	Aldrich
Dimethylsulfoxid	≥ 99.0 % reinst	Merck
d ₆ -Dimethylsulfoxid	99.8 %	Euriso-top
Ethanol	≥ 99.8 % puriss.	Fluka
2-Ethyl-3-hydroxy-4-pyron (Ethylmaltol)	99 %	Aldrich
L-Histidin	≥ 99 %	Fluka
L-Histidinmonohydrochlorid-Monohydrat	≥ 99.0 %	Fluka
N-(2-Hydroxyethyl)-iminodiessigsäure	≥ 98 % purum	Fluka
3-Hydroxy-2-methyl-4-pyron (Maltol)	99 %	Aldrich
Iminodiessigsäure	≥ 99 % purum	Fluka
Iodwasserstoffsäure (konz.)	57 % reinst	Merck
Kalilauge (0.1 M)	Maßlösung	Merck
Kalilauge (1 M)	Maßlösung	Merck
Kaliumchlorid	≥ 99.5 % puriss. p.a.	Fluka
Kaliumhydroxid	≥ 85 % p.a.	Merck
Kaliumnitrit	≥ 98.0 % puriss. p.a.	Fluka
5-Hydroxy-2-(hydroxymethyl)-4-pyron (Kojisäure)	≥ 98 % purum	Fluka
Methanol	≥ 99.9 %	Biesterfeld Graën
d ₄ -Methanol	99.8+ %	Aldrich
L-Methionin	≥ 99.5 %	Fluka
N-Methyliminodiessigsäure	99 %	Aldrich
Natriumborhydrid	≥ 95 %	Fluka

5 Experimenteller Teil

Natriumcarbonat	$\geq 99.0\%$ purum p.a.	Fluka
Natriumchlorid	$\geq 99.5\%$ puriss. p.a.	Fluka
Natriumhexafluoridophosphat	98 %	Aldrich
Natriumhydroxid	$\geq 98\%$ purum	Fluka
Natriumsulfat	$\geq 99.0\%$ purum. p.a.	Fluka
Natriumtetrafluoridoborat	98 %	Aldrich
2-Picolylamin	99 %	Acros
Pyrazol	98 %	Aldrich
Pyrazol-3,5-dicarbonsäure-Monohydrat	$\geq 98\%$ purum	Fluka
Pyridin-2-carbaldehyd	$\geq 98\%$ purum	Fluka
Pyridin-2,6-dicarbonsäure	99 %	Aldrich
Ruthenium(III)-chlorid-Hydrat	38.65 % Ru	ABCR
Salzsäure (konz.)	37 % reinst	Merck
Salzsäure (0.1 M)	Maßlösung	Merck
Salzsäure (1 M)	Maßlösung	Merck
Silbernitrat	$\geq 99.5\%$ puriss. p.a.	Fluka
Silbertetrafluoridoborat	98 %	Aldrich
Tetra(<i>n</i> -butyl)ammoniumbromid	$\geq 99.0\%$ puriss.	Fluka
2,2'-Thiodiessigsäure	98 %	Aldrich
Tropolon	98 %	Aldrich
1,4,7-Trithiacyclonanonan	$\geq 97\%$ purum	Fluka
Wasser	deionisiert	Hausanlage

5.4 Darstellung der Edukte

5.4.1 Dikaliumhydroxidotetraniitrosylruthenat ($\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})(\text{NO}_2)_4(\text{OH})]$)



Literatur: J. M. Fletcher, I. L. Jenkins, F. M. Lever, F. S. Martin, A. R. Powell, R. Todd, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1955**, 1, 378–401.

Ausgangsstoffe: Ruthenium(III)-chlorid-Hydrat, Salzsäure (1 M), Kaliumnitrit, Kaliumhydroxid, Amidoschwefelsäure, Diethylether, Wasser.

Durchführung: Ruthenium(III)-chlorid-Hydrat (15.2 g, 58.1 mmol) wird vorgelegt und mit 60 mL Salzsäure (1 M) versetzt. Die Suspension wird zum Sieden erhitzt, dann gibt man über einen Zeitraum von einer Stunde portionsweise festes Kaliumnitrit (14.9 g, 175 mmol) zu. Die dabei entstehenden nitrosoen Gase werden durch eine Waschflaschenkette (Kalilauge/Kalilauge/Amidoschwefelsäure) geleitet. Nach beendeter Zugabe lässt man die Lösung auf 80 °C abkühlen und gibt vier Stunden lang weitere Portionen Kaliumnitrit (24.8 g, 291 mmol) zu. Anschließend wird die orange-rote Reaktionsmischung in eine Kristallisierschale filtriert und mit einem Urglas bedeckt. Über Nacht bilden sich orangefarbene Kristalle, die abfiltriert und mit 5 mL eisgekühltem Wasser sowie 50 mL Diethylether gewaschen werden. Dann befreit man den Feststoff im Vakuum von allen flüchtigen Komponenten.

Summenformel: $\text{HK}_2\text{N}_5\text{O}_{10}\text{Ru}$ (410.30 g mol⁻¹).

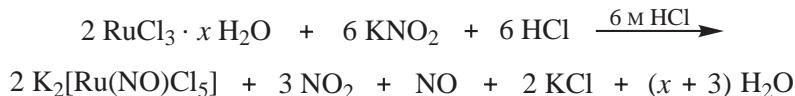
Elementaranalyse (ber. für $\text{HK}_2\text{N}_5\text{O}_{10}\text{Ru}$, 410.30 g mol⁻¹), gef. (ber.): H 0.29 % (0.25 %), N 16.99 % (17.07 %).

Ausbeute: 15.1 g (36.8 mmol), 63.3 % d. Th., orangefarbene Kristalle.

MS ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$, $M = \text{HK}_2\text{N}_5\text{O}_{10}\text{Ru}$): ESI⁺: $m/z = 449.7682$ (Ru₁-Muster, $[\text{M}+\text{K}]^+$, ber. 449.7671), 859.5755 (Ru₂-Muster, $[2\text{M}+\text{K}]^+$, ber. 859.5726); ESI⁻: $m/z = 239.8836$ (Ru₁-Muster, $[\text{M}-\text{H}-2\text{K}-2\text{NO}_2]^-$, ber. 239.8836), 286.8843 (Ru₁-Muster, $[\text{M}-2\text{K}-\text{NO}_2]^-$, ber. 286.8843), 371.8408 (Ru₁-Muster, $[\text{M}-\text{K}]^-$, ber. 371.8409), 781.6455 (Ru₂-Muster, $[2\text{M}-\text{K}]^-$, ber. 781.6464).

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3527$ (w), 1880 (s), 1398 (s), 1330 (vs), 1319 (vs), 957 (m), 838 (m), 830 (vs), 823 (m), 624 (s), 620 (s) cm⁻¹.

5.4.2 Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat ($\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_5]$)



Literatur: J. R. Durig, W. A. McAllister, J. N. Willis, E. E. Mercer, *Spectrochim. Acta* **1966**, 22, 1091–1100.

Ausgangsstoffe: Ruthenium(III)-chlorid-Hydrat, Kaliumnitrit, Salzsäure (konz.), Kaliumhydroxid, Amidoschwefelsäure, Diethylether, Wasser.

Durchführung: Ruthenium(III)-chlorid-Hydrat (7.99 g, 30.6 mmol) wird vorgelegt und mit 60 mL Wasser versetzt. Die Lösung wird auf 80 °C erwärmt, dann erfolgt die portionsweise Zugabe von festem Kaliumnitrit (7.81 g, 91.8 mmol). Unter kräftigem Rühren werden nun zügig 60 mL Salzsäure (konz.) zugetropft, anschließend lässt man die Reaktionsmischung 75 Minuten bei 80 °C röhren. Die dabei entweichenden nitrosen Gase werden durch eine Waschflaschenkette (Kalilauge/Kalilauge/Amidoschwefelsäure) geleitet. Nachdem die Reaktion beendet ist, engt man die Lösung im Vakuum auf ein Volumen von 10 mL ein und filtriert die entstandene Suspension. Der erhaltene dunkelviolette Feststoff wird zunächst mit wenig eisgekühltem Wasser, dann mit 100 mL Diethylether gewaschen und anschließend im Vakuum von allen flüchtigen Komponenten befreit.

Summenformel: $\text{Cl}_5\text{K}_2\text{NORu}$ (386.54 g mol⁻¹).

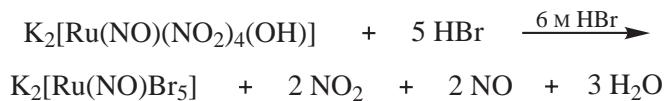
Elementaranalyse (ber. für $\text{Cl}_5\text{K}_2\text{NORu}$, 386.54 g mol⁻¹), gef. (ber.): Cl 45.86 % (45.67 %), N 3.62 % (3.45 %).

Ausbeute: 8.64 g (22.4 mmol), 73.2 % d. Th., dunkelviolette Kristalle.

MS ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$, $M = \text{Cl}_5\text{K}_2\text{NORu}$): ESI⁺: $m/z = 425.6354$ (Ru₁-Muster, $[M+\text{K}]^+$, ber. 425.6345), 812.3074 (Ru₂-Muster, $[2M+\text{K}]^+$, ber. 812.3051); ESI⁻: $m/z = 243.7774$ (Ru₁-Muster, $[M-\text{Cl}-2\text{K}-\text{NO}]^-$, ber. 243.7781), 273.7753 (Ru₁-Muster, $[M-\text{Cl}-2\text{K}]^-$, ber. 273.7761), 347.7079 (Ru₁-Muster, $[M-\text{K}]^-$, ber. 347.7082), 734.3783 (Ru₂-Muster, $[2M-\text{K}]^-$, ber. 734.3788).

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 1898$ (vs) cm⁻¹.

5.4.3 Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat ($\text{K}_2[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_5]$)



Literatur: M. J. Cleare, W. P. Griffith, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 7, 1144–1147.

Ausgangsstoffe: Dikaliumhydroxitetranitronitrosylruthenat, Bromwasserstoffsäure (konz.), Kaliumhydroxid, Amidoschwefelsäure, Diethylether, Wasser.

5 Experimenteller Teil

Durchführung: Dikaliumhydroxidotetrannitronitrosylruthenat (6.04 g, 14.7 mmol) wird mit 30 mL H₂O versetzt und die Suspension auf 80 °C erwärmt. Man erhält eine klare, gelb-orange Lösung, die nun unter kräftigem Rühren tropfenweise mit 70 mL Bromwasserstoffsäure (konz.) versetzt wird. Die dabei entstehenden nitrosen Gase werden durch eine Waschflaschenkette (Kalilauge/Kalilauge/Amidoschwefelsäure) geleitet. Nach beendeter Zugabe lässt man zwei Stunden bei 80 °C röhren und engt anschließend die Lösung auf ein Volumen von 10 mL ein. Der dabei anfallende Niederschlag wird isoliert und mit 5 mL 6 M Bromwasserstoffsäure sowie 50 mL Diethylether gewaschen. Anschließend befreit man den dunkelvioletten Feststoff im Vakuum von allen flüchtigen Komponenten.

Summenformel: Br₅K₂NORu (608.79 g mol⁻¹).

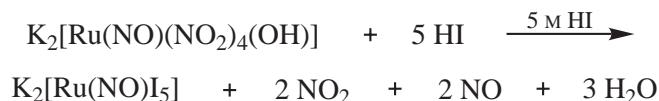
Elementaranalyse (ber. für Br₅K₂NORu, 608.79 g mol⁻¹), gef. (ber.): Br 65.39 % (65.62 %), N 2.26 % (2.30 %).

Ausbeute: 7.94 g (13.0 mmol), 88.6 % d. Th., dunkelviolette Kristalle.

MS (H₂O/CH₃CN, *M* = Br₅K₂NORu): ESI⁺: *m/z* = 649.3810 (Ru₁-Muster, [M+K]⁺, ber. 649.3791), 769.2624 (Ru₁-Muster, [2M+Br+2K]⁺, ber. 767.2608), 887.1453 (Ru₁-Muster, [2M+2Br+3K]⁺, ber. 887.1411); ESI⁻: *m/z* = 451.5720 (Ru₁-Muster, [M-Br-2K]⁻, ber. 451.5725), 569.4535 (Ru₁-Muster, [M-K]⁻, ber. 571.4529), 689.3339 (Ru₁-Muster, [M+Br]⁻, ber. 689.3345).

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 1874$ (vs) cm⁻¹.

5.4.4 Dikaliumpentaiodidonitrosylruthenat (K₂[Ru(NO)I₅])



Literatur: M. J. Cleare, W. P. Griffith, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 7, 1144–1147.

Ausgangsstoffe: Dikaliumhydroxidotetrannitronitrosylruthenat, Iodwasserstoffsäure (konz.), Kaliumhydroxid, Amidoschwefelsäure, Diethylether, Wasser.

Durchführung: Dikaliumhydroxidotetrannitronitrosylruthenat (4.93 g, 12.0 mmol) wird mit 30 mL H₂O versetzt und die Suspension auf 50 °C erwärmt. Sobald das Edukt in Lösung gegangen ist, gibt man unter kräftigem Rühren tropfenweise 70 mL Iodwasserstoffsäure (konz.) zu. Die dabei entstehenden nitrosen Gase werden durch eine Waschflaschenkette (Kalilauge/Kalilauge/Amidoschwefelsäure) geleitet. Nach beendeter Zugabe lässt man die Reaktionsmischung 90 Minuten bei 80 °C röhren, anschließend engt man die Lösung auf ein Volumen von 15 mL ein. Der dabei anfallende schwarze Feststoff wird isoliert, mit 100 mL Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet.

Summenformel: I₅K₂NORu (843.80 g mol⁻¹).

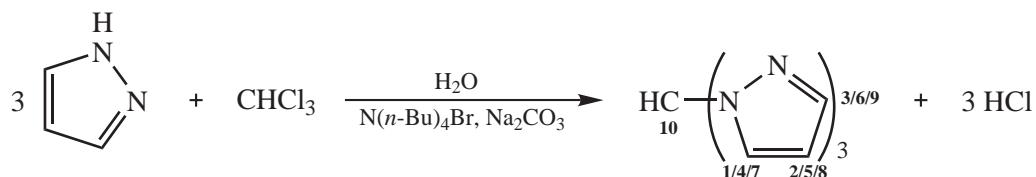
Elementaranalyse (ber. für I₅K₂NORu, 843.80 g mol⁻¹), gef. (ber.): I 72.21 % (75.20 %), N 1.63 % (1.66 %).

Ausbeute: 8.87 g (10.5 mmol), 87.5 % d. Th., schwarze Kristalle.

MS ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$, $M = \text{I}_5\text{K}_2\text{NORu}$): ESI $^+$: $m/z = 883.3208$ (Ru₁-Muster, $[\text{M}+\text{K}]^+$, ber. 883.3151); ESI $^-$: $m/z = 529.6216$ (Ru₁-Muster, $[\text{M}-2\text{I}-2\text{K}+\text{OH}]^-$, ber. 529.6190), 639.5209 (Ru₁-Muster, $[\text{M}-\text{I}-2\text{K}]^-$, ber. 639.5208), 657.5348 (Ru₁-Muster, $[\text{M}-\text{I}-2\text{K}+\text{H}_2\text{O}]^-$, ber. 657.5313).

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 1839$ (vs) cm^{-1} .

5.4.5 Tris(1-pyrazolyl)methan (tpm)



Literatur: D. L. Reger, T. C. Grattan, K. J. Brown, C. A. Little, J. J. S. Lamba, A. L. Rheingold, R. D. Sommer, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 607, 120–128.

Ausgangsstoffe: Pyrazol, Tetra(*n*-butyl)ammoniumbromid, Natriumcarbonat, Natriumchlorid, Aktivkohle, Natriumsulfat, Chloroform, Diethylether, Wasser.

Durchführung: Eine Mischung aus Pyrazol (10.0 g, 147 mmol) und Tetra(*n*-butyl)ammoniumbromid (2.35 g, 7.29 mmol) wird unter Schutzgasbedingungen (Stickstoff) mit 150 mL Wasser versetzt, dann gibt man unter kräftigem Rühren schrittweise kleine Portionen Natriumcarbonat (93.5 g, 882 mmol) zu. Nach beendeter Zugabe wartet man, bis die Reaktionsmischung auf Raumtemperatur abgekühlt ist, bevor man 75 mL Chloroform zugibt. Die Suspension wird nun drei Tage unter Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen durch einen Büchner-Trichter filtriert, um überschüssige Base zu entfernen. Das Filtrat wird mit 250 mL Diethylether und 150 mL Wasser versetzt, dann trennt man die organische Phase im Scheidetrichter ab und extrahiert die wässrige Phase dreimal mit 100 mL Diethylether. Die vereinigten organischen Phasen werden mit 100 mL gesättigter Natriumchlorid-Lösung gewaschen, zur Entfärbung mit Aktivkohle behandelt und dann über Natriumsulfat getrocknet. Anschließend wird die Mischung filtriert, das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt und der erhaltene beigefarbene Feststoff im Vakuum getrocknet.

Summenformel: $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_6$ (214.23 g mol $^{-1}$).

Elementaranalyse (ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_6$, 214.23 g mol $^{-1}$), gef. (ber.): C 55.89 % (56.07 %), H 4.93 % (4.70 %), N 39.62 % (39.23 %).

Ausbeute: 5.50 g (25.7 mmol), 52.4 % d. Th., beigefarbener Feststoff.

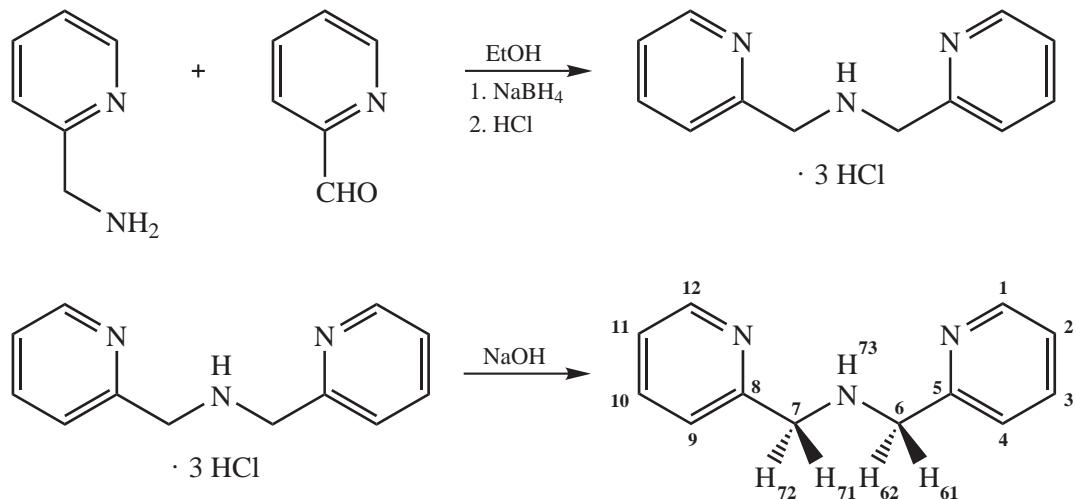
MS ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$, $M = \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_6$): ESI $^+$: $m/z = 147.0667$ ($[\text{M}-\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_2]^+$, ber. 147.0665), 215.1042 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, ber. 215.1040), 237.0859 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$, ber. 237.0859), 429.2014 ($[\text{2M}+\text{H}]^+$, ber. 429.2006), 451.1839 ($[\text{2M}+\text{Na}]^+$, ber. 451.1826); ESI $^-$: $m/z = 230.9926$ ($[\text{M}+\text{OH}]^-$, ber. 231.1000).

¹H-NMR-Spektroskopie (d_6 -DMSO, 399.78 MHz, 21 °C): $\delta = 8.99$ (s, 1 H, H10), 7.90 (d, $^3J_{H1/4,7,H2/5,8} = 2.5$ Hz, 3 H, H1+4+7), 7.67 (d, $^3J_{H3/6,9,H2/5,8} = 1.7$ Hz, 3 H, H3+6+9), 6.41 (pt = dd, $^3J_{H2/5,8,H1/4,7} \approx ^3J_{H2/5,8,H3/6,9} \approx 2$ Hz, 3 H, H2+5+8) ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d_6 -DMSO, 100.53 MHz, 23 °C): $\delta = 140.98$ (C3+6+9), 130.18 (C1+4+7), 106.94 (C2+5+8), 81.61 (C10) ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3145$ (vw), 3141 (vw), 3132 (vw), 3122 (w), 2994 (vw), 2990 (vw), 2977 (w), 1515 (w), 1439 (w), 1427 (m), 1386 (s), 1353 (m), 1318 (s), 1294 (m), 1271 (m), 1214 (w), 1204 (m), 1187 (vw), 1177 (vw), 1169 (vw), 1085 (s), 1056 (w), 1050 (m), 1042 (m), 1038 (m), 970 (m), 916 (m), 904 (vw), 894 (vw), 865 (vw), 850 (vw), 836 (m), 798 (vs), 768 (s), 752 (vs), 661 (m), 654 (m), 647 (w), 614 (s), 606 (m) cm^{-1} .

5.4.6 Bis(2-pyridylmethyl)amin (bpma)



Literatur: H. J. Hoorn, P. de Joode, W. L. Driessen, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **1996**, 115, 191–197; O. Labisch, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2006**.

Ausgangsstoffe: Pyridin-2-carbaldehyd, 2-Picolylamin, Natriumborhydrid, Natriumhydroxid, Salzsäure (konz.), Diethylether, Ethanol, Wasser.

Durchführung: Zu einer Lösung von Pyridin-2-carbaldehyd (9.58 mL, 10.8 g, 101 mmol) in 50 mL absolutem Ethanol tropft man langsam unter Schutzgas eine Lösung aus 2-Picolylamin (9.72 mL, 10.2 g, 94.3 mmol) in 30 mL absolutem Ethanol. Die Reaktionsmischung lässt man 15 Minuten bei Raumtemperatur rühren. Dann gibt man portionsweise Natriumborhydrid (7.56 g, 200 mmol) zu und erhitzt die rot-braune Lösung eine Stunde unter Rückfluss. Nach dem Abkühlen wird die Lösung unter Eiskühlung mit Salzsäure (konz.) auf einen pH-Wert von zwei eingestellt. Der entstandene weiße Niederschlag wird abfiltriert und das gelbliche Filtrat im Vakuum eingeengt. Man erhält ein gelbes Öl, das mit 160 mL Ethanol aufgenommen und mit 40 mL Salzsäure (konz.) angesäuert wird. Anschließend wird die Lösung mit

5 Experimenteller Teil

100 mL Diethylether versetzt und über Nacht im Kühlschrank gelagert. Dabei kristallisiert das farblose Zwischenprodukt Bis(2-pyridylmethyl)amin · 3 HCl aus, das abfiltriert und im Vakuum getrocknet wird.

Bis(2-pyridylmethyl)amin-hydrochlorid (27.9 g, 90.4 mmol) wird in wenig Wasser gelöst und mit Natriumhydroxid (11.1 g, 278 mmol) versetzt. Die Reaktionsmischung wird 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt und anschließend im Vakuum von Wasser befreit. Den ölichen Rückstand nimmt man mit 60 mL Ethanol auf und lässt 15 Minuten bei 60 °C röhren. Dann wird das ausgefallene Natriumchlorid abfiltriert und das Filtrat im Vakuum von Lösemittel befreit. Durch Vakuumdestillation (115 °C, 1.1×10^{-2}) erhält man schließlich ein gelbes Öl.

Summenformel: $C_{12}H_{13}N_3$ (199.25 g mol⁻¹).

Elementaranalyse (ber. für $C_{12}H_{13}N_3$, 199.25 g mol⁻¹), gef. (ber.): C 71.23 % (72.34 %), H 6.60 % (6.58 %), N 20.72 % (21.09 %).

Ausbeute: 9.57 g (48.0 mmol), 51.0 % d. Th., gelbes Öl.

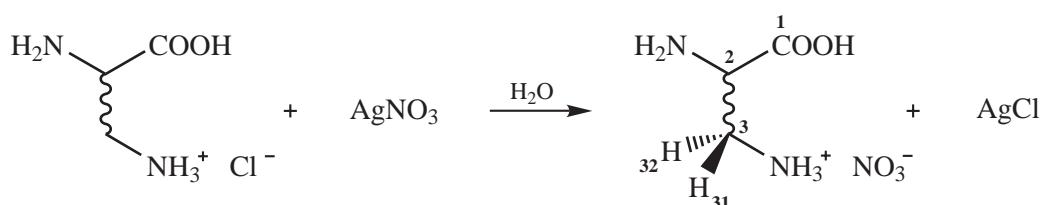
MS (H_2O/CH_3CN , $M = C_{12}H_{13}N_3$): ESI⁺: $m/z = 200.1185$ ($[M+H]^+$, ber. 200.1182).

¹H-NMR-Spektroskopie (d_7 -DMF, 399.78 MHz, 22 °C): $\delta = 8.53$ (ddd, $^3J_{H1/12,H2/11} = 4.9$ Hz, $^4J_{H1/12,H3/10} = 1.7$ Hz, $^5J_{H1/12,H4/9} = 0.8$ Hz, 2 H, H1+12), 7.76 (dpt = ddd, $^3J_{H3/10,H4/9} \approx ^3J_{H3/10,H2/11} \approx 8$ Hz, $^4J_{H3/10,H1/12} \approx 2$ Hz, 2 H, H3+10), 7.51 (d, $^3J_{H4/9,H3/10} = 8.0$ Hz, 2 H, H4+9), 7.26–7.23 (m, 2 H, H2+11), 3.92 (s, 4 H, H61+62, H71+72), 3.09 (s, 1 H, H73) ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d_7 -DMF, 100.53 MHz, 24 °C): $\delta = 161.26$ (C5+8), 149.63 (C1+12), 137.00 (C3+10), 122.48 (C2+4+9+11), 55.20 (C6+7) ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3305$ (vw), 3175 (vw), 3051 (w), 3008 (w), 2912 (w), 2828 (w), 1685 (w), 1590 (s), 1569 (m), 1472 (m), 1432 (s), 1376 (w), 1361 (w), 1294 (w), 1234 (w), 1148 (m), 1123 (w), 1094 (w), 1048 (m), 994 (m), 964 (vw), 943 (vw), 889 (vw), 844 (m), 752 (vs), 698 (w), 641 (w), 627 (m), 617 (m) cm⁻¹.

5.4.7 *rac*-2,3-Diaminopropionsäuremonohydrogennitrat (*rac*-dapH · HNO₃)



Literatur: –

Ausgangsstoffe: *rac*-2,3-Diaminopropionsäuremonohydrochlorid, Silbernitrat, Wasser.

Durchführung: Eine Suspension von *rac*-2,3-Diaminopropionsäuremonohydrochlorid (1.44 g, 10.2 mmol) in 20 mL Wasser wird auf 80 °C erwärmt und solange gerührt, bis sich eine klare Lösung gebildet hat. Dann gibt man Silbernitrat (1.83 g, 10.8 mmol), gelöst in 20 mL Wasser, zu und

5 Experimenteller Teil

lässt die Reaktionsmischung unter Lichtausschluß 20 Minuten bei 80 °C röhren. Anschließend wird die weiße Suspension durch eine Glasfilterfritte (P4) filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer auf ein Volumen von 2–3 mL eingeengt. Nach kurzer Zeit fallen beigefarbene Kristalle aus, die abfiltriert, mit 2 mL Wasser gewaschen und unter Vakuum getrocknet werden.

Summenformel: C₃H₉N₃O₅ (167.12 g mol⁻¹).

Elementaranalyse (ber. für C₃H₉N₃O₅, 167.12 g mol⁻¹), gef. (ber.): C 21.44 % (21.56 %), H 5.32 % (5.43 %), N 24.91 % (25.14 %).

Ausbeute: 888 mg (5.31 mmol), 51.9 % d. Th., beigefarbene Kristalle.

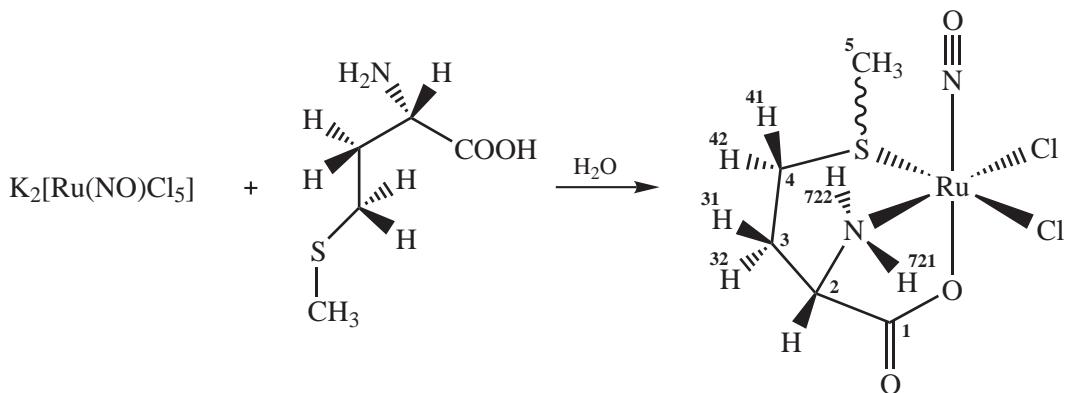
MS (H₂O/CH₃CN, $M = \text{C}_3\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_5$): ESI⁺: $m/z = 105.0660$ ($[\text{M}-\text{NO}_3]^+$, ber. 105.0658), 209.1247 ($[\text{2M}-\text{H}-2\text{NO}_3]^+$, ber. 209.1244); ESI⁻: $m/z = 229.0424$ ($[\text{M}+\text{NO}_3]^-$, ber. 229.0426), 396.0964 ($[\text{2M}+\text{NO}_3]^-$, ber. 396.0968).

¹H-NMR-Spektroskopie (D₂O, 399.78 MHz, 22 °C): $\delta = 3.94\text{--}3.90$ (m, 1 H, H2), 3.37–3.35 (m, 2 H, H31+32) ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (D₂O, $\delta(\text{d}_6\text{-DMSO}) = 39.52$ ppm, 100.53 MHz, 23 °C): $\delta = 170.12$ (C1), 49.34 (C2), 37.83 (C3) ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3121$ (m), 3029 (m), 2936 (m), 2687 (w), 2616 (w), 2548 (w), 2421 (w), 1632 (s), 1615 (s), 1596 (s), 1483 (m), 1464 (m), 1420 (m), 1331 (vs), 1316 (vs), 1222 (m), 1142 (m), 1076 (s), 1055 (m), 1032 (m), 935 (w), 926 (w), 909 (w), 836 (s), 825 (s), 767 (m), 726 (w), 719 (vw), 622 (vw) cm⁻¹.

5.4.8 Dichlorido(L-methioninato)nitrosylruthenium ([Ru(NO)Cl₂(L-met)])



70 % *anti*-, 30 % *syn*-Spezies
(CH₃-Gruppe *anti*- bzw. *syn*-ständig in Bezug auf NO)

Literatur: T. A. Balakaeva, A. V. Churakov, M. G. Ezernitskaya, L. G. Kuz'mina, B. V. Lokshin, I. A. Efimenko, *Russ. J. Coord. Chem.* **1999**, 25, 579–583.

Ausgangsstoffe: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat, L-Methionin, Diethylether, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat (1.00 g, 2.59 mmol) und L-Methionin (835 mg, 5.60 mmol) werden in 25 mL Wasser gelöst. Die Lösung wird vier Stunden bei 80 °C, 14 Stunden bei Raumtemperatur und weitere acht Stunden bei 80 °C gerührt. Anschließend entfernt man das Lösemittel am Rotationsverdampfer, nimmt den Kolbenrückstand mit 5 mL Wasser auf und lagert die Suspension 24 Stunden bei 4 °C. Dann filtriert man den Kolbeninhalt über eine Glasfilterfritte (P4), wäscht den erhaltenen Feststoff mit 10 mL eisgekühltem Wasser und 50 mL Diethylether und trocknet das orangefarbene Produkt im Vakuum.

Summenformel: $C_5H_{10}Cl_2N_2O_3RuS$ (350.18 g mol⁻¹).

Elementaranalyse (ber. für $C_5H_{10}Cl_2N_2O_3RuS$, 350.18 g mol⁻¹), gef. (ber.): C 17.18 % (17.15 %), H 2.94 % (2.88 %), Cl 20.27 % (20.25 %), N 7.97 % (8.00 %), S 8.73 % (9.16 %).

Ausbeute: 250 mg (0.714 mmol), 27.6 % d. Th., orangefarbenes Pulver.

MS (H_2O/CH_3CN , $M = C_5H_{10}Cl_2N_2O_3RuS$: ESI⁺: $m/z = 372.8728$ (Ru₁-Muster, $[M+Na]^+$, ber. 374.8712), 722.7559 (Ru₂-Muster, $[2M+Na]^+$, ber. 724.7538); ESI⁻: $m/z = 386.8500$ (Ru₁-Muster, $[M+Cl]^-$, ber. 386.8509), 394.8815 (Ru₁-Muster, $[M-3H+2Na]^-$, ber. 394.8386), 697.7594 (Ru₂-Muster, $[2M-H]^-$, ber. 700.7573), 734.7350 (Ru₂-Muster, $[2M+Cl]^-$, ber. 736.7335)).

¹H-NMR-Spektroskopie (d_6 -DMSO, 399.78 MHz, 24 °C): *anti*-Spezies: $\delta = 6.70$ (br s, 1 H, H721), 6.28 (d, $^2J_{H722,H721} = 9.9$ Hz, 1 H, H722), 3.79 (pq = ddd, $^3J_{H2,H721} \approx ^3J_{H2,H31} \approx ^3J_{H2,H32} \approx 4-5$ Hz, 1 H, H2), 3.36 (ddd, $^2J_{H41,H42} = 13.2$ Hz, $^3J_{H41,H31/32} = 5.5$ Hz, $^3J_{H41,H31/32} = 4.5$ Hz, 1 H, H41), 2.59 (ddd, $^2J_{H42,H41} = 13.2$ Hz, $^3J_{H42,H31} = 10.8$ Hz, $^3J_{H42,H32} = 4.3$ Hz, 1 H, H42), 2.40 (s, 3 H, H5), 2.39–2.29 (m, 1 H, H32), 2.14 (ddpt = dddd, $^2J_{H31,H32} = 15.2$ Hz, $^3J_{H31,H42} = 10.8$ Hz, $^3J_{H31,H41} \approx ^3J_{H31,H2} \approx 4$ Hz, 1 H, H31) ppm; *syn*-Spezies: $\delta = 6.70$ (br s, 1 H, H721), 6.33 (d, $^2J_{H722,H721} = 11.0$ Hz, 1 H, H722), 3.84 (pq = ddd, $^3J_{H2,H721} \approx ^3J_{H2,H31} \approx ^3J_{H2,H32} \approx 4$ Hz, 1 H, H2), 3.14 (dpt = ddd, $^2J_{H41,H42} = 14.3$ Hz, $^3J_{H41/42,H31} \approx ^3J_{H41/42,H32} \approx 5$ Hz, 1 H, H41/42), 2.82 (ddd, $^2J_{H41,H42} = 14.3$ Hz, $^3J_{H41/42,H31/32} = 8.2$ Hz, $^3J_{H41/42,H31/H32} = 6.2$ Hz, 1 H, H41/42), 2.70 (s, 3 H, H5), 2.39–2.29 (m, 2 H, H31+32) ppm.

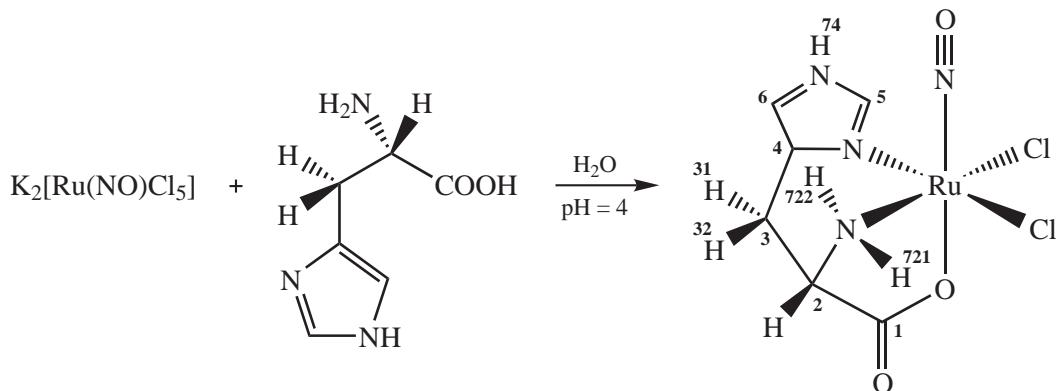
¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d_6 -DMSO, 100.53 MHz, 24 °C): *anti*-Spezies: $\delta = 178.43$ (C1), 55.33 (C2), 31.95 (C4), 25.70 (C3), 19.65 (C5) ppm; *syn*-Spezies: $\delta = 178.25$ (C1), 55.58 (C2), 30.94 (C4), 24.39 (C3), 19.60 (C5) ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3207$ (m), 3127 (m), 3020 (vw), 2965 (vw), 2929 (vw), 2845 (vw), 1878 (vs), 1673 (vs), 1591 (m), 1433 (m), 1410 (m), 1367 (m), 1326 (m), 1320 (m), 1294 (m), 1274 (m), 1236 (vw), 1221 (vw), 1166 (m), 1151 (m), 1082 (vw), 1041 (vw), 1012 (w), 997 (w), 968 (m), 912 (m), 879 (w), 843 (w), 797 (m), 762 (w), 726 (w), 613 (m) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektroskopie (DMSO): $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon) = 398$ (197), 485 (sh) (50 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm.

5.5 Darstellung der Produkte

5.5.1 [Ru(NO)Cl₂(L-his)] (1)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat, L-Histidinmonohydrochlorid-Monohydrat, Kaliumchlorid, Salzsäure (0.1 M), Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat (658 mg, 1.70 mmol), L-Histidinmonohydrochlorid-Monohydrat (358 mg, 1.71 mmol) und Kaliumchlorid (1.26 g, 16.9 mmol) werden in 250 mL Wasser gelöst. Der pH-Wert wird mit Salzsäure (0.1 M) auf vier eingestellt, dann lässt man die Lösung zwei Stunden bei 100 °C röhren. Anschließend entfernt man das Lösemittel am Rotationsverdampfer, nimmt den Rückstand mit wenig Wasser auf und zentrifugiert die Suspension. Der klare Überstand wird verworfen und der Rückstand gereinigt, indem man ihn zweimal mit je 5 mL Wasser versetzt, kurz röhren lässt und dann zentrifugiert. Nach dem Trocknen im Vakuum liegt das Produkt in Form eines braunen Pulvers der Zusammensetzung **1** + 0.5 H₂O vor. Kristalle von **1** erhält man nach mehreren Wochen aus einer verdünnten wässrigen Lösung des Pulvers durch langsames Verdunsten des Lösemittels bei Raumtemperatur.

Summenformel: C₆H₈Cl₂N₄O₃Ru (356.13 g mol⁻¹, **1**), C₆H₉Cl₂N₄O_{3.5}Ru (365.14 g mol⁻¹, **1** + 0.5 H₂O).

Elementaranalyse (ber. für C₆H₉Cl₂N₄O_{3.5}Ru, 365.14 g mol⁻¹) (TG zeigt 2.55 % Massenabnahme im Temperaturbereich von 25–250 °C, ber. 2.47 %), gef. (ber.): C 19.83 % (19.74 %), H 2.45 % (2.48 %), Cl 19.68 % (19.42 %), N 15.37 % (15.34 %).

Ausbeute: 234 mg (0.641 mmol), 37.6 % d. Th., braunes Pulver.

MS (H₂O/CH₃CN, $M = \text{C}_6\text{H}_8\text{Cl}_2\text{N}_4\text{O}_3\text{Ru}$): ESI⁺: $m/z = 375.9245$ (Ru₁-Muster, [M+NH₄]⁺, ber. 373.9350), 396.8621 (Ru₁-Muster, [M+K]⁺, ber. 396.8636), 733.8016 (Ru₂-Muster, [2M+NH₄]⁺, ber. 731.8355), 750.7599 (Ru₂-Muster, [2M+K]⁺, ber. 752.7648); ESI⁻: $m/z = 356.8948$ (Ru₁-Muster, [M-H]⁻, ber. 354.8939), 712.8046 (Ru₂-Muster, [2M-H]⁻, ber. 712.7945), 748.7856 (Ru₂-Muster, [2M+Cl]⁻, ber. 748.7706).

¹H-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 399.78 MHz, 23 °C): $\delta = 13.27$ (s, 1 H, H74), 8.29 (s, 1 H, H5), 7.29 (s, 1 H, H6), 6.86–6.83 (m, 1 H, H721), 6.53 (d, $^2J_{\text{H}722,\text{H}721} = 9.4$ Hz, 1 H, H722), 3.98 (pq = ddd,

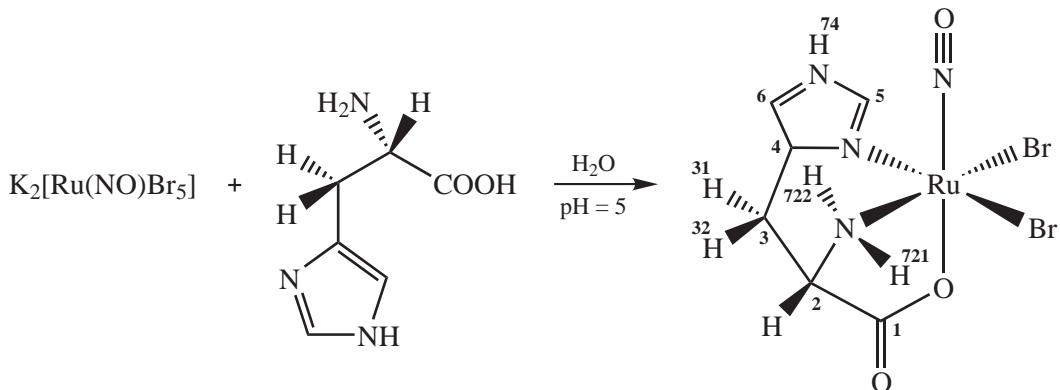
$^3J_{H2,H721} \approx ^3J_{H2,H31} \approx ^3J_{H2,H32} \approx 3\text{--}4$ Hz, 1 H, H2), 3.32 (teilweise von H₂O-Signal überlagert) (dd, $^2J_{H31,H32} \approx 17\text{--}18$ Hz, $^3J_{H31/32,H2} \approx 2$ Hz, 1 H, H31/32), 3.17 (ddd, $^2J_{H31,H32} = 17.4$ Hz, $^3J_{H31/32,H2} = 4.1$ Hz, $^4J_{H31/32,H721/722} = 1.4$ Hz, 1 H, H31/32) ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 100.53 MHz, 25 °C): $\delta = 178.05$ (C1), 138.04 (C5), 131.79 (C4), 115.95 (C6), 55.48 (C2), 26.55 (C3) ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3564$ (vw, br), 3272 (w), 3205 (m), 3123 (m), 3031 (vw), 2956 (vw), 2908 (vw), 2851 (vw), 1891 (vs), 1658 (vs), 1600 (m), 1577 (m), 1500 (w), 1461 (w), 1435 (m), 1374 (m), 1349 (w), 1331 (w), 1302 (m), 1269 (w), 1225 (w), 1210 (vw), 1184 (m), 1162 (s), 1087 (m), 1067 (w), 1029 (w), 997 (m), 932 (w), 912 (w), 897 (w), 834 (m), 802 (vw), 776 (vw), 728 (m), 716 (m), 680 (w), 649 (w), 620 (s), 602 (m) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektroskopie (DMSO): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 353$ (sh) (234), 457 (sh) (59 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm.

5.5.2 [Ru(NO)Br₂(L-his)] (2)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat, L-Histidin, Bromwasserstoffsäure (verd.), Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat (607 mg, 0.997 mmol) und L-Histidin (155 mg, 0.999 mmol) werden in 100 mL Wasser gelöst. Der pH-Wert wird mit Bromwasserstoffsäure (verd.) auf fünf eingestellt, dann lässt man die Lösung zwei Stunden bei 100 °C röhren. Anschließend entfernt man das Lösemittel am Rotationsverdampfer, suspendiert den Rückstand in 3 mL Wasser und zentrifugiert. Der klare Überstand wird verworfen, der Rückstand zweimal mit je 2 mL Wasser aufgenommen und zentrifugiert und das erhaltene Produkt im Vakuum getrocknet. Kristalle von **2** erhält man innerhalb eines Tages durch Umkristallisation einer geringen Menge des orange-braunen Pulvers aus Wasser und Lagerung bei 4 °C.

Summenformel: C₆H₈Br₂N₄O₃Ru (445.03 g mol⁻¹, **2**).

Elementaranalyse (ber. für C₆H₈Br₂N₄O₃Ru, 445.03 g mol⁻¹), gef. (ber.): C 15.65 % (16.19 %), H 1.97 % (1.81 %), Br 35.62 % (35.91 %), N 12.14 % (12.59 %).

Ausbeute: 81 mg (0.182 mmol), 18.3 % d. Th., orange-braunes Pulver.

MS ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$, $M = \text{C}_6\text{H}_8\text{Br}_2\text{N}_4\text{O}_3\text{Ru}$): ESI $^+$: $m/z = 463.8329$ (Ru₁-Muster, $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$, ber. 463.8329); ESI $^-$: $m/z = 444.7919$ (Ru₁-Muster, $[\text{M}-\text{H}]^-$, ber. 444.7918), 524.7192 (Ru₁-Muster, $[\text{M}+\text{Br}]^-$, ber. 526.7165), 890.5967 (Ru₂-Muster, $[2\text{M}-\text{H}]^-$, ber. 890.5911).

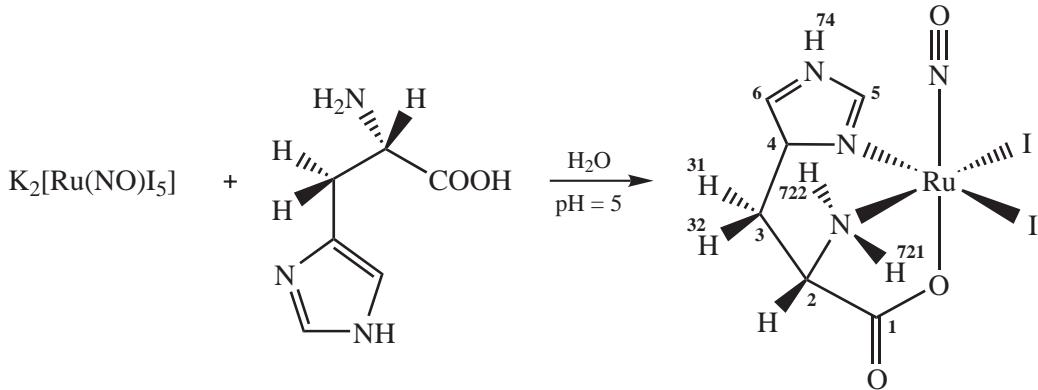
¹H-NMR-Spektroskopie (d_6 -DMSO, 399.78 MHz, 22 °C): $\delta = 13.25$ (s, 1 H, H74), 8.39 (s, 1 H, H5), 7.29 (s, 1 H, H6), 6.81–6.77 (m, 1 H, H721), 6.62 (d, ${}^2J_{\text{H}722,\text{H}721} = 9.4$ Hz, 1 H, H722), 3.94 (pq = ddd, ${}^3J_{\text{H}2,\text{H}721} \approx {}^3J_{\text{H}2,\text{H}31} \approx {}^3J_{\text{H}2,\text{H}32} \approx 4$ Hz, 1 H, H2), 3.31 (teilweise von H₂O-Signal überlagert) (d, ${}^2J_{\text{H}31,\text{H}32} \approx 18$ –19 Hz, 1 H, H31/32), 3.17 (ddd, ${}^2J_{\text{H}31,\text{H}32} = 17.5$ Hz, ${}^3J_{\text{H}31/32,\text{H}2} = 4.2$ Hz, ${}^4J_{\text{H}31/32,\text{H}721/722} = 1.1$ Hz, 1 H, H31/32) ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d_6 -DMSO, 100.53 MHz, 24 °C): $\delta = 178.75$ (C1), 139.28 (C5), 131.70 (C4), 116.02 (C6), 54.81 (C2), 26.43 (C3) ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3559$ (vw, br), 3204 (m), 3121 (m), 3033 (vw), 2942 (vw), 2903 (vw), 2845 (vw), 1889 (vs), 1648 (vs), 1597 (m), 1577 (m), 1496 (w), 1464 (w), 1434 (m), 1373 (m), 1348 (w), 1330 (w), 1304 (m), 1269 (w), 1227 (w), 1206 (vw), 1171 (m), 1158 (s), 1089 (m), 1065 (w), 1028 (w), 994 (w), 930 (w), 909 (w), 897 (w), 830 (w), 799 (vw), 730 (m), 716 (m), 677 (w), 648 (w), 620 (s) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektroskopie (DMSO): $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon) = 321$ (sh) (1312), 412 (sh) (168), 465 (sh) (82 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm.

5.5.3 [Ru(NO)I₂(L-his)] (3)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentaiodidonitrosylruthenat, L-Histidin, Iodwasserstoffsäure (verd.), Dimethylsulfoxid, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentaiodidonitrosylruthenat (571 mg, 0.677 mmol) und L-Histidin (105 mg, 0.677 mmol) werden in 100 mL Wasser gelöst. Der pH-Wert wird mit Iodwasserstoffsäure (verd.) auf fünf eingestellt, dann lässt man die Lösung zwei Stunden bei 100 °C röhren. Anschließend entfernt man das Lösemittel am Rotationsverdampfer, suspendiert den Rückstand in 6 mL Wasser und zentrifugiert. Der klare Überstand wird verworfen, der Rückstand mit 1 mL Wasser aufgenommen und zentrifugiert

5 Experimenteller Teil

und das erhaltene Produkt im Vakuum getrocknet. Kristalle von **3** erhält man innerhalb eines Tages durch Umkristallisation einer geringen Menge des braunen Feststoffs aus Wasser/DMSO (6/1) und Lagerung bei 4 °C.

Summenformel: C₆H₈I₂N₄O₃Ru (539.03 g mol⁻¹, **3**).

Elementaranalyse (ber. für C₆H₈I₂N₄O₃Ru · H₂O, 557.05 g mol⁻¹) (IR-Spektrum belegt die Anwesenheit von H₂O), gef. (ber.): C 12.71 % (12.94 %), H 1.64 % (1.81 %), I 45.25 % (45.56 %), N 9.82 % (10.06 %).

Ausbeute: 217 mg (0.390 mmol), 57.6 % d. Th., braunes Pulver.

MS (H₂O/CH₃CN, *M* = C₆H₈I₂N₄O₃Ru): ESI⁺: *m/z* = 540.7807 (Ru₁-Muster, [M+H]⁺, ber. 540.7804), 557.8073 (Ru₁-Muster, [M+NH₄]⁺, ber. 557.8069), 685.7198 (Ru₁-Muster, [M+H+I+NH₄]⁺, ber. 685.7192), 1207.4706 (Ru₂-Muster, [2M+2H+I]⁺, ber. 1207.4673), 1225.4963 (Ru₂-Muster, [2M+H+I+NH₄]⁺, ber. 1224.4939), 1352.4110 (Ru₂-Muster, [2M+2H+2I+NH₄]⁺, ber. 1352.4062); ESI⁻: *m/z* = 538.7660 (Ru₁-Muster, [M-H]⁻, ber. 538.7658), 666.6787 (Ru₁-Muster, [M+I]⁻, ber. 666.6781), 794.5916 (Ru₁-Muster, [M+H+2I]⁻, ber. 794.5904), 1205.4568 (Ru₂-Muster, [2M+I]⁻, ber. 1205.4528), 1333.3693 (Ru₂-Muster, [2M+H+2I]⁻, ber. 1333.3651), 1461.2827 (Ru₂-Muster, [2M+2H+3I]⁻, ber. 1461.2774).

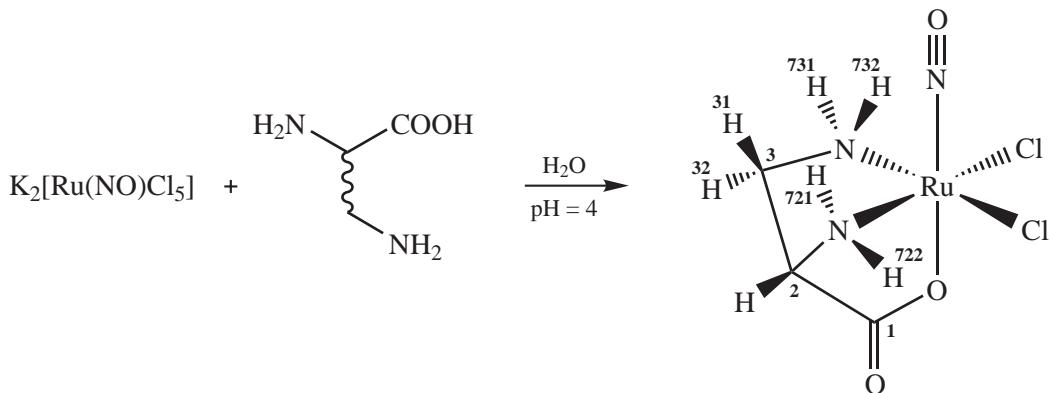
¹H-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 399.78 MHz, 20 °C): δ = 13.21 (s, 1 H, H74), 8.52 (s, 1 H, H5), 7.29 (s, 1 H, H6), 6.75 (d, ²J_{H722,H721} = 9.9 Hz, 1 H, H722), 6.65–6.61 (m, 1 H, H721), 3.86 (pq = ddd, ³J_{H2,H721} ≈ ³J_{H2,H31} ≈ ³J_{H2,H32} ≈ 4–5 Hz, 1 H, H2), 3.27 (teilweise von H₂O-Signal überlagert) (d, ²J_{H31,H32} ≈ 18–19 Hz, 1 H, H31/32), 3.18 (dd, ²J_{H31,H32} = 17.9 Hz, ³J_{H31/32,H2} = 3.9 Hz, 1 H, H31/32) ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 100.53 MHz, 24 °C): δ = 179.70 (C1), 141.20 (C5), 131.56 (C4), 115.91 (C6), 53.44 (C2), 26.14 (C3) ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): ̄ = 3564 (vw, br), 3222 (m), 3202 (m), 3132 (m), 3115 (m), 3029 (vw), 2921 (vw), 2896 (vw), 2842 (vw), 1873 (vs), 1726 (w), 1634 (vs), 1593 (s), 1573 (m), 1512 (vw), 1496 (w), 1471 (w), 1432 (m), 1373 (m), 1347 (w), 1333 (vw), 1307 (m), 1270 (m), 1228 (w), 1204 (w), 1193 (w), 1146 (s), 1092 (m), 1065 (w), 1039 (vw), 1025 (w), 992 (w), 934 (w), 910 (w), 892 (w), 825 (w), 793 (vw), 765 (s), 747 (s), 714 (m), 684 (vw), 673 (w), 659 (vw), 646 (w), 631 (vw), 618 (vs), 605 (m) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektroskopie (DMSO): λ_{max}(ε) = 353 (3406), 493 (sh) (351 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm.

5.5.4 [Ru(NO)Cl₂(rac-dap)] (4)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat, *rac*-2,3-Diaminopropionsäuremonohydrochlorid, Kaliumchlorid, Kalilauge (1 M), Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat (802 mg, 2.07 mmol), *rac*-2,3-Diaminopropionsäuremonohydrochlorid (584 mg, 4.15 mmol) und Kaliumchlorid (1.55 g, 20.8 mmol) werden in 250 mL Wasser gelöst. Der pH-Wert wird mit Kalilauge (1 M) auf vier eingestellt und die Reaktionsmischung zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend entfernt man das Lösemittel am Rotationsverdampfer, nimmt den Kolbeninhalt mit 10 mL Wasser auf und zentrifugiert die Suspension. Der klare Überstand wird verworfen, der Rückstand dreimal mit je 10 mL Wasser aufgenommen und zentrifugiert und das erhaltene Produkt im Vakuum getrocknet. Kristalle von **4** bilden sich innerhalb eines Tages durch Umkristallisation einer geringen Menge des orangefarbenen Feststoffs aus Wasser und Lagerung der Lösung bei 4 °C.

Summenformel: C₃H₇Cl₂N₃O₃Ru (305.08 g mol⁻¹, **4**).

Elementaranalyse (ber. für C₃H₇Cl₂N₃O₃Ru, 305.08 g mol⁻¹), gef. (ber.): C 11.69 % (11.81 %), H 2.41 % (2.31 %), Cl 23.10 % (23.24 %), N 13.61 % (13.77 %).

Ausbeute: 244 mg (0.800 mmol), 38.5 % d. Th., orangefarbenes Pulver.

MS (H₂O/CH₃CN, *M* = C₃H₇Cl₂N₃O₃Ru): ESI⁻: *m/z* = 305.8818 (Ru₁-Muster, [M-H]⁻, ber. 305.8824), 341.8584 (Ru₁-Muster, [M+Cl]⁻, ber. 341.8585), 610.7722 (Ru₂-Muster, [2M-H]⁻, ber. 610.7724), 646.7466 (Ru₂-Muster, [2M+Cl]⁻, ber. 646.7486), 915.6564 (Ru₃-Muster, [3M-H]⁻, ber. 914.6634), 951.6393 (Ru₃-Muster, [3M+Cl]⁻, ber. 951.6389).

¹H-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 400.18 MHz, 22 °C): δ = 6.87 (d, ²J_{H721,H722} = 7.9 Hz, 1 H, H721/722), 6.39–6.34 (m, 1 H, H731/732), 6.32–6.24 (m, 2 H, H721/722+H731/732), 3.61 (s, 1 H, H2), 2.91–2.81 (m, 2 H, H31+32) ppm.

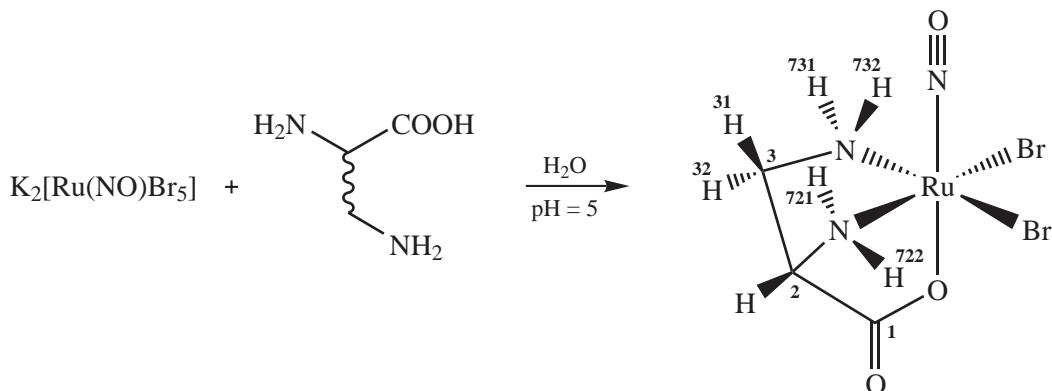
¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 100.63 MHz, 25 °C): δ = 175.05 (C1), 63.71 (C2), 43.55 (C3) ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): ν = 3230 (m), 3222 (m), 3112 (m), 3059 (m), 2975 (vw), 2967 (vw), 2870 (vw), 1864 (vs), 1690 (vs), 1674 (s), 1583 (m), 1441 (w), 1369 (s), 1339 (w),

1308 (vw), 1296 (w), 1265 (s), 1218 (m), 1177 (w), 1151 (w), 1127 (vs), 1027 (m), 993 (m), 956 (w), 909 (m), 864 (m), 830 (w), 790 (m), 761 (w), 746 (m), 642 (w), 625 (w), 611 (m) cm^{-1} .

UV/Vis-Spektroskopie (DMSO): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 362$ (205), 391 (216), 475 (sh) ($45 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$) nm.

5.5.5 $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{rac-dap})]$ (5)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat, *rac*-2,3-Diaminopropionsäuremonohydrobromid, Kalilauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat (649 mg, 1.07 mmol) und *rac*-2,3-Diaminopropionsäuremonohydrobromid (198 mg, 1.07 mmol) werden in 100 mL Wasser gelöst. Der pH-Wert wird mit Kalilauge (0.1 M) auf fünf eingestellt und die Reaktionsmischung 45 Minuten bei 100 °C gerührt. Dann lässt man die Lösung abkühlen, stellt den pH-Wert erneut mit Kalilauge (0.1 M) auf fünf ein und röhrt weitere drei Stunden bei 100 °C, wobei man die Reaktion alle 30 Minuten unterbricht, um den pH-Wert auf fünf anzupassen. Anschließend entfernt man das Lösemittel am Rotationsverdampfer, nimmt den Kolbeninhalt mit 10 mL Wasser auf und zentrifugiert. Das Zentrifugat wird verworfen und der Rückstand zweimal mit je 1 mL Wasser aufgenommen und erneut zentrifugiert. Nach dem Trocknen im Vakuum liegt das Produkt in Form eines braunen Pulvers der Zusammensetzung **5** + H_2O vor.

Summenformel: $\text{C}_3\text{H}_7\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{Ru}$ (393.98 g mol $^{-1}$, **5**), $\text{C}_3\text{H}_9\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_4\text{Ru}$ (412.00 g mol $^{-1}$, **5** + H_2O).

Elementaranalyse (ber. für $\text{C}_3\text{H}_9\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_4\text{Ru}$, 412.00 g mol $^{-1}$) (TG zeigt 4.03 % Massenabnahme im Temperaturbereich von 25–100 °C, ber. 4.37 %), gef. (ber.): C 8.82 % (8.75 %), H 2.00 % (2.20 %), Br 39.03 % (38.79 %), N 10.29 % (10.20 %).

Ausbeute: 87.0 mg (0.211 mmol), 19.8 % d. Th., braunes Pulver.

MS ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$, $M = \text{C}_3\text{H}_7\text{Br}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{Ru}$): ESI $^+$: $m/z = 412.8224$ (Ru₁-Muster, $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$, ber. 412.8220), 806.6131 (Ru₂-Muster, $[\text{2M}+\text{NH}_4]^+$, ber. 807.6101); ESI $^-$: $m/z = 475.7055$ (Ru₁-Muster, $[\text{M}+\text{Br}]^-$, ber. 475.7055).

$^1\text{H-NMR-Spektroskopie}$ (d_6 -DMSO, 399.78 MHz, 22 °C): $\delta = 6.82$ (d, $^2J_{\text{H}721,\text{H}722} = 9.0$ Hz, 1 H, H721/722), 6.47 (pt = dd, $^2J_{\text{H}732,\text{H}731} \approx ^3J_{\text{H}732,\text{H}31} \approx 8\text{--}9$ Hz, 1 H, H732), 6.36 (d, $^2J_{\text{H}721,\text{H}722} = 9.0$ Hz,

5 Experimenteller Teil

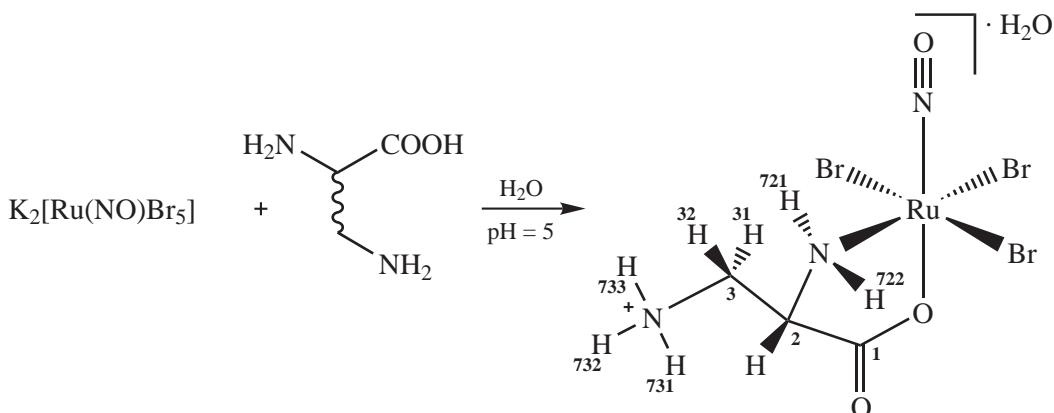
1 H, H721/722), 6.25 (pq = ddd, $^2J_{\text{H}731,\text{H}732} \approx ^3J_{\text{H}731,\text{H}31} \approx ^3J_{\text{H}731,\text{H}32} \approx 8\text{--}9 \text{ Hz}$, 1 H, H731), 3.57 (s, 1 H, H2), 2.91–2.77 (m, 2 H, H31+32) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie (d_6 -DMSO, 100.53 MHz, 24 °C): $\delta = 175.35$ (C1), 63.80 (C2), 43.57 (C3) ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3491$ (vw, br), 3236 (m), 3197 (m), 3130 (m), 3034 (m), 2966 (vw), 2882 (vw), 1888 (s), 1867 (vs), 1684 (vs), 1669 (vs), 1603 (vw), 1581 (s), 1443 (w), 1367 (s), 1334 (w), 1309 (vw), 1297 (w), 1267 (s), 1209 (w), 1173 (w), 1167 (w), 1143 (w), 1113 (s), 1026 (m), 992 (m), 955 (w), 907 (m), 863 (m), 826 (w), 780 (m), 752 (vw), 737 (m), 639 (m), 620 (w), 608 (s) cm^{-1} .

UV/Vis-Spektroskopie (DMSO): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 312$ (sh) (1348), 403 (sh) (247), 470 (sh) (122 $\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$) nm.

5.5.6 $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{rac-dapH})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat, *rac*-2,3-Diaminopropionsäuremonohydrobromid, Kalilauge (1 M), Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat (581 mg, 0.954 mmol) und *rac*-2,3-Diaminopropionsäuremonohydrobromid (177 mg, 0.957 mmol) werden in 100 mL Wasser gelöst. Der pH-Wert wird mit Kalilauge (1 M) auf fünf eingestellt und die Reaktionslösung zwei Stunden bei 100 °C gerührt. Anschließend entfernt man das Lösemittel am Rotationsverdampfer, suspendiert den Kolbeninhalt in 10 mL Wasser und zentrifugiert. Der klare Überstand wird verworfen, der Rückstand zweimal mit je 5 mL Wasser aufgenommen und zentrifugiert und das erhaltene Produkt im Vakuum getrocknet. Kristalle von **6** erhält man innerhalb eines Tages durch Umkristallisation des rot-braunen Feststoffs aus Wasser und Lagerung bei 4 °C.

Summenformel: $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{Br}_3\text{N}_3\text{O}_4\text{Ru}$ (492.91 g mol⁻¹, **6**), $\text{C}_3\text{H}_8\text{Br}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{Ru}$ (474.90 g mol⁻¹, **6** – H_2O).

Elementaranalyse (ber. für $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{Br}_3\text{N}_3\text{O}_4\text{Ru}$, 492.91 g mol⁻¹), gef. (ber.): C 7.34 % (7.31 %), H 2.05 % (2.04 %), Br 48.39 % (48.63 %), N 8.56 % (8.52 %).

Ausbeute: 149 mg (0.302 mmol), 31.7 % d. Th., rot-braune Kristalle.

MS ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$, $M = \text{C}_3\text{H}_8\text{Br}_3\text{N}_3\text{O}_3\text{Ru}$): ESI $^+$: $m/z = 494.7463$ (Ru₁-Muster, $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$, ber. 494.7466), 557.7750 (Ru₁-Muster, $[\text{M}+\text{Br}+2\text{H}]^+$, ber. 557.6457), 952.4385 (Ru₂-Muster, $[2\text{M}+\text{H}]^+$, ber. 952.4339), 1427.1607 (Ru₃-Muster, $[3\text{M}+\text{H}]^+$, ber. 1425.1488); ESI $^-$: $m/z = 473.7066$ (Ru₁-Muster, $[\text{M}-\text{H}]^-$, ber. 475.7055), 950.4204 (Ru₂-Muster, $[2\text{M}-\text{H}]^-$, ber. 950.4193), 1423.1381 (Ru₃-Muster, $[3\text{M}-\text{H}]^-$, ber. 1423.1342).

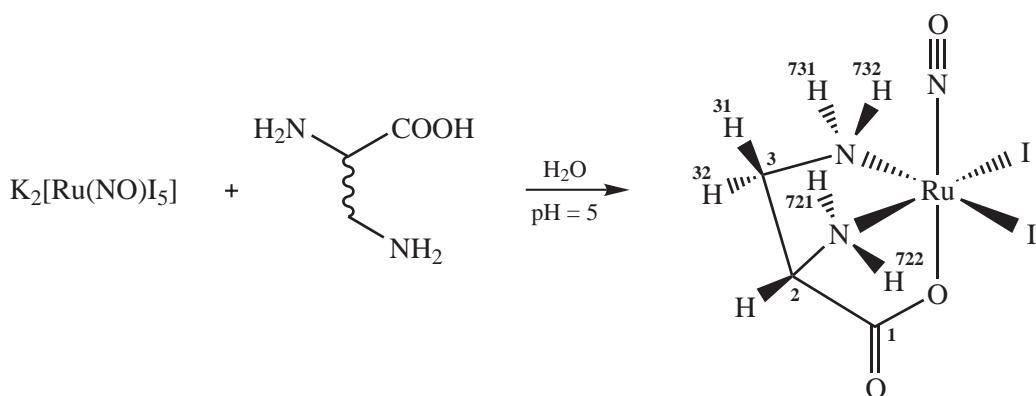
¹H-NMR-Spektroskopie (d_6 -DMSO, 399.78 MHz, 23 °C): $\delta = 7.78$ (s, 3 H, H731+732+733), 6.57 (pt = dd, $^2J_{\text{H}721,\text{H}722} \approx ^3J_{\text{H}721/722,\text{H}2} \approx 8\text{--}9$ Hz, 1 H, H721/722), 5.67 (pt = dd, $^2J_{\text{H}721,\text{H}722} \approx ^3J_{\text{H}721/722,\text{H}2} \approx 9\text{--}10$ Hz, 1 H, H721/722), 3.91 (pquint = dddd, $^3J_{\text{H}2,\text{H}721} \approx ^3J_{\text{H}2,\text{H}722} \approx ^3J_{\text{H}2,\text{H}31} \approx ^3J_{\text{H}2,\text{H}32} \approx 7\text{--}9$ Hz, 1 H, H2), 3.22 (dd, $^2J_{\text{H}31,\text{H}32} = 13.2$ Hz, $^3J_{\text{H}31/32,\text{H}2} = 6.9$ Hz, 1 H, H31/32), 3.01 (dd, $^2J_{\text{H}31,\text{H}32} = 13.2$ Hz, $^3J_{\text{H}31/32,\text{H}2} = 7.6$ Hz, 1 H, H31/32) ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d_6 -DMSO, 100.53 MHz, 24 °C): $\delta = 178.19$ (C1), 54.60 (C2), 41.26 (C3) ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3482$ (m), 3337 (w), 3175 (m), 3149 (m), 3111 (m), 2986 (vw), 2964 (vw), 2928 (vw), 2905 (vw), 2778 (vw), 2731 (vw), 2693 (vw), 2589 (w), 2522 (vw), 2496 (vw), 2462 (vw), 1885 (vs), 1641 (vs), 1614 (vs), 1579 (vs), 1480 (s), 1455 (w), 1402 (w), 1376 (s), 1349 (m), 1323 (s), 1278 (m), 1230 (w), 1172 (w), 1137 (s), 1119 (m), 1042 (w), 1022 (vw), 985 (m), 918 (m), 865 (m), 775 (w), 706 (w), 639 (vw), 619 (w) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektroskopie (DMSO): $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon) = 341$ (sh) (2242), 496 (135 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm.

5.5.7 [Ru(NO)I₂(rac-dap)] (7)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentaiodidonitrosylruthenat, *rac*-2,3-Diaminopropionsäuremonohydrogennitrat, Kalilauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentaiodidonitrosylruthenat (518 mg, 0.614 mmol) und *rac*-2,3-Diaminopropionsäuremonohydrogennitrat (103 mg, 0.616 mmol) werden in 100 mL Wasser gelöst. Der pH-Wert wird mit Kalilauge (0.1 M) auf fünf eingestellt und die Reaktionsmischung eine Stunde bei 100 °C gerührt. Dann lässt man die Lösung abkühlen, stellt den pH-Wert erneut mit Kalilauge (0.1 M) auf fünf

5 Experimenteller Teil

ein und röhrt weitere drei Stunden bei 100 °C, wobei man die Reaktion alle 45 Minuten unterbricht, um den pH-Wert auf fünf anzupassen. Anschließend entfernt man das Lösemittel am Rotationsverdampfer, nimmt den kristallinen Kolbeninhalt mit 10 mL Wasser auf und zentrifugiert. Der klare Überstand wird verworfen, der Rückstand zweimal mit je 2 mL Wasser aufgenommen und zentrifugiert und das erhaltene Produkt im Vakuum getrocknet. Rot-braune Kristalle von **7** fallen bereits während der Entfernung des Lösemittels am Rotationsverdampfer aus.

Summenformel: C₃H₇I₂N₃O₃Ru (487.99 g mol⁻¹, **7**).

Elementaranalyse (ber. für C₃H₇I₂N₃O₃Ru, 487.99 g mol⁻¹), gef. (ber.): C 7.43 % (7.38 %), H 1.48 % (1.45 %), I 50.11 % (52.01 %), N 8.57 % (8.61 %).

Ausbeute: 187 mg (0.383 mmol), 62.4 % d. Th., rot-braune Kristalle.

MS (H₂O/CH₃CN, $M = \text{C}_3\text{H}_7\text{I}_2\text{N}_3\text{O}_3\text{Ru}$): ESI⁺: $m/z = 506.7970$ (Ru₁-Muster, [M+NH₄]⁺, ber. 506.7959), 994.5634 (Ru₂-Muster, [2M+NH₄]⁺, ber. 994.5597); ESI⁻: $m/z = 487.7558$ (Ru₁-Muster, [M-H]⁻, ber. 487.7548), 615.6685 (Ru₁-Muster, [M+I]⁻, ber. 615.6671), 975.5218 (Ru₂-Muster, [2M-H]⁻, ber. 975.5186).

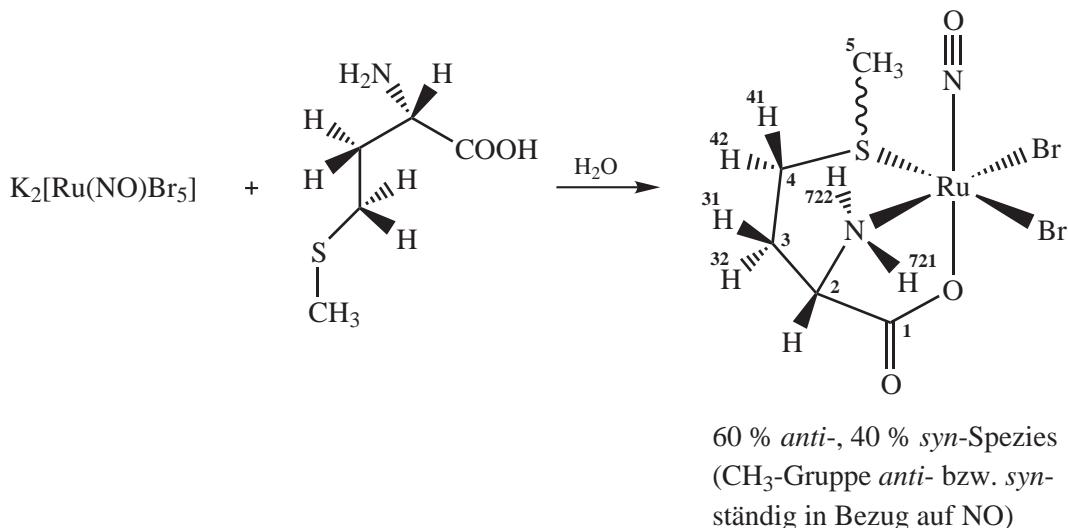
¹H-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 270.17 MHz, 23 °C): $\delta = 6.67$ (d, ${}^2J_{\text{H}721,\text{H}722} = 8.8$ Hz, 1 H, H721/722), 6.57 (pt = dd, ${}^2J_{\text{H}732,\text{H}731} \approx {}^3J_{\text{H}732,\text{H}31} \approx 8\text{--}9$ Hz, 1 H, H732), 6.46 (d, ${}^2J_{\text{H}721,\text{H}722} = 8.8$ Hz, 1 H, H721/722), 6.08 (pq = ddd, ${}^2J_{\text{H}731,\text{H}732} \approx {}^3J_{\text{H}731,\text{H}31} \approx {}^3J_{\text{H}731,\text{H}32} \approx 8\text{--}9$ Hz, 1 H, H731), 3.48–3.34 (vollständig von H₂O-Signal überlagert) (H2), 2.94–2.82 (m, 1 H, H31/32), 2.75–2.67 (m, 1 H, H31/32) ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 67.93 MHz, 26 °C): $\delta = 175.65$ (C1), 63.46 (C2), 43.46 (C3) ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3251$ (m), 3219 (m), 3199 (s), 3118 (w), 3016 (m), 2966 (vw), 2902 (vw), 2879 (vw), 1874 (vs), 1679 (vs), 1665 (vs), 1592 (w), 1572 (s), 1442 (w), 1365 (s), 1333 (m), 1311 (vw), 1294 (m), 1269 (s), 1203 (m), 1161 (m), 1134 (m), 1094 (s), 1025 (m), 992 (m), 955 (w), 905 (m), 863 (m), 828 (w), 824 (w), 780 (vw), 767 (w), 750 (w), 722 (w), 630 (m), 618 (w), 613 (vw), 603 (s) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektroskopie (DMSO): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 330$ (3030), 349 (sh) (2818), 494 (sh) (264 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm.

5.5.8 [Ru(NO)Br₂(L-met)] (8)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat, L-Methionin, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat (507 mg, 0.833 mmol) und L-Methionin (124 mg, 0.831 mmol) werden vorgelegt und mit 100 mL Wasser versetzt, dann röhrt man die Lösung eine Stunde bei 100 °C. Anschließend entfernt man das Lösemittel am Rotationsverdampfer, suspendiert den Kolbeninhalt in 10 mL Wasser und zentrifugiert. Der klare Überstand wird verworfen, der Rückstand noch zweimal mit je 7.5 mL Wasser aufgenommen und zentrifugiert und das orangefarbene Produkt im Vakuum getrocknet. Kristalle von **8** erhält man nach mehreren Wochen aus einer verdünnten wässrigen Lösung des Pulvers durch langsames Verdunsten des Lösemittels bei Raumtemperatur.

Summenformel: C₅H₁₀Br₂N₂O₃RuS (439.08 g mol⁻¹, **8**).

Elementaranalyse (ber. für C₅H₁₀Br₂N₂O₃RuS, 439.08 g mol⁻¹), gef. (ber.): C 13.52 % (13.68 %), H 2.35 % (2.30 %), Br 36.09 % (36.40 %), N 6.32 % (6.38 %), S 6.65 % (7.30 %).

Ausbeute: 230 mg (0.524 mmol), 62.9 % d. Th., orangefarbenes Pulver.

MS (H₂O/CH₃CN, *M* = C₅H₁₀Br₂N₂O₃RuS): ESI⁺: *m/z* = 457.8150 (Ru₁-Muster, [M+NH₄]⁺, ber. 457.8144), 897.5986 (Ru₂-Muster, [2M+NH₄]⁺, ber. 897.5950); ESI⁻: *m/z* = 438.7732 (Ru₁-Muster, [M-H]⁻, ber. 438.7733), 520.6967 (Ru₁-Muster, [M+Br]⁻, ber. 520.6970), 878.5538 (Ru₂-Muster, [2M-H]⁻, ber. 878.5539).

¹H-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 500.16 MHz, 25 °C): *anti*-Spezies: δ = 6.67–6.64 (m, 1 H, H721), 6.36 (d, ²J_{H722,H721} = 10.2 Hz, 1 H, H722), 3.74 (pq = ddd, ³J_{H2,H721} ≈ ³J_{H2,H31} ≈ ³J_{H2,H32} ≈ 4–5 Hz, 1 H, H2), 3.29 (ddd, ²J_{H41,H42} = 13.8 Hz, ³J_{H41/42,H31/32} = 6.9 Hz, ³J_{H41/42,H31/32} = 5.2 Hz, 1 H, H41/42), 2.73 (ddd, ²J_{H41,H42} = 13.8 Hz, ³J_{H41/42,H31/32} = 8.8 Hz, ³J_{H41/42,H31/32} = 5.0 Hz, 1 H, H41/42), 2.46 (s, 3 H, H5), 2.41–2.22 (m, 2 H, H31+32) ppm; *syn*-Spezies: δ = 6.67–6.64 (m, 1 H, H721), 6.36 (d, ²J_{H722,H721} = 10.2 Hz, 1 H, H722), 3.81 (pq = ddd, ³J_{H2,H721} ≈ ³J_{H2,H31} ≈ ³J_{H2,H32} ≈ 4–5 Hz, 1 H, H2), 3.14 (ddd, ²J_{H41,H42} = 14.0 Hz, ³J_{H41/42,H31/32} = 6.6 Hz, ³J_{H41/42,H31/32} = 5.0 Hz,

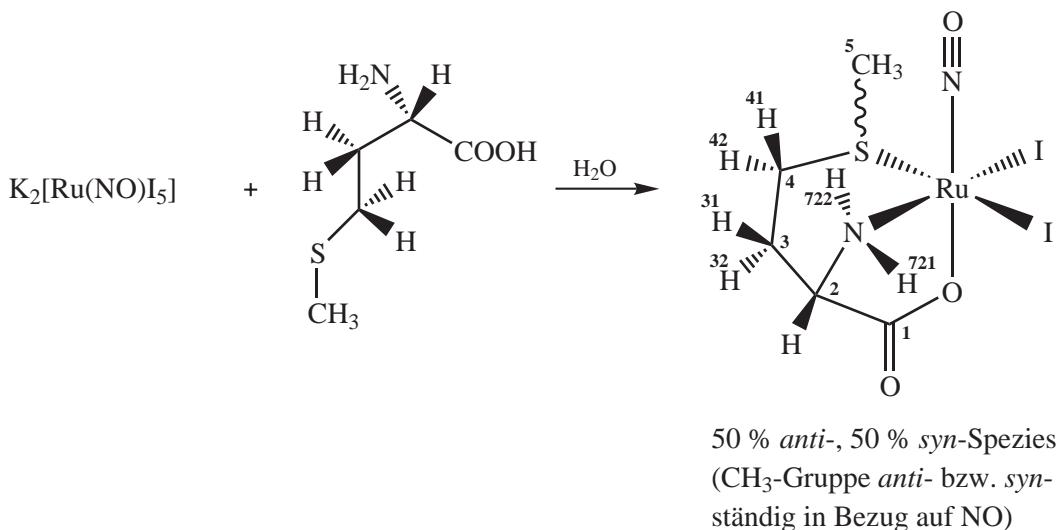
1 H, H41/42), 2.90 (ddd, $^2J_{\text{H}41,\text{H}42} = 14.0$ Hz, $^3J_{\text{H}41/42,\text{H}31/32} = 8.6$ Hz, $^3J_{\text{H}41/42,\text{H}31/32} = 5.2$ Hz, 1 H, H41/42), 2.71 (s, 3 H, H5), 2.41–2.22 (m, 2 H, H31+32) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie (d_6 -DMSO, 125.77 MHz, 26 °C): *anti*-Spezies: $\delta = 179.38$ (C1), 54.08 (C2), 30.80 (C4), 24.89 (C3), 19.92 (C5) ppm; *syn*-Spezies: $\delta = 178.99$ (C1), 54.61 (C2), 30.87 (C4), 24.24 (C3), 20.24 (C5) ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3200$ (m), 3121 (m), 2963 (vw), 2949 (vw), 2925 (vw), 2848 (vw), 1873 (vs), 1662 (vs), 1587 (m), 1432 (m), 1421 (vw), 1410 (m), 1363 (m), 1352 (m), 1344 (m), 1323 (m), 1318 (m), 1292 (s), 1276 (s), 1237 (vw), 1218 (vw), 1192 (vw), 1157 (m), 1146 (s), 1083 (vw), 1072 (vw), 1038 (vw), 1012 (vw), 997 (vw), 984 (vw), 965 (m), 959 (m), 922 (vw), 910 (m), 872 (w), 842 (w), 795 (w), 757 (w), 752 (w), 744 (w), 717 (vw), 703 (vw), 696 (vw), 676 (vw), 672 (vw), 660 (vw), 651 (vw), 648 (vw), 642 (vw), 631 (vw), 619 (m), 608 (s), 603 (m) cm^{-1} .

UV/Vis-Spektroskopie (DMSO): $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon) = 339$ (sh) (1528), 411 (259), 493 (sh) (105 $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$) nm.

5.5.9 $[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{L-met})]$ (9)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentaiodidonitrosylruthenat, L-Methionin, Kalilauge (0.1 M), Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentaiodidonitrosylruthenat (501 mg, 0.594 mmol) und L-Methionin (88.5 mg, 0.593 mmol) werden vorgelegt und mit 100 mL Wasser versetzt. Man stellt den pH-Wert mit Kalilauge (0.1 M) auf fünf ein und röhrt die Reaktionsmischung zwei Stunden bei 100 °C. Anschließend entfernt man das Lösemittel am Rotationsverdampfer, nimmt den Kolbeninhalt mit 10 mL Wasser auf und zentrifugiert die Suspension. Der klare Überstand wird verworfen, der Rückstand noch zweimal mit je 2.5 mL Wasser versetzt und zentrifugiert und das Produkt im Vakuum getrocknet. Man erhält **9** in Form eines braunen Pulvers.

Summenformel: $\text{C}_5\text{H}_{10}\text{I}_2\text{N}_2\text{O}_3\text{RuS}$ (533.09 g mol^{-1} , **9**).

5 Experimenteller Teil

Elementaranalyse (ber. für $C_5H_{10}I_2N_2O_3RuS \cdot 0.5 H_2O$, 542.10 g mol⁻¹) (IR-Spektrum belegt die Anwesenheit von H_2O), gef. (ber.): C 10.90 % (11.08 %), H 1.98 % (2.05 %), I 46.62 % (46.82 %), N 5.07 % (5.17 %), S 5.86 % (5.91 %).

Ausbeute: 275 mg (0.507 mmol), 85.4 % d. Th., braunes Pulver.

MS (H_2O/CH_3CN , $M = C_5H_{10}I_2N_2O_3RuS$): ESI⁺: $m/z = 534.7622$ (Ru₁-Muster, $[M+H]^+$, ber. 534.7619), 551.7887 (Ru₁-Muster, $[M+NH_4]^+$, ber. 551.7884), 1068.5201 (Ru₂-Muster, $[2M+H]^+$, ber. 1067.5179), 1084.5470 (Ru₂-Muster, $[2M+NH_4]^+$, ber. 1084.5444), 1601.2788 (Ru₃-Muster, $[3M+H]^+$, ber. 1601.2728), 1618.3050 (Ru₃-Muster, $[3M+NH_4]^+$, ber. 1618.2993); ESI⁻: $m/z = 532.7474$ (Ru₁-Muster, $[M-H]^-$, ber. 532.7473), 660.6602 (Ru₁-Muster, $[M+I]^-$, ber. 660.6596), 788.5731 (Ru₁-Muster, $[M+H+2I]^-$, ber. 788.5719), 1065.5068 (Ru₂-Muster, $[2M-H]^-$, ber. 1065.5033), 1193.4195 (Ru₂-Muster, $[2M+I]^-$, ber. 1193.4156), 1321.3330 (Ru₂-Muster, $[2M+H+2I]^-$, ber. 1321.3279), 1599.2653 (Ru₃-Muster, $[3M-H]^-$, ber. 1599.2582), 1727.1777 (Ru₃-Muster, $[3M+I]^-$, ber. 1727.1705).

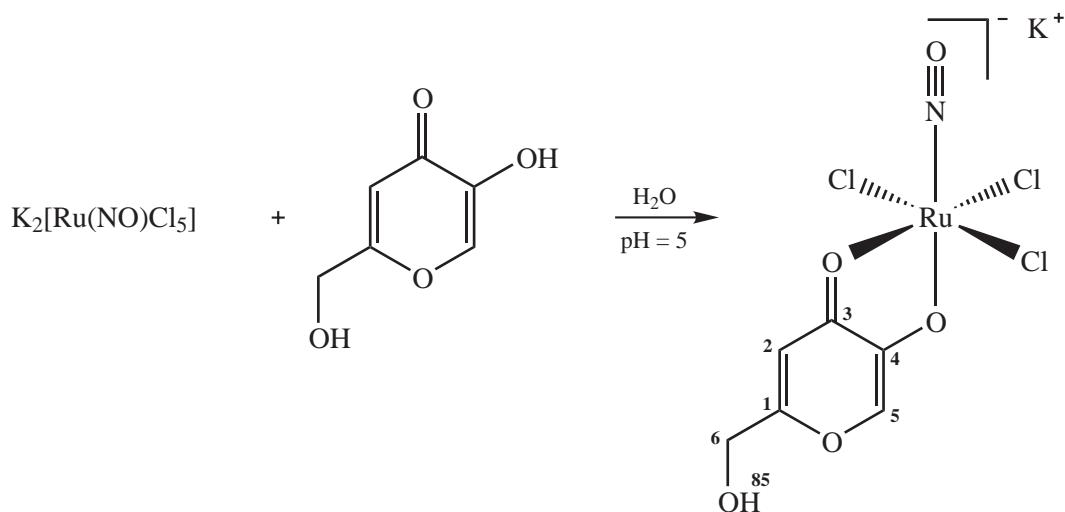
¹H-NMR-Spektroskopie (d_6 -DMSO, 500.16 MHz, 23 °C): *anti*-Spezies: $\delta = 6.54\text{--}6.44$ (m, 2 H, H721+722), 3.66 (m, 1 H, H2), 3.22 (ddd, $^2J_{H41,H42} = 14.2$ Hz, $^3J_{H41/42,H31/32} = 8.9$ Hz, $^3J_{H41/42,H31/32} = 5.3$ Hz, 1 H, H41/42), 2.90–2.84 (m, 1 H, H41/42), 2.47 (s, 3 H, H5), 2.45–2.35 (m, 1 H, H31/32), 2.29–2.22 (m, 1 H, H31/32) ppm; *syn*-Spezies: $\delta = 6.54\text{--}6.44$ (m, 2 H, H721+722), 3.73 (pq = ddd, $^3J_{H2,H721} \approx ^3J_{H2,H31} \approx ^3J_{H2,H32} \approx 3\text{--}5$ Hz, 1 H, H2), 3.13 (ddd, $^2J_{H41,H42} = 13.3$ Hz, $^3J_{H41/42,H31/32} = 8.0$ Hz, $^3J_{H41/42,H31/32} = 5.1$ Hz, 1 H, H41/42), 2.96 (ddd, $^2J_{H41,H42} = 13.3$ Hz, $^3J_{H41/42,H31/32} = 7.4$ Hz, $^3J_{H41/42,H31/32} = 5.5$ Hz, 1 H, H41/42), 2.71 (s, 3 H, H5), 2.45–2.35 (m, 1 H, H31/32), 2.29–2.22 (m, 1 H, H31/32) ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d_6 -DMSO, 125.77 MHz, 26 °C): *anti*-Spezies: $\delta = 181.16$ (C1), 52.24 (C2), 29.21 (C4), 23.73 (C3), 19.94 (C5) ppm; *syn*-Spezies: $\delta = 180.46$ (C1), 53.14 (C2), 30.79 (C4), 24.11 (C3), 21.12 (C5) ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3565$ (vw, br), 3208 (m), 3132 (m), 2956 (vw), 2918 (vw), 1860 (vs), 1841 (vs), 1732 (w), 1650 (vs), 1640 (vs), 1634 (vs), 1610 (s), 1429 (m), 1418 (m), 1364 (m), 1340 (m), 1308 (w), 1289 (m), 1225 (vw), 1179 (w), 1164 (w), 1151 (w), 1116 (m), 1082 (w), 1047 (vw), 1037 (vw), 1014 (w), 978 (w), 962 (m), 953 (m), 925 (w), 906 (w), 876 (w), 866 (w), 839 (m), 786 (w), 744 (w), 726 (vw), 703 (vw), 695 (vw), 679 (vw), 667 (vw), 657 (vw), 647 (vw), 641 (vw), 634 (vw), 620 (m), 610 (m), 607 (m) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektroskopie (DMSO): $\lambda_{\max}(\varepsilon) = 287$ (16329), 371 (3298), 504 (sh) (442 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm.

5.5.10 K[Ru(NO)Cl₃(koj)] (**10**)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat, Kojisäure, Kalilauge (1 M), Diethylether, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat (355 mg, 0.918 mmol) und Kojisäure (130 mg, 0.915 mmol) werden in 100 mL Wasser gelöst. Der pH-Wert wird mit Kalilauge (1 M) auf fünf eingestellt, dann lässt man die Reaktionsmischung eine Stunde bei 100 °C röhren. Anschließend entfernt man das Lösemittel am Rotationsverdampfer, nimmt den Kolbenrückstand in der Wärme mit 2.5 mL Wasser auf und filtriert die Lösung in ein Rollrandglas mit durchbohrtem Schnappdeckel. Nach drei bis vier Wochen bilden sich bei Raumtemperatur durch langsames Verdunsten des Lösemittels rot-braune Kristalle von **10**, die abfiltriert und mit 1.5 mL eisgekühltem Wasser und 50 mL Diethylether gewaschen werden. Nach dem Trocknen im Vakuum liegt das Produkt in Form rot-brauner Kristalle der Zusammensetzung **10** + 1/7 H₂O vor.

Summenformel: C₆H₅Cl₃KNO₅Ru (417.64 g mol⁻¹, **10**), C₆H_{5.28}Cl₃KNO_{5.14}Ru (420.21 g mol⁻¹, **10** + 1/7 H₂O).

Elementaranalyse (ber. für C₆H_{5.28}Cl₃KNO_{5.14}Ru, 420.21 g mol⁻¹) (TG zeigt 0.59 % Massenabnahme im Temperaturbereich von 25–250 °C, ber. 0.61 %), gef. (ber.): C 17.23 % (17.15 %), H 1.37 % (1.27 %), Cl 25.04 % (25.31 %), N 3.35 % (3.33 %).

Ausbeute: 83.0 mg (0.198 mmol), 21.5 % d. Th., rot-braune Kristalle.

MS (H₂O/CH₃CN, *M* = C₆H₅Cl₃KNO₅Ru): ESI⁺: *m/z* = 457.7530 (Ru₁-Muster, [M+K]⁺, ber. 457.7528), 876.5457 (Ru₂-Muster, [2M+K]⁺, ber. 874.5432); ESI⁻: *m/z* = 379.8289 (Ru₁-Muster, [M-K]⁻, ber. 379.8266), 796.6346 (Ru₂-Muster, [2M-K]⁻, ber. 796.6170).

¹H-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 399.78 MHz, 23 °C): δ = 8.32 (s, 1 H, H5), 6.90 (s, 1 H, H2), 5.83 (t, ³J_{H85,H6} = 5.5 Hz, 1 H, H85), 4.47 (d, ³J_{H6,H85} = 5.5 Hz, 2 H, H6) ppm.

¹H-NMR-Spektroskopie (D₂O, 399.78 MHz, 22 °C): δ = 8.19 (s, 1 H, H5), 6.99 (s, 1 H, H2), 4.57 (s, 2 H, H6) ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, 100.53 MHz, 24 °C): $\delta = 183.91$ (C3), 170.00 (C1), 158.96 (C4), 141.20 (C5), 107.39 (C2), 59.56 (C6) ppm.

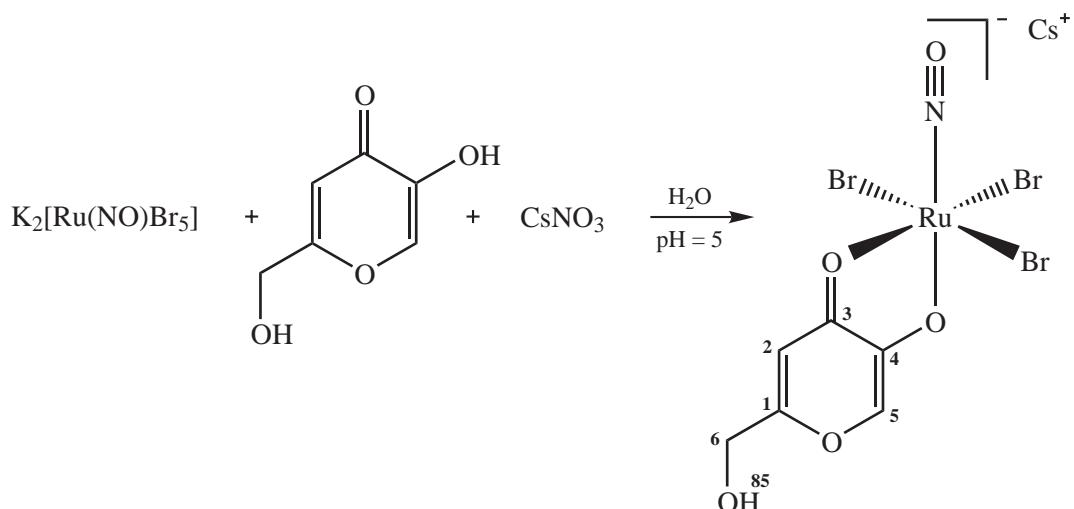
$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie (D_2O , $\delta(\text{Aceton}) = 30.89$ ppm, 100.53 MHz, 25 °C): $\delta = 184.75$ (C3), 171.12 (C1), 157.68 (C4), 144.87 (C5), 109.54 (C2), 60.48 (C6) ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3596$ (vw, br), 3395 (m), 3092 (w), 3070 (vw), 2971 (vw), 2912 (vw), 2870 (vw), 1878 (vs), 1665 (w), 1607 (m), 1558 (s), 1505 (s), 1486 (s), 1446 (m), 1399 (m), 1379 (w), 1343 (w), 1272 (m), 1264 (m), 1229 (s), 1202 (m), 1192 (m), 1151 (m), 1053 (m), 976 (w), 930 (m), 912 (w), 863 (m), 834 (m), 797 (m), 771 (m), 752 (w), 728 (vw), 720 (vw), 704 (vw), 691 (vw), 664 (m), 653 (m), 640 (w), 634 (w), 629 (w), 621 (w), 617 (w), 609 (w), 602 (w) cm^{-1} .

UV/Vis-Spektroskopie (D_2O): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 254$ (sh) (12762), 312 (8036), 478 (128 $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$) nm.

UV/Vis-Spektroskopie (DMSO): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 325$ (8399), 370 (sh) (2883), 410 (sh) (686), 485 (129), 528 (sh) (114 $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$) nm.

5.5.11 Cs[Ru(NO)Br₃(koj)] (11) (K[Ru(NO)Br₃(koj)] (12))



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat, Kojisäure, Kalilauge (1 M), Cäsiumnitrat, Wasser.

Durchführung: Zur Darstellung von Cs[Ru(NO)Br₃(koj)] (11) werden Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat (401 mg, 0.659 mmol) und Kojisäure (93.5 mg, 0.658 mmol) in 100 mL Wasser gelöst. Man lässt eine Stunde bei 100 °C röhren, stellt dann den pH-Wert der Lösung mit Kalilauge (1 M) auf fünf ein und röhrt weitere 30 Minuten bei 100 °C. Dann gibt man Cäsiumnitrat (128 mg, 0.657 mmol), gelöst in 5 mL Wasser, zu und entfernt das Lösemittel am Rotationsverdampfer. Der Kolbenrückstand wird in der Wärme mit 3 mL Wasser aufgenommen und nach dem Erkalten zentrifugiert. Der klare Überstand wird verworfen und der Feststoff noch zweimal in je 1 mL Wasser suspendiert und zentrifugiert. Anschließend befreit man das Produkt im Vakuum von allen flüchtigen Komponenten und erhält ein orange-braunes Pulver der Zusammensetzung **11 + 1.5 H₂O**.

5 Experimenteller Teil

Das Komplexanion $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{koj})]^-$ kann in Form des Kaliumsalzes $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{koj})]$ (**12**) kristallin erhalten werden. Dazu löst man Dikalumpentabromidonitrosylruthenat (471 mg, 0.774 mmol) und Kojisäure (110 mg, 0.774 mmol) in 100 mL Wasser und lässt die Reaktionsmischung eine Stunde bei 100 °C röhren. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, der Kolbenrückstand mit 2.5 mL Wasser aufgenommen und die Lösung in ein Rollrandglas mit durchbohrtem Schnappdeckel filtriert. Nach einem Monat bilden sich bei Raumtemperatur wenige rot-braune Kristalle. Aufgrund der geringen Ausbeute konnte mit Ausnahme der Röntgenstrukturanalyse keine Analytik von **12** durchgeführt werden.

Summenformel: $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_3\text{CsNO}_5\text{Ru}$ (644.80 g mol⁻¹, **11**), $\text{C}_6\text{H}_8\text{Br}_3\text{CsNO}_{6.5}\text{Ru}$ (671.82 g mol⁻¹, **11** + 1.5 H₂O) ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_3\text{KNO}_5\text{Ru}$ (550.99 g mol⁻¹, **12**)).

Elementaranalyse (ber. für $\text{C}_6\text{H}_8\text{Br}_3\text{CsNO}_{6.5}\text{Ru}$, 671.82 g mol⁻¹) (TG zeigt 3.73 % Massenabnahme im Temperaturbereich von 25–120 °C, ber. 4.02 %), gef. (ber.): C 11.22 % (10.73 %), H 1.08 % (1.20 %), Br 36.68 % (35.68 %), N 2.23 % (2.08 %).

Ausbeute: 85.1 mg (0.127 mmol), 19.2 % d. Th., orange-braunes Pulver.

MS (H₂O/CH₃CN, $M = \text{C}_6\text{H}_5\text{Br}_3\text{CsNO}_5\text{Ru}$): ESI⁺: $m/z = 779.4877$ (Ru₁-Muster, $[\text{M}+\text{Cs}]^+$, ber. 779.4834), 1424.0862 (Ru₂-Muster, $[2\text{M}+\text{Cs}]^+$, ber. 1424.0630); ESI⁻: $m/z = 511.6733$ (Ru₁-Muster, $[\text{M}-\text{Cs}]^-$, ber. 513.6737), 1158.2525 (Ru₂-Muster, $[2\text{M}-\text{Cs}]^-$, ber. 1158.2533).

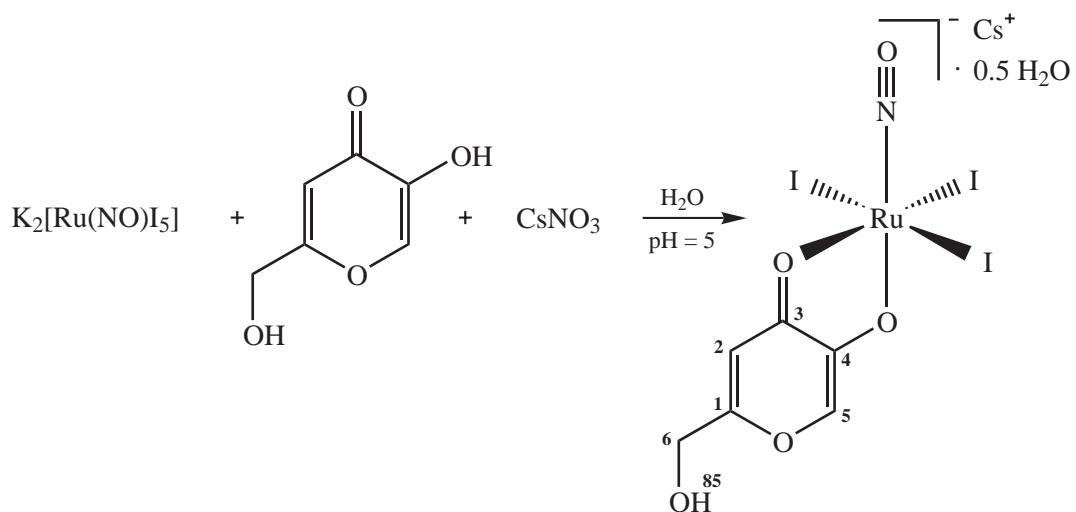
¹H-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 399.78 MHz, 22 °C): $\delta = 8.32$ (s, 1 H, H5), 6.91 (s, 1 H, H2), 5.82 (t, ${}^3J_{\text{H}85,\text{H}6} = 3.7$ Hz, 1 H, H85), 4.47 (d, ${}^3J_{\text{H}6,\text{H}85} = 3.7$ Hz, 2 H, H6) ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 100.53 MHz, 24 °C): $\delta = 183.82$ (C3), 169.95 (C1), 159.91 (C4), 141.29 (C5), 107.39 (C2), 59.57 (C6) ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3616$ (vw, br), 3507 (w), 3398 (vw, br), 3085 (vw), 3071 (vw), 2973 (vw), 2933 (vw), 2874 (vw), 1861 (vs), 1669 (vw), 1607 (m), 1556 (vs), 1484 (vs), 1462 (s), 1417 (vw), 1357 (vw), 1352 (vw), 1280 (w), 1235 (s), 1213 (w), 1189 (s), 1157 (w), 1058 (m), 1038 (w), 1010 (vw), 993 (vw), 984 (vw), 943 (vw), 922 (m), 912 (w), 859 (m), 836 (m), 798 (w), 777 (w), 754 (vw), 691 (w), 655 (w), 646 (w), 637 (vw), 633 (vw), 626 (vw), 622 (vw), 611 (w) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektroskopie (DMSO): $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon) = 330$ (9450), 522 (sh) (150 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm.

5.5.12 Cs[Ru(NO)I₃(koj)] · 0.5 H₂O (13)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentaiodidonitrosylruthenat, Kojisäure, Cäsiumnitrat, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentaiodidonitrosylruthenat (430 mg, 0.510 mmol) und Kojisäure (72.4 mg, 0.509 mmol) werden mit 100 mL Wasser versetzt und eine Stunde bei 100 °C gerührt. Anschließend gibt man Cäsiumnitrat (99.3 mg, 0.509 mmol), gelöst in 5 mL Wasser, zu und entfernt das Lösemittel am Rotationsverdampfer. Der Kolbeninhalt wird in der Wärme mit 4 mL Wasser aufgenommen und die Suspension nach dem Erkalten zentrifugiert. Der klare Überstand wird abpipettiert und der Rückstand noch zweimal in je 1 mL Wasser suspendiert und zentrifugiert. Man verwirft den verbliebenen Feststoff und filtriert die vereinigten Zentrifugate in ein Rollrandglas mit durchbohrtem Schnappdeckel. Nach drei bis vier Wochen bilden sich bei Raumtemperatur durch langsames Verdunsten des Lösemittels braune Kristalle von **13**, die abfiltriert, mit 1 mL Methanol gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet werden.

Summenformel: C₆H₆CsI₃NO_{5.5}Ru (794.81 g mol⁻¹, **13**), C₆H₅CsI₃NO₅Ru (785.80 g mol⁻¹, **13** – 0.5 H₂O).

Elementaranalyse (ber. für C₆H₆CsI₃NO_{5.5}Ru, 794.81 g mol⁻¹), gef. (ber.): C 8.94 % (9.07 %), H 0.93 % (0.76 %), I 46.12 % (47.90 %), N 1.80 % (1.76 %).

Ausbeute: 55.6 mg (0.0700 mmol), 13.7 % d. Th., braune Kristalle.

MS (H₂O/CH₃CN, M = C₆H₅CsI₃NO₅Ru): ESI⁺: *m/z* = 804.5765 (Ru₁-Muster, [M+NH₄]⁺, ber. 804.5740), 919.4486 (Ru₁-Muster, [M+Cs]⁺, ber. 919.4450); ESI⁻: *m/z* = 653.6342 (Ru₁-Muster, [M-Cs]⁻, ber. 653.6353), 1179.3657 (Ru₂-Muster, [2M–2Cs–I]⁻, ber. 1179.3671), 1440.1720 (Ru₂-Muster, [2M–Cs]⁻, ber. 1439.1770).

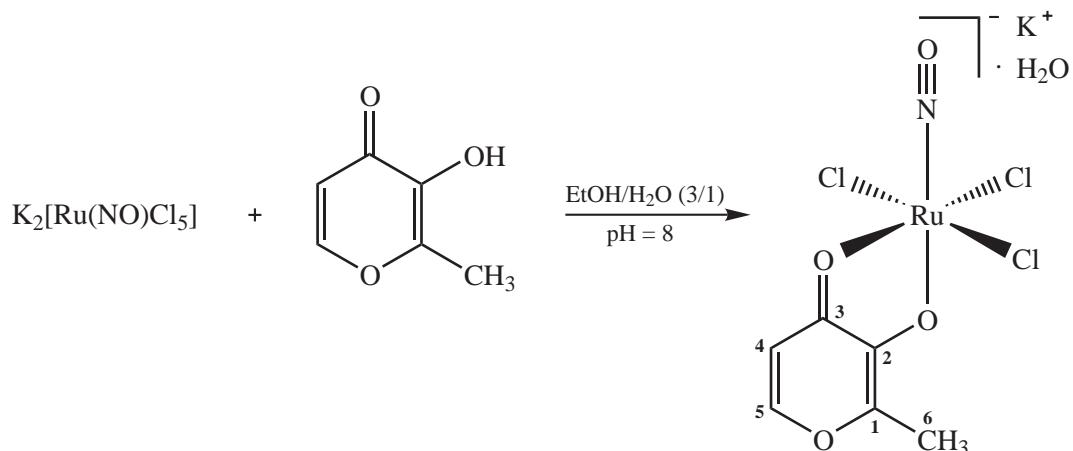
¹H-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 399.78 MHz, 22 °C): δ = 8.24 (s, 1 H, H5), 6.91 (s, 1 H, H2), 5.81 (t, ³J_{H85,H6} = 6.3 Hz, 1 H, H85), 4.45 (d, ³J_{H6,H85} = 6.3 Hz, 2 H, H6) ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 100.53 MHz, 22 °C): δ = 183.48 (C3), 169.75 (C1), 161.31 (C4), 141.13 (C5), 107.23 (C2), 59.55 (C6) ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3617$ (w), 3382 (w, br), 3283 (vw, br), 3075 (vw), 3057 (vw), 2928 (vw), 2865 (vw), 1845 (vs), 1648 (w), 1602 (m), 1550 (vs), 1474 (vs), 1367 (m), 1348 (m), 1273 (m), 1230 (s), 1185 (s), 1157 (m), 1049 (w), 1038 (m), 981 (w), 944 (vw), 909 (m), 864 (w), 826 (m), 795 (w), 774 (w), 755 (vw), 692 (w), 664 (vw), 657 (vw), 641 (w), 620 (vw), 610 (w) cm^{-1} .

UV/Vis-Spektroskopie (DMSO): $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon) = 298$ (sh) (15831), 346 (10158), 430 (7314), 532 (sh) (1013), 604 (sh) ($201 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$) nm.

5.5.13 K[Ru(NO)Cl₃(mal)] · H₂O (14)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat, 3-Hydroxy-2-methyl-4-pyron (Maltol), Kalilauge (0.1 M), Ethanol, Methanol, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat (538 mg, 1.39 mmol) und 3-Hydroxy-2-methyl-4-pyron (175 mg, 1.39 mmol) werden vorgelegt und mit 100 mL Ethanol/Wasser (3/1) versetzt. Der pH-Wert wird mit Kalilauge (0.1 M) auf acht eingestellt und die Lösung eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Anschließend entfernt man das Lösemittel am Rotationsverdampfer, nimmt den Kolbenrückstand mit 14 mL Methanol auf und filtriert die Suspension. Das Filtrat wird erneut von Lösemittel befreit und der Rückstand in der Wärme mit 3 mL Methanol aufgenommen. Die Suspension wird wieder filtriert, das Filtrat einrotiert und der Rückstand mit 1.5 mL Methanol aufgenommen. Die Suspension wird nun zentrifugiert, der klare Überstand verworfen und der erhaltene amorphe Feststoff (braun, dunkelviolettt, weiß) im Vakuum getrocknet. Braune Kristalle von **14** – eingebettet in eine mikrokristalline Matrix aus Edukten (dunkelviolettt, weiß) – erhält man innerhalb von zwei Wochen aus einer verdünnten methanolischen Lösung des Feststoffs durch langsames Verdunsten des Lösemittels bei Raumtemperatur. Aus NMR- und IR-spektroskopischen Untersuchungen sowie elementaranalytischen Bestimmungen (C, H, Cl, K, N, Ru) ergibt sich eine ungefähre stöchiometrische Zusammensetzung des amorphen Feststoffs von **14** + 2 K₂[Ru(NO)Cl₅] + malH + 2 MeOH.

Summenformel: C₆H₇Cl₃KNO₅Ru (419.65 g mol⁻¹, **14**), C₆H₅Cl₃KNO₄Ru (401.64 g mol⁻¹, **14** – H₂O), C₁₄H₂₁Cl₁₃K₅N₃O₁₂Ru₃ (1382.92 g mol⁻¹, **14** + 2 K₂[Ru(NO)Cl₅] + malH + 2 MeOH).

5 Experimenteller Teil

Elementaranalyse (ber. für $C_{14}H_{21}Cl_{13}K_5N_3O_{12}Ru_3$, 1382.92 g mol⁻¹), gef. (ber.): C 11.06 % (12.16 %), H 1.45 % (1.53 %), Cl 34.44 % (33.33 %), K 13.82 % (14.14 %), N 3.03 % (3.04 %), Ru 22.02 % (21.93 %).

Ausbeute: 42.5 mg (0.0307 mmol), 2.21 % d. Th., amorpher Feststoff (braun, dunkelviolett, weiß).

MS (MeOH/H₂O/CH₃CN, $M = C_6H_5Cl_3KNO_4Ru$): ESI⁺: $m/z = 441.7574$ (Ru₁-Muster, [M+K]⁺, ber. 441.7579); ESI⁻: $m/z = 291.7857$ (Ru₁-Muster, [Cl₄H₂NO₂Ru]⁻, ber. 291.7866), 363.8300 (Ru₁-Muster, [M-K]⁻, ber. 363.8316), 764.6242 (Ru₂-Muster, [2M-K]⁻, ber. 764.6272).

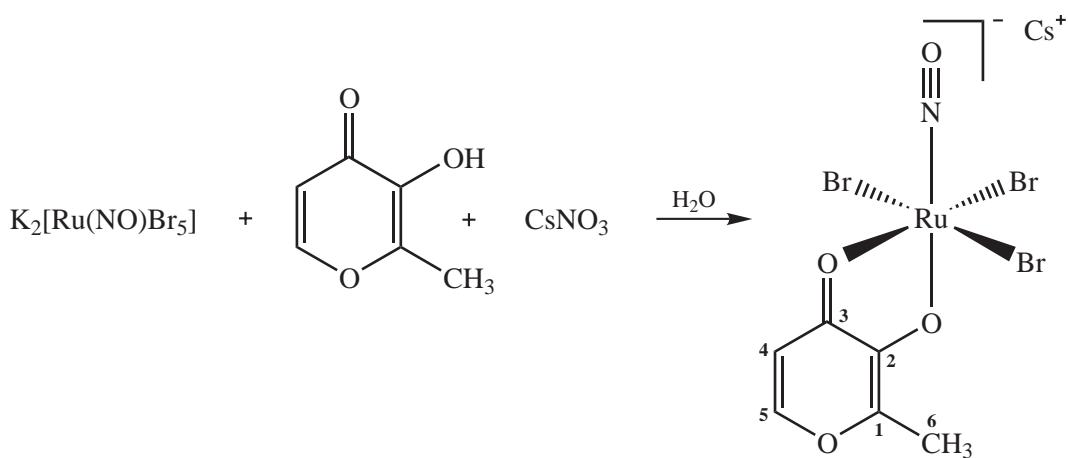
¹H-NMR-Spektroskopie (d_6 -DMSO, 399.78 MHz, 25 °C): K[Ru(NO)Cl₃(mal)]: $\delta = 8.32$ (d, $^3J_{H5,H4} = 5.1$ Hz, 1 H, H5), 6.96 (d, $^3J_{H4,H5} = 5.1$ Hz, 1 H, H4), 2.43 (s, 3 H, H6) ppm; malH: $\delta = 8.03$ (d, $^3J_{H5,H4} = 5.5$ Hz, 1 H, H5), 6.33 (d, $^3J_{H4,H5} = 5.5$ Hz, 1 H, H4), 2.24 (s, 3 H, H6) ppm; MeOH: $\delta = 3.16$ (s, 3 H, CH₃OH) ppm (K[Ru(NO)Cl₃(mal)]/malH/MeOH = 1/1/2).

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d_6 -DMSO, 100.53 MHz, 25 °C): K[Ru(NO)Cl₃(mal)]: $\delta = 181.10$ (C3), 156.40 (C2), 155.44 (C5), 153.23 (C1), 110.94 (C4), 14.23 (C6) ppm; malH: $\delta = 172.49$ (C3), 154.64 (C5), 149.20 (C1), 142.89 (C2), 113.52 (C4), 13.94 (C6) ppm; MeOH: $\delta = 48.56$ (CH₃OH) ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3340$ (w, br), 3112 (vw), 3069 (vw), 2974 (vw), 2948 (vw), 2924 (vw), 1901 (s), 1857 (vs), 1623 (w), 1604 (m), 1550 (s), 1474 (vs), 1378 (w), 1359 (w), 1263 (s), 1202 (s), 1092 (w), 1064 (w), 1042 (w), 1026 (w), 927 (m), 847 (m), 830 (m), 751 (vw), 731 (w), 701 (vw), 692 (vw), 656 (w), 639 (vw), 628 (vw), 614 (vw) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektroskopie (DMSO): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 320$ (sh) (1558), 408 (sh) (300), 421 (sh) (250), 492 (sh) (82 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm.

5.5.14 Cs[Ru(NO)Br₃(mal)] (15)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat, 3-Hydroxy-2-methyl-4-pyron (Maltol), Cäsiumnitrat, Methanol, Wasser.

5 Experimenteller Teil

Durchführung: Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat (396 mg, 0.650 mmol) und 3-Hydroxy-2-methyl-4-pyron (82 mg, 0.650 mmol) werden mit 100 mL Wasser versetzt, dann lässt man die Lösung eine Stunde bei 100 °C röhren. Anschließend gibt man Cäsiumnitrat (127 mg, 0.652 mmol), gelöst in 5 mL Wasser, zu und entfernt das Lösemittel am Rotationsverdampfer. Der Kolbenrückstand wird in der Wärme mit 3 mL Wasser aufgenommen und nach dem Erkalten zentrifugiert. Man filtriert den klaren Überstand in ein Rollrandglas mit durchbohrtem Schnappdeckel und erhält bei Raumtemperatur innerhalb von drei Tagen einen amorphen Niederschlag, der zentrifugiert wird. Der Überstand wird verworfen und der Rückstand zunächst in 0.5 mL Wasser, dann zweimal in je 0.5 mL Methanol suspendiert, zentrifugiert und im Vakuum getrocknet. Man erhält **15** in Form eines braunen Pulvers.

Summenformel: $C_6H_5Br_3CsNO_4Ru$ (628.80 g mol⁻¹, **15**).

Elementaranalyse (ber. für $C_6H_5Br_3CsNO_4Ru$, 628.80 g mol⁻¹), gef. (ber.): C 11.62 % (11.46 %), H 0.90 % (0.80 %), Br 38.02 % (38.12 %), N 2.29 % (2.23 %).

Ausbeute: 41.8 mg (0.0665 mmol), 10.2 % d. Th., braunes Pulver.

MS (MeOH/H₂O/CH₃CN, $M = C_6H_5Br_3CsNO_4Ru$): ESI⁺: $m/z = 763.4945$ (Ru₁-Muster, [M+Cs]⁺, ber. 763.4885), 1390.0952 (Ru₂-Muster, [2M+Cs]⁺, ber. 1392.0732); ESI⁻: $m/z = 497.6764$ (Ru₁-Muster, [M-Cs]⁻, ber. 497.6787), 1126.2620 (Ru₂-Muster, [2M-Cs]⁻, ber. 1126.2634).

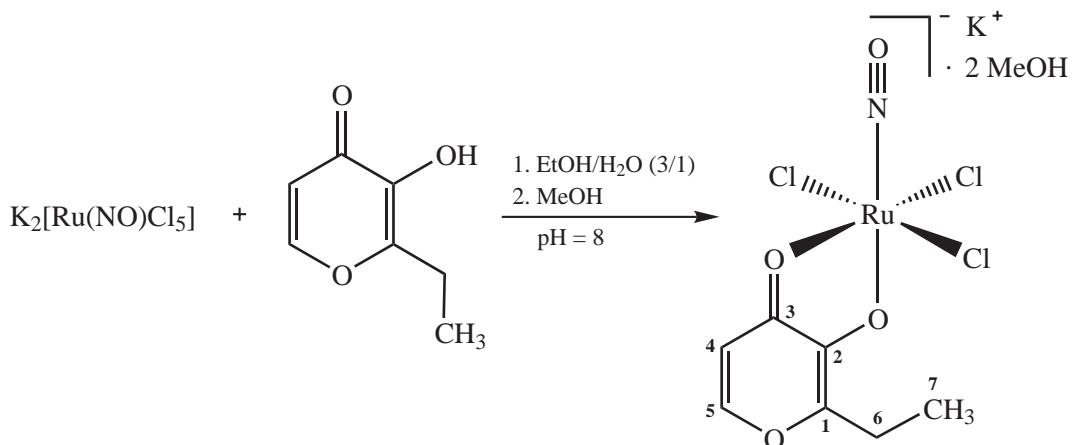
¹H-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 399.78 MHz, 22 °C): $\delta = 8.30$ (d, $^3J_{H5,H4} = 5.2$ Hz, 1 H, H5), 6.97 (d, $^3J_{H4,H5} = 5.2$ Hz, 1 H, H4), 2.42 (s, 3 H, H6) ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 100.53 MHz, 24 °C): $\delta = 181.06$ (C3), 157.42 (C2), 155.35 (C5), 153.27 (C1), 110.91 (C4), 14.29 (C6) ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3505$ (vw, br), 3118 (vw), 3098 (vw), 3060 (vw), 3037 (vw), 3010 (vw), 2973 (vw), 1843 (vs), 1658 (vw), 1602 (m), 1573 (w), 1548 (s), 1504 (vw), 1470 (vs), 1376 (m), 1356 (w), 1281 (w), 1266 (s), 1247 (w), 1207 (s), 1093 (m), 1059 (vw), 1047 (w), 1019 (w), 939 (w), 926 (m), 880 (vw), 849 (m), 831 (m), 827 (m), 754 (vw), 729 (m), 691 (vw), 653 (m), 634 (vw), 630 (vw), 620 (w), 613 (w), 607 (w) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektroskopie (DMSO): $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon) = 336$ (9821), 413 (sh) (1914), 514 (sh) (191), 544 (sh) (163 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm.

5.5.15 K[Ru(NO)Cl₃(emal)] · 2 MeOH (16)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat, 2-Ethyl-3-hydroxy-4-pyron (Ethylmaltol), Kalilauge (0.1 M), Ethanol, Methanol, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat (476 mg, 1.23 mmol) und 2-Ethyl-3-hydroxy-4-pyron (172 mg, 1.23 mmol) werden in 100 mL Ethanol/Wasser (3/1) suspendiert und zehn Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Dann stellt man den pH-Wert der Reaktionsmischung mit Kalilauge (0.1 M) auf acht ein und erhitzt eine Stunde unter Rückfluss. Anschließend wird das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Kolbenrückstand in der Wärme mit 7.5 mL Methanol aufgenommen. Nach dem Erkalten filtriert man die Suspension in ein Becherglas, das man mit einem Ungleis bedeckt. Innerhalb von 24 Stunden bilden sich bei Raumtemperatur dünne braune Kristallplättchen von **16**, die abfiltriert, mit 5 mL Methanol gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Nach dem Trocknungsprozess erhält man ein amorphes braunes Pulver der Zusammensetzung **16** – 2 MeOH + 0.5 H₂O. Das ¹H-NMR-Spektrum des Pulvers zeigt keine Methanol-Lösemittelmoleküle mehr.

Summenformel: C₉H₁₅Cl₃KNO₆Ru (479.75 g mol⁻¹, **16**), C₇H₈Cl₃KNO_{4.5}Ru (424.67 g mol⁻¹, **16** – 2 MeOH + 0.5 H₂O), C₇H₇Cl₃KNO₄Ru (415.66 g mol⁻¹, **16** – 2 MeOH).

Elementaranalyse (ber. für C₇H₈Cl₃KNO_{4.5}Ru, 424.67 g mol⁻¹) (TG zeigt 2.32 % Massenabnahme im Temperaturbereich von 25–150 °C, ber. 2.12 %), gef. (ber.): C 19.48 % (19.80 %), H 2.02 % (1.90 %), Cl 24.51 % (25.04 %), N 3.27 % (3.30 %).

Ausbeute: 34.0 mg (0.0801 mmol), 6.50 % d. Th., braunes Pulver.

MS (MeOH/H₂O/CH₃CN, *M* = C₇H₇Cl₃KNO₄Ru): ESI⁺: *m/z* = 453.7757 (Ru₁-Muster, [M+K]⁺, ber. 455.7735), 870.5845 (Ru₂-Muster, [2M+K]⁺, ber. 870.5848), 1286.3971 (Ru₃-Muster, [3M+K]⁺, ber. 1287.3950); ESI⁻: *m/z* = 375.8484 (Ru₁-Muster, [M-K]⁻, ber. 377.8473), 791.6569 (Ru₂-Muster, [2M-K]⁻, ber. 792.6585), 1206.4669 (Ru₃-Muster, [3M-K]⁻, ber. 1207.4699).

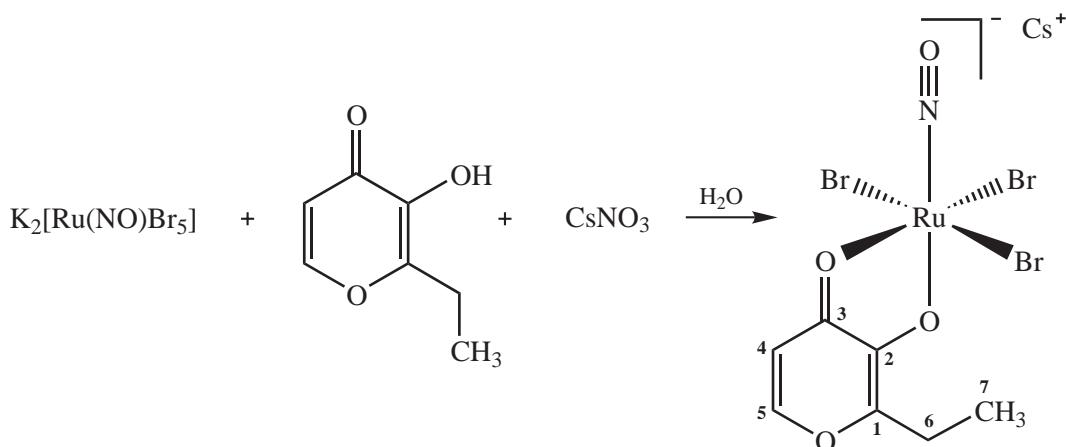
¹H-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 399.78 MHz, 25 °C): δ = 8.34 (d, ³J_{H5,H4} = 5.2 Hz, 1 H, H5), 6.96 (d, ³J_{H4,H5} = 5.2 Hz, 1 H, H4), 2.83 (q, ³J_{H6,H7} = 7.7 Hz, 2 H, H6), 1.21 (t, ³J_{H7,H6} = 7.7 Hz, 3 H, H7) ppm.

$^{13}\text{C}\{\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, 100.53 MHz, 24 °C): $\delta = 181.38$ (C3), 157.14 (C1), 155.87 (C2), 155.44 (C5), 110.88 (C4), 20.81 (C6), 10.83 (C7) ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3593$ (w), 3489 (w), 3149 (vw), 3109 (vw), 3065 (w), 2984 (vw), 2940 (vw), 2877 (vw), 1872 (vs), 1600 (m), 1568 (w), 1553 (s), 1499 (vw), 1474 (vs), 1456 (s), 1425 (m), 1381 (w), 1371 (m), 1339 (w), 1323 (w), 1258 (m), 1252 (m), 1238 (m), 1207 (m), 1187 (s), 1108 (w), 1094 (w), 1070 (vw), 1044 (m), 988 (m), 944 (m), 843 (m), 834 (s), 782 (vw), 757 (vw), 748 (vw), 726 (m), 668 (w), 664 (w), 645 (vw), 640 (vw), 634 (vw), 623 (m), 610 (w), 602 (w) cm^{-1} .

UV/Vis-Spektroskopie (DMSO): $\lambda_{\max}(\varepsilon) = 332$ (9528), 491 (sh) (142), 536 (sh) (122 $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$) nm.

5.5.16 $\text{Cs}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_3(\text{emal})]$ (17)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat, 2-Ethyl-3-hydroxy-4-pyron (Ethylmaltol), Cäsiumnitrat, Methanol, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat (401 mg, 0.659 mmol) und 2-Ethyl-3-hydroxy-4-pyron (92 mg, 0.656 mmol) werden mit 100 mL Wasser versetzt und eine Stunde bei 100 °C gerührt. Dann gibt man Cäsiumnitrat (128 mg, 0.657 mmol), gelöst in 5 mL Wasser, zu und entfernt das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer. Der Kolbenrückstand wird in der Wärme mit 2 mL Methanol und 3 mL Wasser aufgenommen und in ein Rollrandglas mit durchbohrtem Schnappdeckel filtriert. Bei Raumtemperatur erhält man innerhalb von drei Tagen einen amorphen Niederschlag, den man abzentrifugiert und zweimal in je 1 mL Methanol suspendiert und zentrifugiert. Dann setzt man dem Feststoff 0.5 mL Wasser zu, pipettiert die Flüssigkeit nach kurzem Rühren sofort wieder ab und trocknet das Produkt im Vakuum. Man erhält **17** in Form eines braunen Pulvers.

Summenformel: $\text{C}_7\text{H}_7\text{Br}_3\text{CsNO}_4\text{Ru}$ (642.82 g mol $^{-1}$, **17**).

Elementaranalyse (ber. für $\text{C}_7\text{H}_7\text{Br}_3\text{CsNO}_4\text{Ru}$, 642.82 g mol $^{-1}$), gef. (ber.): C 13.64 % (13.08 %), H 1.20 % (1.10 %), Br 36.93 % (37.29 %), N 2.20 % (2.18 %).

Ausbeute: 81.2 mg (0.126 mmol), 19.2 % d. Th., braunes Pulver.

MS ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$, $M = \text{C}_7\text{H}_7\text{Br}_3\text{CsNO}_4\text{Ru}$): ESI $^+$: $m/z = 775.5100$ (Ru₁-Muster, $[\text{M}+\text{Cs}]^+$, ber. 777.5042), 1420.1261 (Ru₂-Muster, $[2\text{M}+\text{Cs}]^+$, ber. 1420.1046); ESI $^-$: $m/z = 509.6940$ (Ru₁-Muster, $[\text{M}-\text{Cs}]^-$, ber. 511.6944), 1154.2934 (Ru₂-Muster, $[2\text{M}-\text{Cs}]^-$, ber. 1154.2948).

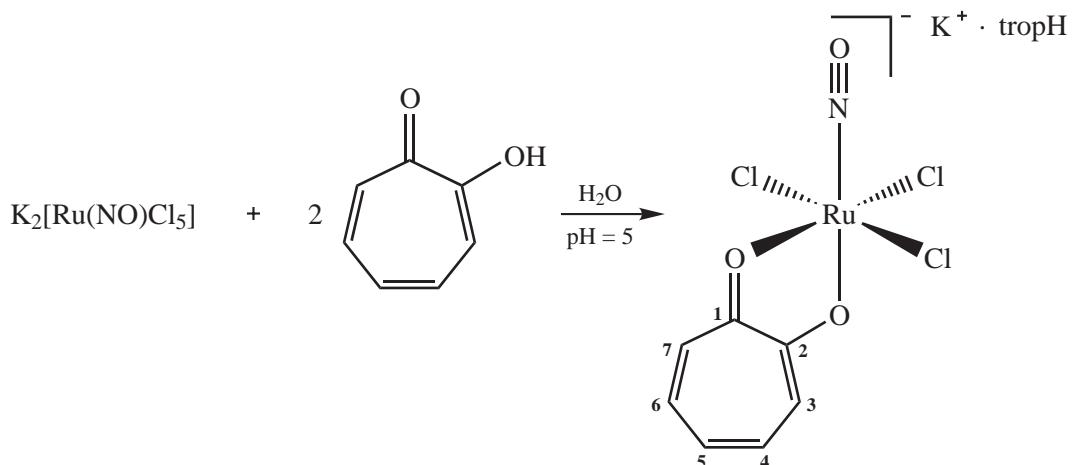
¹H-NMR-Spektroskopie ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, 399.78 MHz, 22 °C): $\delta = 8.33$ (d, ${}^3J_{\text{H}5,\text{H}4} = 5.1$ Hz, 1 H, H5), 6.97 (d, ${}^3J_{\text{H}4,\text{H}5} = 5.1$ Hz, 1 H, H4), 2.81 (q, ${}^3J_{\text{H}6,\text{H}7} = 7.7$ Hz, 2 H, H6), 1.20 (t, ${}^3J_{\text{H}7,\text{H}6} = 7.7$ Hz, 3 H, H7) ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie ($\text{d}_6\text{-DMSO}$, 100.53 MHz, 23 °C): $\delta = 181.29$ (C3), 157.29 (C1), 156.80 (C2), 155.40 (C5), 110.84 (C4), 20.88 (C6), 10.88 (C7) ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3138$ (vw), 3098 (vw), 3056 (w), 2979 (vw), 2942 (vw), 2885 (vw), 1854 (vs), 1592 (m), 1552 (s), 1470 (vs), 1457 (s), 1425 (m), 1372 (m), 1354 (vw), 1329 (w), 1280 (vw), 1251 (s), 1203 (s), 1095 (w), 1065 (vw), 1045 (w), 997 (m), 947 (m), 915 (vw), 844 (m), 835 (m), 812 (w), 783 (w), 748 (w), 726 (m), 693 (vw), 681 (vw), 668 (vw), 659 (w), 647 (vw), 643 (vw), 639 (vw), 635 (vw), 621 (w), 615 (w), 602 (m) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektroskopie (DMSO): $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon) = 339$ (9387), 415 (sh) (1864), 510 (sh) (179), 543 (sh) (155 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm.

5.5.17 K[Ru(NO)Cl₃(trop)] · tropH (18)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat, Tropolon, Kalilauge (0.1 M), Diethylether, Methanol, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat (498 mg, 1.29 mmol) und Tropolon (315 mg, 2.58 mmol) werden vorgelegt und mit 100 mL Wasser versetzt. Der pH-Wert wird mit Kalilauge (0.1 M) auf fünf eingestellt und die Lösung eine Stunde bei 100 °C gerührt. Man erhält eine braune Suspension, die sechs Tage bei 4 °C gelagert und dann filtriert wird. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer von Lösemittel befreit und der Kolbenrückstand in der Wärme mit 5 mL Wasser und 10 mL Methanol

5 Experimenteller Teil

aufgenommen. Die erhaltene Suspension filtriert man in ein Becherglas, das mit einem Urglas bedeckt wird. Innerhalb einer Woche erhält man bei Raumtemperatur nadelförmige braune Kristalle von **18**, die abfiltriert, mit 25 mL Methanol und 25 mL Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Nach dem Trocknungsprozess fällt **18** als braunes Pulver an.

Summenformel: $C_{14}H_{11}Cl_3KNO_5Ru$ ($519.77 \text{ g mol}^{-1}$, **18**), $C_7H_5Cl_3KNO_3Ru$ ($397.65 \text{ g mol}^{-1}$, **18** – tropH).

Elementaranalyse (ber. für $C_{14}H_{11}Cl_3KNO_5Ru$, $519.77 \text{ g mol}^{-1}$), gef. (ber.): C 30.89 % (32.35 %), H 2.01 % (2.13 %), Cl 20.97 % (20.46 %), N 2.78 % (2.69 %).

Ausbeute: 97.0 mg (0.187 mmol), 14.5 % d. Th., braunes Pulver.

MS (H_2O/CH_3CN , $M = C_7H_5Cl_3KNO_3Ru$): ESI $^+$: $m/z = 123.0445$ ([tropH+H] $^+$, ber. 123.0446), 437.7635 (Ru₁-Muster, [$M+K$] $^+$, ber. 437.7630), 836.5695 (Ru₂-Muster, [$2M+K$] $^+$, ber. 834.5636); ESI $^-$: $m/z = 359.8387$ (Ru₁-Muster, [$M-K$] $^-$, ber. 359.8367), 756.6521 (Ru₂-Muster, [$2M-K$] $^-$, ber. 756.6374).

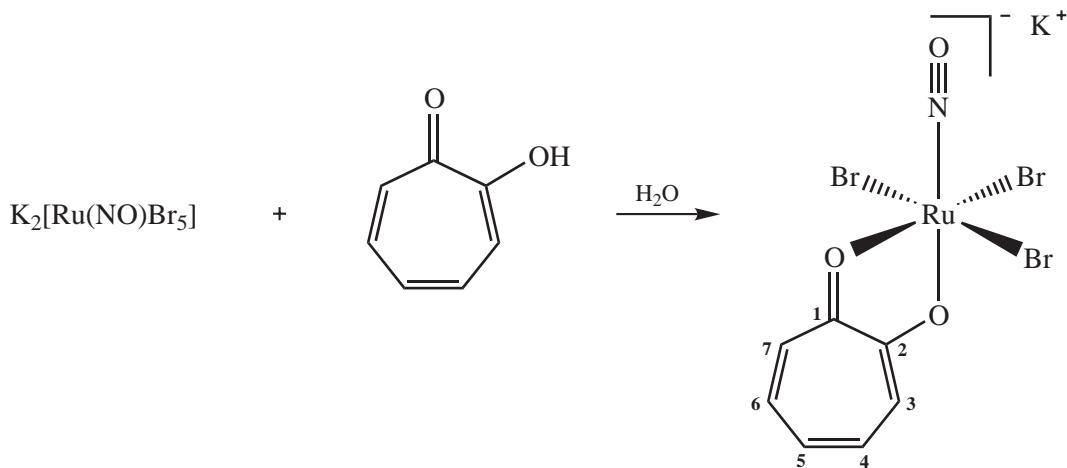
¹H-NMR-Spektroskopie (d_6 -DMSO, 399.78 MHz, 23 °C): K[Ru(NO)Cl₃(trop)]: $\delta = 7.70$ (pt = dd, $^3J_{H4,H3} \approx ^3J_{H4,H5} \approx 10\text{--}11 \text{ Hz}$, 1 H, H4), 7.63 (pt = dd, $^3J_{H6,H5} \approx ^3J_{H6,H7} \approx 10\text{--}11 \text{ Hz}$, 1 H, H6), 7.50 (d, $^3J_{H7,H6} = 11.3 \text{ Hz}$, 1 H, H7), 7.44 (d, $^3J_{H3,H4} = 11.0 \text{ Hz}$, 1 H, H3), 7.29 (pt = dd, $^3J_{H5,H4} \approx ^3J_{H5,H6} \approx 9\text{--}10 \text{ Hz}$, 1 H, H5) ppm; tropH: $\delta = 10.22$ (br s, 1 H, tropH), 7.42 (dd, $^3J_{H4/6,H3/7} = 11.0 \text{ Hz}$, $^3J_{H4/6,H5} = 9.9 \text{ Hz}$, 2 H, H4+6), 7.22 (d, $^3J_{H3/7,H4/6} = 11.0 \text{ Hz}$, 2 H, H3+7), 7.05 (t, $^3J_{H5,H4/6} = 9.9 \text{ Hz}$, 1 Hz, H5) ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektrum (d_6 -DMSO, 100.53 MHz, 25 °C): K[Ru(NO)Cl₃(trop)]: $\delta = 183.45$ (C1), 183.10 (C2), 139.40 (C4), 138.85 (C6), 129.05 (C5), 128.42 (C7), 126.26 (C3) ppm; tropH: $\delta = 171.72$ (C1+2), 137.26 (C4+6), 127.90 (C5), 124.35 (C3+7) ppm.

IR-Spektrum (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3552$ (w), 3498 (w), 3111 (vw), 3051 (vw), 3001 (vw), 1847 (vs), 1710 (vw), 1695 (vw), 1614 (w), 1588 (m), 1577 (w), 1547 (vw), 1517 (m), 1488 (vw), 1469 (w), 1456 (w), 1432 (vs), 1417 (s), 1348 (s), 1311 (s), 1266 (m), 1250 (w), 1230 (w), 1213 (m), 1076 (w), 1015 (vw), 1001 (vw), 973 (w), 960 (vw), 937 (w), 931 (w), 880 (m), 863 (vw), 777 (vw), 752 (m), 743 (s), 721 (m), 683 (w), 661 (m), 638 (vw), 634 (vw), 629 (vw), 620 (vw), 614 (w), 602 (w) cm^{-1} .

UV/Vis-Spektrum (DMSO): $\lambda_{\max}(\epsilon) = 315$ (sh) (13341), 331 (sh) (15844), 352 (17600), 368 (sh) (14700), 405 (sh) (5942), 413 (sh) (5608), 427 (sh) (4031), 488 (sh) (320), 550 (261 $\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$) nm.

5.5.18 K[Ru(NO)Br₃(trop)] (19)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat, Tropolon, Methanol, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat (524 mg, 0.861 mmol) und Tropolon (105 mg, 0.860 mmol) werden vorgelegt und mit 100 mL Wasser versetzt. Dann wird die Reaktionsmischung eine Stunde bei 100 °C gerührt und anschließend am Rotationsverdampfer von Lösemittel befreit. Man nimmt den Kolbenrückstand in der Wärme mit 2.5 mL Wasser und 5 mL Methanol auf und filtriert die Lösung in ein Rollrandglas mit durchbohrtem Schnappdeckel. Innerhalb von zwei Wochen bildet sich ein mikrokristalliner Niederschlag, der abzentrifugiert, in 1 mL Wasser suspendiert und erneut zentrifugiert wird. Man trocknet das Produkt im Vakuum und erhält **19** in Form eines braunen Pulvers.

Summenformel: C₇H₅Br₃KNO₃Ru (531.00 g mol⁻¹, **19**).

Elementaranalyse (ber. für C₇H₅Br₃KNO₃Ru, 531.00 g mol⁻¹), gef. (ber.): C 16.33 % (15.83 %), H 1.45 % (0.95 %), Br 41.63 % (45.14 %), N 2.56 % (2.64 %).

Ausbeute: 139 mg (0.262 mmol), 30.4 % d. Th., braunes Pulver.

MS (H₂O/CH₃CN, *M* = C₇H₅Br₃KNO₃Ru): ESI⁺: *m/z* = 550.6797 (Ru₁-Muster, [M+NH₄]⁺, ber. 550.6807), 569.6113 (Ru₁-Muster, [M+K]⁺, ber. 571.6100), 1632.9150 (Ru₃-Muster, [3M+K]⁺, ber. 1632.9062); ESI⁻: *m/z* = 493.6822 (Ru₁-Muster, [M-K]⁻, ber. 493.6838), 1024.3337 (Ru₂-Muster, [2M-K]⁻, ber. 1024.3319).

¹H-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 500.16 MHz, 23 °C): δ = 7.67 (ddd, ³J_{H4,H3} = 10.9 Hz, ³J_{H4,H5} = 9.8 Hz, ⁴J_{H4,H6} = 1.2 Hz, 1 H, H4), 7.61 (ddd, ³J_{H6,H7} = 11.2 Hz, ³J_{H6,H5} = 9.4 Hz, ⁴J_{H6,H4} = 1.2 Hz, 1 H, H6), 7.50 (dd, ³J_{H7,H6} = 11.2 Hz, ⁴J_{H7,H5} = 0.6 Hz, 1 H, H7), 7.43 (dd, ³J_{H3,H4} = 10.9 Hz, ⁴J_{H3,H5} = 0.6 Hz, 1 H, H3), 7.29 (ptpt = dddd, ³J_{H5,H4} ≈ ³J_{H5,H6} ≈ 9–10 Hz, ⁴J_{H5,H3} = ⁴J_{H5,H7} = 0.6 Hz, 1 H, H5) ppm.

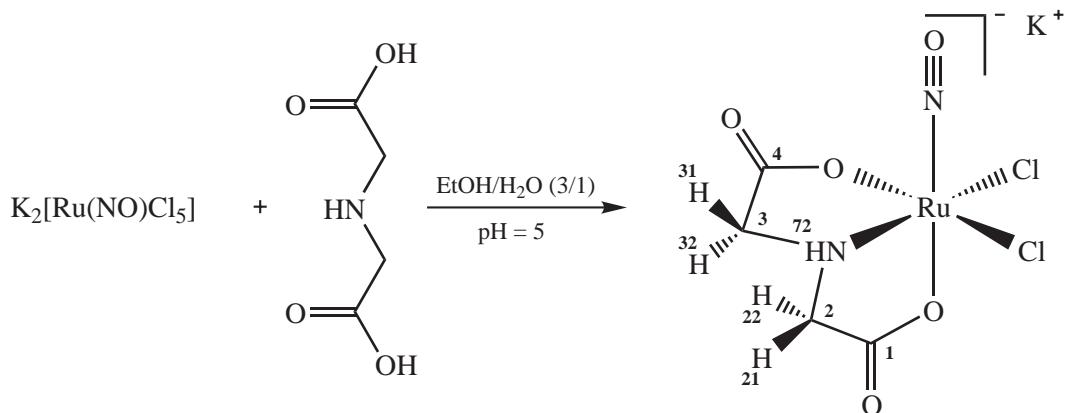
¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 100.53 MHz, 24 °C): δ = 183.95 (C2), 183.43 (C1), 139.31 (C4), 138.84 (C6), 128.95 (C5), 128.35 (C7), 126.44 (C3) ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): ν = 3532 (w), 3442 (w), 3108 (vw), 3046 (vw), 2998 (vw), 1847 (vs), 1689 (vw), 1618 (w), 1586 (m), 1574 (m), 1516 (m), 1466 (w), 1456 (w), 1430 (vs),

1415 (s), 1346 (s), 1309 (s), 1265 (m), 1228 (m), 1211 (m), 1075 (w), 1014 (vw), 999 (vw), 971 (vw), 933 (w), 879 (m), 860 (vw), 747 (m), 741 (s), 721 (m), 674 (vw), 661 (m), 643 (vw), 634 (vw), 627 (vw), 615 (vw), 609 (vw), 607 (vw) cm^{-1} .

UV/Vis-Spektroskopie (DMSO): $\lambda_{\max}(\varepsilon) = 325$ (sh) (10222), 359 (13671), 415 (sh) (5051), 519 (320 $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$) nm.

5.5.19 K[Ru(NO)Cl₂(ida)] (20)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat, Iminodiessigsäure, Kalilauge (0.1 M), Diethylether, Ethanol, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat (520 mg, 1.35 mmol) und Iminodiessigsäure (179 mg, 1.34 mmol) werden vorgelegt und mit 100 mL Ethanol/Wasser (3/1) versetzt. Der pH-Wert der Suspension wird mit Kalilauge (0.1 M) auf fünf eingestellt, dann lässt man die Reaktionsmischung zwei Stunden bei 100 °C röhren, filtriert und befreit das Filtrat am Rotationsverdampfer von allen flüchtigen Komponenten. Der Kolbenrückstand wird mit 2.5 mL Wasser aufgenommen und in ein Rollrandglas mit durchbohrtem Schnappdeckel filtriert. Nach einigen Wochen fällt bei Raumtemperatur ein amorpher Feststoff aus, der abfiltriert, mit wenig eisgekühltem Wasser und 50 mL Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Nach dem Trocknungsprozess liegt das Produkt in Form eines rot-braunen Pulvers der Zusammensetzung **20** + 0.85 H₂O vor.

Summenformel: C₄H₅Cl₂KN₂O₅Ru (372.17 g mol⁻¹, **20**), C₄H_{6.70}Cl₂KN₂O_{5.85}Ru (387.49 g mol⁻¹, **20** + 0.85 H₂O).

Elementaranalyse (ber. für C₄H_{6.70}Cl₂KN₂O_{5.85}Ru, 387.49 g mol⁻¹) (¹H-NMR-Spektrum des Produkts in trockenem d₆-DMSO zeigt 0.85 Äquivalente H₂O), gef. (ber.): C 12.41 % (12.40 %), H 1.58 % (1.74 %), Cl 18.49 % (18.30 %), N 7.22 % (7.23 %).

Ausbeute: 54.0 mg (0.139 mmol), 10.4 % d. Th., rot-braunes Pulver.

MS (H₂O/CH₃CN, $M = \text{C}_4\text{H}_5\text{Cl}_2\text{KN}_2\text{O}_5\text{Ru}$): ESI⁺: $m/z = 412.7880$ (Ru₁-Muster, [M+K]⁺, ber. 412.7875), 763.6902 (Ru₂-Muster, [2M+NH₄]⁺, ber. 763.6831), 782.6185 (Ru₂-Muster, [2M+K]⁺,

ber. 784.6124); ESI⁻: $m/z = 334.8631$ (Ru₁-Muster, [M-K]⁻, ber. 334.8613), 666.7435 (Ru₂-Muster, [2M+H-2K]⁻, ber. 668.7304).

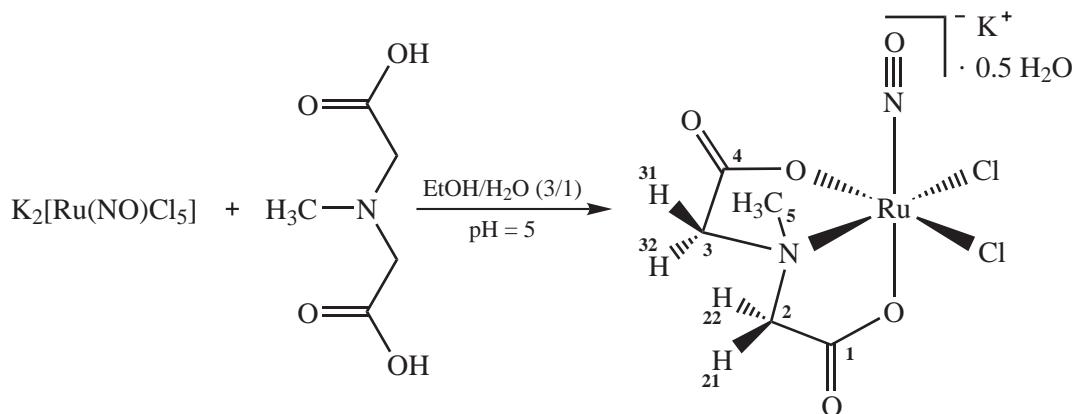
¹H-NMR-Spektroskopie (d_6 -DMSO, 399.78 MHz, 22 °C): $\delta = 7.55$ (pt = dd, $^3J_{H72,H21} \approx ^3J_{H72,H31} \approx 7$ Hz, 1 H, H72), 3.87 (dd, $^2J_{H21,H22} = 16.2$ Hz, $^3J_{H21,H72} = 6.9$ Hz, 1 H, H21), 3.76 (dd, $^2J_{H31,H32} = 17.0$ Hz, $^3J_{H31,H72} = 7.7$ Hz, 1 H, H31), 3.46 (d, $^2J_{H32,H31} = 17.0$ Hz, 1 H, H32), 3.37 (d, $^2J_{H22,H21} = 16.2$ Hz, 1 H, H22) ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d_6 -DMSO, 100.53 MHz, 24 °C): $\delta = 180.62$ (C4), 177.56 (C1), 58.07 (C2+3) ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3587$ (vw, br), 3180 (m), 2992 (vw), 2927 (vw), 2866 (vw), 1894 (vs), 1678 (s), 1642 (vs), 1434 (w), 1415 (w), 1362 (s), 1314 (s), 1304 (s), 1289 (m), 1274 (m), 1226 (w), 1093 (m), 1064 (vw), 1039 (w), 962 (m), 937 (vw), 915 (m), 897 (m), 775 (m), 751 (w), 732 (vw), 727 (vw), 720 (vw), 716 (vw), 704 (vw), 688 (vw), 676 (vw), 664 (vw), 657 (vw), 651 (vw), 648 (vw), 644 (vw), 640 (vw), 634 (vw), 631 (vw), 620 (m), 617 (m), 612 (vw), 607 (w), 603 (m) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektroskopie (DMSO): $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon) = 352$ (184), 422 (173), 506 (sh) (49 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm.

5.5.20 K[Ru(NO)Cl₂(mida)] · 0.5 H₂O (21)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat, *N*-Methylinimidessigsäure, Kalilauge (1 M), Diethylether, Ethanol, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat (515 mg, 1.33 mmol) wird in 100 mL eines Ethanol/Wasser-Gemisches (3/1) suspendiert, dann gibt man tropfenweise eine Lösung von *N*-Methylinimidessigsäure (196 mg, 1.33 mmol) in 5 mL Wasser zu. Der pH-Wert der Suspension wird mit Kalilauge (1 M) auf fünf eingestellt und die Reaktionsmischung zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Anschließend filtriert man die Lösung und befreit das Filtrat am Rotationsverdampfer von allen flüchtigen Komponenten. Der Kolbenrückstand wird in der Wärme mit 6 mL Wasser aufgenommen und in ein Rollrandglas mit durchbohrtem Schnappdeckel filtriert. Innerhalb eines Tages erhält man bei

5 Experimenteller Teil

Raumtemperatur rot-braune Kristalle von **21**, die abfiltriert, mit 4 mL Ethanol/Wasser (3/1) und 50 mL Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

Summenformel: $C_5H_8Cl_2KN_2O_{5.5}Ru$ (395.21 g mol⁻¹, **21**), $C_5H_7Cl_2KN_2O_5Ru$ (386.20 g mol⁻¹, **21** – 0.5 H₂O).

Elementaranalyse (ber. für $C_5H_8Cl_2KN_2O_{5.5}Ru$, 395.21 g mol⁻¹) (TG zeigt 2.38 % Massenabnahme im Temperaturbereich von 25–280 °C, ber. 2.28 %), gef. (ber.): C 15.18 % (15.20 %), H 2.10 % (2.04 %), Cl 17.78 % (17.94 %), N 7.14 % (7.09 %).

Ausbeute: 214 mg (0.541 mmol), 40.6 % d. Th., rot-braune Kristalle.

MS (H₂O/CH₃CN, $M = C_5H_7Cl_2KN_2O_5Ru$): ESI⁺: $m/z = 424.8052$ (Ru₁-Muster, [M+K]⁺, ber. 426.8031), 812.6474 (Ru₂-Muster, [2M+K]⁺, ber. 812.6438), 1198.4972 (Ru₃-Muster, [3M+K]⁺, ber. 1198.4846); ESI⁻: $m/z = 346.8778$ (Ru₁-Muster, [M-K]⁻, ber. 346.8776), 734.7163 (Ru₂-Muster, [2M-K]⁻, ber. 734.7176), 1121.5575 (Ru₃-Muster, [3M-K]⁻, ber. 1119.5591).

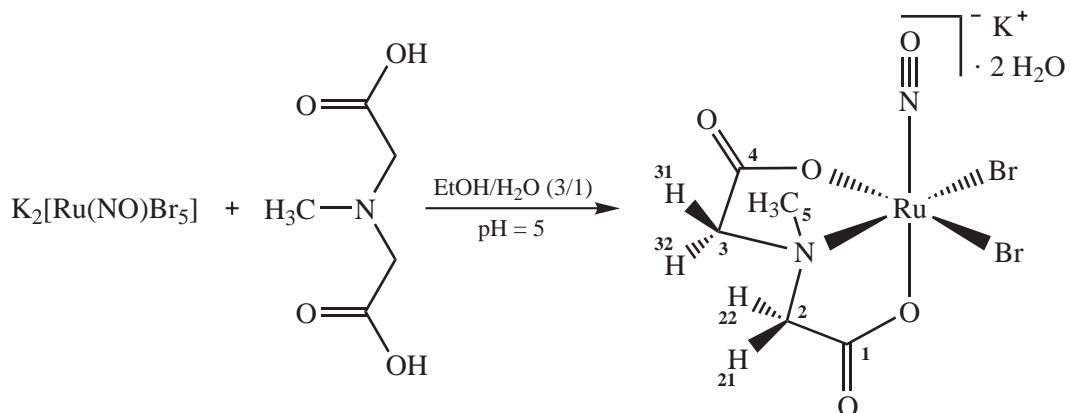
¹H-NMR-Spektroskopie (D₂O, 399.78 MHz, 22 °C): $\delta = 4.21$ (dd, $^2J_{H21,H22} = 16.6$ Hz, $^4J_{H21,H31} = 1.5$ Hz, 1 H, H21), 4.19 (dd, $^2J_{H31,H32} = 17.7$ Hz, $^4J_{H31,H21} = 1.5$ Hz, 1 H, H31), 3.93 (d, $^2J_{H32,H31} = 17.7$ Hz, 1 H, H32), 3.72 (d, $^2J_{H22,H21} = 16.6$ Hz, 1 H, H22), 3.04 (s, 3 H, H5) ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (D₂O, δ (Aceton) = 30.89 ppm, 100.53 MHz, 24 °C): $\delta = 183.62$ (C4), 180.18 (C1), 69.62 (C2), 69.05 (C3), 55.50 (C5) ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3564$ (vw, br), 2980 (vw), 2932 (vw), 1870 (vs), 1630 (vs, br), 1460 (m), 1440 (m), 1417 (vw), 1407 (vw), 1366 (s), 1349 (m), 1318 (s), 1305 (s), 1254 (m), 1177 (vw), 1152 (w), 1084 (w), 1044 (vw), 1010 (vw), 986 (m), 961 (vw), 941 (m), 923 (m), 900 (s), 752 (m), 712 (vw), 687 (vw), 670 (vw), 649 (vw), 636 (vw), 625 (vw), 615 (m), 602 (m) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektroskopie (H₂O): $\lambda_{\max}(\varepsilon) = 353$ (sh) (227), 416 (160 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm.

5.5.21 K[Ru(NO)Br₂(mida)] · 2 H₂O (22)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat, *N*-Methyliminodiacetic acid, Kalilauge (1 M), Diethylether, Ethanol, Methanol, Wasser.

5 Experimenteller Teil

Durchführung: Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat (526 mg, 0.864 mmol) wird in 100 mL eines Ethanol/Wasser-Gemisches (3/1) suspendiert, dann gibt man tropfenweise eine Lösung von *N*-Methyliminodiessigsäure (127 mg, 0.863 mmol) in 2 mL Wasser zu. Der pH-Wert der Suspension wird mit Kalilauge (1 M) auf fünf eingestellt und die Reaktionsmischung eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Anschließend entfernt man das Lösemittel am Rotationsverdampfer und nimmt den Kolbenrückstand in der Wärme mit 7.5 mL Methanol und 2.5 mL Wasser auf. Die Lösung wird in ein Becherglas filtriert, das man mit einem Urglas bedeckt. Innerhalb von zwei Tagen erhält man bei Raumtemperatur rot-braune Kristalle von **22**, die abfiltriert, mit 15 mL Ethanol/Wasser (3/1) und 10 mL Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

Summenformel: $C_5H_{11}Br_2KN_2O_7Ru$ (511.13 g mol⁻¹, **22**), $C_5H_7Br_2KN_2O_5Ru$ (475.10 g mol⁻¹, **22** – 2 H₂O).

Elementaranalyse (ber. für $C_5H_{11}Br_2KN_2O_7Ru$, 511.13 g mol⁻¹), gef. (ber.): C 12.46 % (11.75 %), H 1.86 % (2.17 %), Br 31.86 % (31.27 %), N 5.77 % (5.48 %).

Ausbeute: 95.6 mg (0.187 mmol), 21.6 % d. Th., rot-braune Kristalle.

MS (H₂O/CH₃CN, $M = C_5H_7Br_2KN_2O_5Ru$): ESI⁺: $m/z = 514.7019$ (Ru₁-Muster, [M+K]⁺, ber. 514.7017); ESI⁻: $m/z = 436.7763$ (Ru₁-Muster, [M-K]⁻, ber. 436.7755), 874.5686 (Ru₂-Muster, [2M+H-2K]⁻, ber. 874.5584).

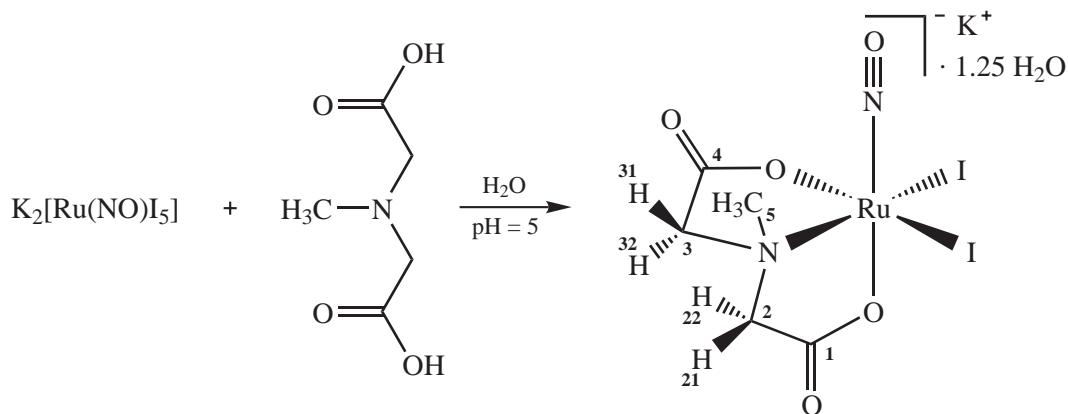
¹H-NMR-Spektroskopie (D₂O, 399.78 MHz, 22 °C): $\delta = 4.22$ (dd, $^2J_{H21,H22} = 16.7$ Hz, $^4J_{H21,H31} = 1.6$ Hz, 1 H, H21), 4.21 (dd, $^2J_{H31,H32} = 17.6$ Hz, $^4J_{H31,H21} = 1.6$ Hz, 1 H, H31), 3.87 (d, $^2J_{H32,H31} = 17.6$ Hz, 1 H, H32), 3.69 (d, $^2J_{H22,H21} = 16.7$ Hz, 1 H, H22), 3.12 (s, 3 H, H5) ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (D₂O, δ (Aceton) = 30.89 ppm, 100.53 MHz, 25 °C): $\delta = 183.95$ (C4), 181.00 (C1), 69.55 (C2), 68.77 (C3), 56.03 (C5) ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3545$ (w, br), 3424 (w, br), 2975 (vw), 2930 (vw), 1872 (vs), 1648 (s), 1619 (vs), 1457 (m), 1440 (m), 1415 (vw), 1406 (vw), 1362 (s), 1350 (s), 1322 (s), 1305 (s), 1291 (s), 1254 (m), 1179 (vw), 1149 (w), 1083 (w), 1012 (vw), 984 (m), 960 (vw), 940 (m), 923 (m), 900 (s), 751 (m), 715 (vw), 665 (vw), 650 (vw), 641 (w), 630 (w), 608 (m) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektroskopie (H₂O): $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon) = 291$ (sh) (2066), 438 (155 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm.

5.5.22 K[Ru(NO)I₂(mida)] · 1.25 H₂O (23)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentaiodidonitrosylruthenat, *N*-Methyliminodiessigsäure, Kalilauge (1 M), Kalilauge (0.1 M), Aceton, Diethylether, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentaiodidonitrosylruthenat (514 mg, 0.609 mmol) und *N*-Methyliminodiessigsäure (89.7 mg, 0.610 mmol) werden mit 100 mL Wasser versetzt. Man stellt den pH-Wert mit Kalilauge (1 M) auf fünf ein und lässt die Reaktionsmischung 20 Minuten bei 100 °C röhren. Nach dem Abkühlen wird der pH-Wert mit Kalilauge (1 M) wieder auf fünf angepasst und man röhrt erneut 20 Minuten bei 100 °C. Dann stellt man ein weiteres Mal den pH-Wert mit Kalilauge (0.1 M) auf fünf ein und röhrt noch einmal 30 Minuten bei 100 °C. Man erhält eine hellbraune Lösung, die am Rotationsverdampfer von allen flüchtigen Komponenten befreit wird. Der Kolbenrückstand wird mit 2.5 mL Wasser aufgenommen und in ein Rollrandglas mit durchbohrtem Schnappdeckel filtriert. Innerhalb eines Tages fallen bei Raumtemperatur braune, schlechtkristalline Nadeln aus, die abfiltriert, mit 1.5 mL Aceton und 25 mL Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet werden. Nach Umkristallisation aus einer Aceton/Wasser-Mischung (1/1) erhält man innerhalb weniger Tage durch Verdunsten des Lösemittels bei Raumtemperatur braune Kristalle von **23**.

Summenformel: C₅H_{9.5}I₂KN₂O_{6.25}Ru (591.63 g mol⁻¹, **23**), C₅H₇I₂KN₂O₅Ru (569.10 g mol⁻¹, **23** – 1.25 H₂O).

Elementaranalyse (ber. für C₅H_{9.5}I₂KN₂O_{6.25}Ru, 591.63 g mol⁻¹), gef. (ber.): C 9.87 % (10.15 %), H 1.49 % (1.62 %), I 42.21 % (42.90 %), N 4.65 % (4.74 %).

Ausbeute: 158 mg (0.267 mmol), 43.8 % d. Th., braune Kristalle.

MS (H₂O/CH₃CN, $M = \text{C}_5\text{H}_7\text{I}_2\text{KN}_2\text{O}_5\text{Ru}$): ESI⁺: $m/z = 549.7910$ (Ru₁-Muster, $[\text{M}+\text{H}-\text{K}+\text{NH}_4]^+$, ber. 549.7906), 570.7204 (Ru₁-Muster, $[\text{M}+\text{H}]^+$, ber. 570.7199), 587.7469 (Ru₁-Muster, $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$, ber. 587.7464), 608.6760 (Ru₁-Muster, $[\text{M}+\text{K}]^+$, ber. 608.6757); ESI⁻: $m/z = 530.7508$ (Ru₁-Muster, $[\text{M}-\text{K}]^-$, ber. 530.7495).

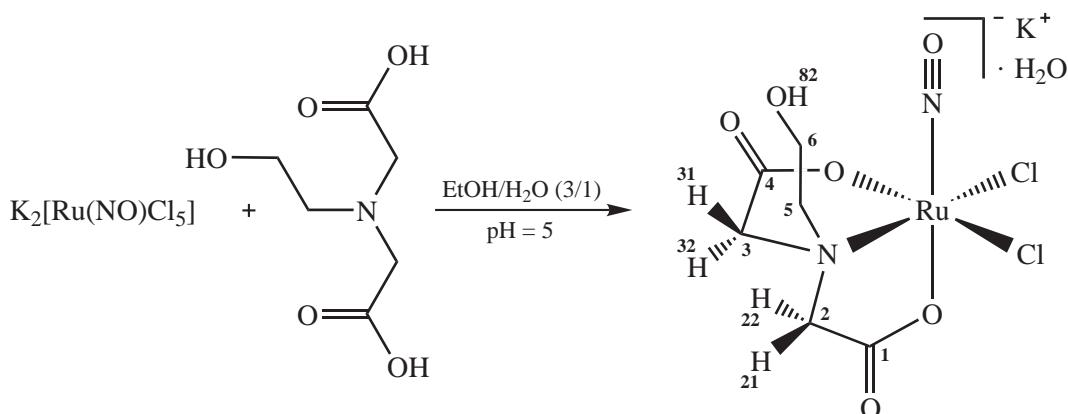
¹H-NMR-Spektroskopie (D₂O, 399.78 MHz, 22 °C): $\delta = 4.20$ (dd, ${}^2J_{\text{H}21,\text{H}22} = 16.8$ Hz, ${}^4J_{\text{H}21,\text{H}31} = 1.6$ Hz, 1 H, H21), 4.16 (dd, ${}^2J_{\text{H}31,\text{H}32} = 17.4$ Hz, ${}^4J_{\text{H}31,\text{H}21} = 1.6$ Hz, 1 H, H31), 3.74 (d, ${}^2J_{\text{H}32,\text{H}31} = 17.4$ Hz, 1 H, H32), 3.59 (d, ${}^2J_{\text{H}22,\text{H}21} = 16.8$ Hz, 1 H, H22), 3.24 (s, 3 H, H5) ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (D₂O, δ(Aceton) = 30.89 ppm, 100.53 MHz, 24 °C): δ = 184.65 (C4), 182.29 (C1), 69.24 (C2), 68.15 (C3), 56.92 (C5) ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): ν = 3532 (w, br), 3478 (w, br), 3021 (vw), 2954 (vw), 2914 (vw), 1857 (s), 1837 (vs), 1652 (vs), 1640 (vs), 1618 (vs), 1451 (m), 1440 (m), 1409 (w), 1363 (vs), 1348 (s), 1320 (s), 1300 (m), 1279 (m), 1239 (w), 1171 (vw), 1141 (w), 1087 (w), 1007 (vw), 986 (m), 964 (vw), 940 (m), 926 (m), 896 (s), 755 (m), 731 (vw), 719 (vw), 712 (vw), 700 (vw), 690 (vw), 681 (vw), 671 (vw), 663 (vw), 652 (vw), 644 (vw), 634 (vw), 627 (vw), 620 (w), 611 (vw), 604 (m) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektroskopie (H₂O): λ_{max}(ε) = 237 (29144), 360 (2194), 503 (sh) (195 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm.

5.5.23 K[Ru(NO)Cl₂(heida)] · H₂O (24)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat, *N*-(2-Hydroxyethyl)-iminodiessigsäure, Kalilauge (1 M), Ethanol, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat (420 mg, 1.09 mmol) und *N*-(2-Hydroxyethyl)-iminodiessigsäure (192 mg, 1.08 mmol) werden mit 100 mL eines Ethanol/Wasser-Gemisches (3/1) versetzt. Man stellt den pH-Wert der Suspension mit Kalilauge (1 M) auf fünf ein, erhitzt zwei Stunden unter Rückfluss und entfernt anschließend das Lösemittel am Rotationsverdampfer. Der Kolbenrückstand wird mit 2.5 mL Wasser aufgenommen und in ein Rollrandglas mit durchbohrtem Schnappdeckel filtriert. Innerhalb eines Monats bilden sich bei Raumtemperatur braune Kristalle von **24**, die abfiltriert und im Vakuum getrocknet werden.

Summenformel: C₆H₁₁Cl₂KN₂O₇Ru (434.24 g mol⁻¹, **24**), C₆H₉Cl₂KN₂O₆Ru (416.22 g mol⁻¹, **24** – H₂O).

Elementaranalyse (ber. für C₆H₁₁Cl₂KN₂O₇Ru, 434.24 g mol⁻¹), gef. (ber.): C 16.13 % (16.60 %), H 2.41 % (2.55 %), Cl 17.31 % (16.33 %), N 6.29 % (6.45 %).

Ausbeute: 92.0 mg (0.212 mmol), 19.5 % d. Th., braune Kristalle.

5 Experimenteller Teil

MS ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$, $M = \text{C}_6\text{H}_9\text{Cl}_2\text{KN}_2\text{O}_6\text{Ru}$): ESI $^+$: $m/z = 454.8158$ (Ru₁-Muster, $[M+\text{K}]^+$, ber. 456.8137), 872.6664 (Ru₂-Muster, $[2M+\text{K}]^+$, ber. 872.6650); ESI $^-$: $m/z = 376.8899$ (Ru₁-Muster, $[M-\text{K}]^-$, ber. 376.8882), 792.7466 (Ru₂-Muster, $[2M-\text{K}]^-$, ber. 794.7388).

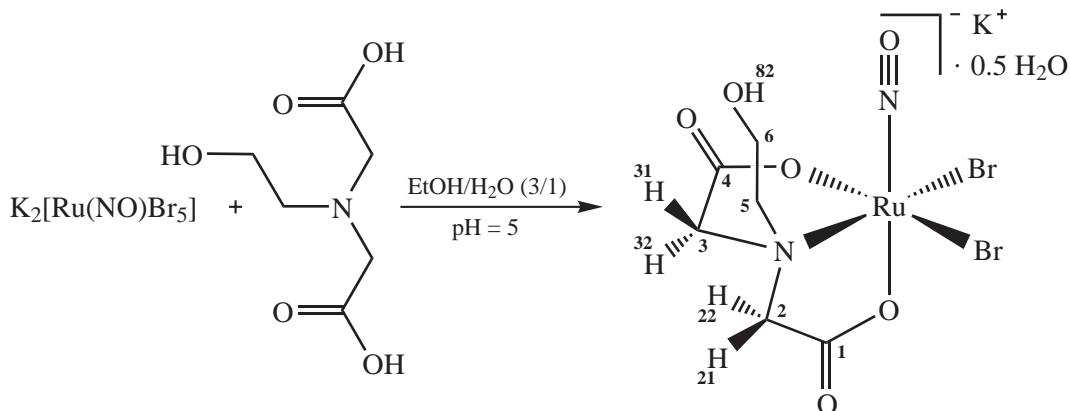
¹H-NMR-Spektroskopie (d_6 -DMSO, 399.78 MHz, 22 °C): $\delta = 4.91$ (br s, 1 H, H82), 4.29 (dd, $^2J_{\text{H}31,\text{H}32} = 17.0$ Hz, $^4J_{\text{H}31,\text{H}21} = 1.5$ Hz, 1 H, H31), 3.99 (dd, $^2J_{\text{H}21,\text{H}22} = 15.9$ Hz, $^4J_{\text{H}21,\text{H}31} = 1.5$ Hz, 1 H, H21), 3.72 (d, $^2J_{\text{H}32,\text{H}31} = 17.0$ Hz, 1 H, H32), 3.69 (pt = dd, $^3J_{\text{H}6,\text{H}51} \approx ^3J_{\text{H}6,\text{H}52} \approx 5-6$ Hz, 2 H, H6), 3.64 (d, $^2J_{\text{H}22,\text{H}21} = 15.9$ Hz, 1 H, H22), 3.65–3.60 (m, 1 H, H51/52), 3.17 (m, 1 H, H51/52) ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d_6 -DMSO, 100.53 MHz, 24 °C): $\delta = 179.95$ (C4), 176.17 (C1), 68.01 (C5), 66.00 (C2), 65.96 (C3), 56.62 (C6) ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3490$ (m), 3468 (m), 3429 (w), 2991 (vw), 2943 (vw), 2887 (vw), 1897 (m), 1876 (vs), 1683 (s), 1650 (s), 1635 (vs), 1449 (w), 1421 (w), 1397 (w), 1359 (s), 1329 (m), 1304 (m), 1243 (w), 1217 (w), 1092 (w), 1072 (m), 1011 (vw), 987 (w), 968 (w), 957 (w), 933 (m), 917 (m), 876 (m), 860 (vw), 755 (m), 674 (vw), 664 (vw), 652 (vw), 648 (vw), 642 (vw), 628 (w), 620 (vw), 615 (vw), 607 (vw) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektroskopie (DMSO): $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon) = 348$ (sh) (159), 426 (126), 511 (sh) (42 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm.

5.5.24 K[Ru(NO)Br₂(heida)] · 0.5 H₂O (25)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat, *N*-(2-Hydroxyethyl)-iminodiessigsäure, Kalilauge (1 M), Diethylether, Ethanol, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat (490 mg, 0.805 mmol) und *N*-(2-Hydroxyethyl)-iminodiessigsäure (143 mg, 0.807 mmol) werden mit 100 mL Ethanol/Wasser (3/1) versetzt. Man stellt den pH-Wert mit Kalilauge (1 M) auf fünf ein, erhitzt eine Stunde unter Rückfluss und entfernt anschließend das Lösemittel am Rotationsverdampfer. Der Kolbenrückstand wird in der Wärme mit 2.5 mL Wasser aufgenommen und in ein Rollrandglas mit durchbohrtem Schnappdeckel filtriert. Innerhalb einer Woche bilden sich bei Raumtemperatur braune Kristalle von **25**, die abfiltriert, mit 20 mL Ethanol/Wasser (3/1) und 10 mL Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

5 Experimenteller Teil

Summenformel: C₆H₁₀Br₂KN₂O_{6.5}Ru (514.13 g mol⁻¹, **25**), C₆H₉Br₂KN₂O₆Ru (505.12 g mol⁻¹, **25** – 0.5 H₂O).

Elementaranalyse (ber. für C₆H₁₀Br₂KN₂O_{6.5}Ru, 514.13 g mol⁻¹), gef. (ber.): C 14.00 % (14.02 %), H 2.09 % (1.96 %), Br 30.84 % (31.08 %), N 5.52 % (5.45 %).

Ausbeute: 91.0 mg (0.177 mmol), 22.0 % d. Th., braune Kristalle.

MS (H₂O/CH₃CN, $M = \text{C}_6\text{H}_9\text{Br}_2\text{KN}_2\text{O}_6\text{Ru}$): ESI⁺: $m/z = 544.7118$ (Ru₁-Muster, [M+K]⁺, ber. 544.7123), 1050.4651 (Ru₂-Muster, [2M+K]⁺, ber. 1050.4617), 1555.2201 (Ru₃-Muster, [3M+K]⁺, ber. 1555.2198); ESI⁻: $m/z = 466.7849$ (Ru₁-Muster, [M-K]⁻, ber. 466.7861), 932.5809 (Ru₂-Muster, [2M+H-2K]⁻, ber. 934.5797).

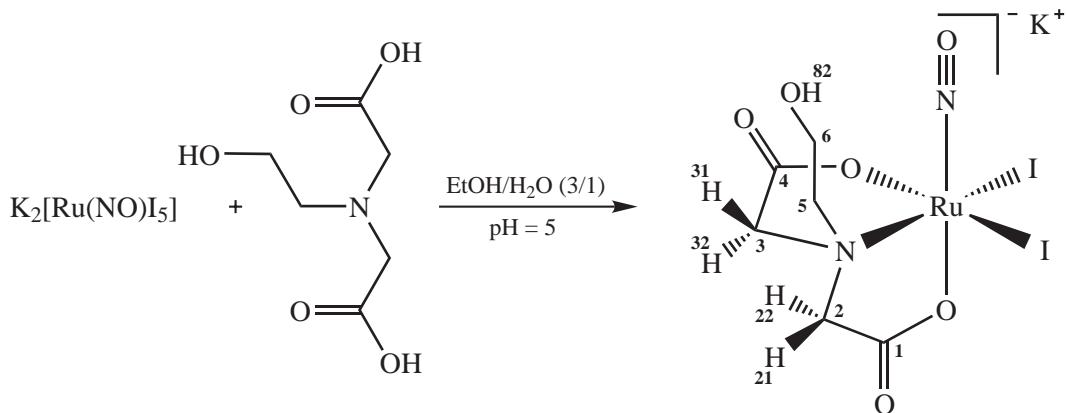
¹H-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 500.16 MHz, 23 °C): $\delta = 4.98$ (br s, 1 H, H82), 4.30 (dd, $^2J_{\text{H}31,\text{H}32} = 16.9$ Hz, $^4J_{\text{H}31,\text{H}21} = 1.7$ Hz, 1 H, H31), 3.99 (dd, $^2J_{\text{H}21,\text{H}22} = 16.0$ Hz, $^4J_{\text{H}21,\text{H}31} = 1.7$ Hz, 1 H, H21), 3.78 (dpt = ddd, $^2J_{\text{H}51,\text{H}52} \approx 13$ Hz, $^3J_{\text{H}51/52,\text{H}61} \approx ^3J_{\text{H}51/52,\text{H}62} \approx 5-6$ Hz, 1 H, H51/52), 3.74–3.66 (m, 2 H, H6), 3.66 (d, $^2J_{\text{H}32,\text{H}31} = 16.9$ Hz, 1 H, H32), 3.63 (d, $^2J_{\text{H}22,\text{H}21} = 16.0$ Hz, 1 H, H22), 3.19 (dpt = ddd, $^2J_{\text{H}51,\text{H}52} \approx 13$ Hz, $^3J_{\text{H}51/52,\text{H}61} \approx ^3J_{\text{H}51/52,\text{H}62} \approx 5-6$ Hz, 1 H, H51/52) ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 100.53 MHz, 23 °C): $\delta = 180.31$ (C4), 176.94 (C1), 68.74 (C5), 66.20 (C2), 65.52 (C3), 56.80 (C6) ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3503$ (m), 3475 (m), 3437 (w), 2992 (vw), 2980 (vw), 2953 (vw), 2939 (vw), 2888 (vw), 1895 (m), 1874 (vs), 1680 (s), 1630 (vs), 1449 (m), 1420 (w), 1399 (m), 1360 (s), 1332 (s), 1306 (s), 1298 (s), 1247 (w), 1215 (w), 1090 (w), 1070 (m), 1011 (vw), 985 (m), 969 (m), 957 (m), 932 (m), 917 (s), 876 (m), 860 (vw), 776 (vw), 753 (m), 725 (vw), 713 (vw), 700 (vw), 686 (vw), 679 (vw), 668 (w), 655 (vw), 652 (vw), 641 (vw), 636 (vw), 625 (m), 620 (m), 614 (w), 610 (w), 606 (m), 601 (m) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektroskopie (DMSO): $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon) = 450$ (143), 505 (sh) (94 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm.

5.5.25 K[Ru(NO)I₂(heida)] (**26**)



5 Experimenteller Teil

Ausgangsstoffe: Dikaliumpentaiodidonitrosylruthenat, *N*-(2-Hydroxyethyl)-iminodiessigsäure, Kalilauge (1 M), Diethylether, Ethanol, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentaiodidonitrosylruthenat (508 mg, 0.602 mmol) und *N*-(2-Hydroxyethyl)-iminodiessigsäure (107 mg, 0.604 mmol) werden mit 100 mL eines Ethanol/Wasser-Gemisches (3/1) versetzt. Man stellt den pH-Wert der Lösung mit Kalilauge (1 M) auf fünf ein, erhitzt eine Stunde unter Rückfluss und entfernt anschließend das Lösemittel am Rotationsverdampfer. Der Kolbenrückstand wird in der Wärme mit 3.5 mL Wasser aufgenommen und in ein Rollrandglas mit durchbohrtem Schnappdeckel filtriert. Nach mehreren Wochen erhält man bei Raumtemperatur einen mikrokristallinen Niederschlag, der abfiltriert, mit 10 mL Ethanol und 25 mL Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Das Produkt fällt in Form eines braunen Pulvers der Zusammensetzung **26** + 1.5 H₂O an.

Summenformel: C₆H₉I₂KN₂O₆Ru (599.12 g mol⁻¹, **26**), C₆H₁₂I₂KN₂O_{7.5}Ru (626.15 g mol⁻¹, **26** + 1.5 H₂O).

Elementaranalyse (ber. für C₆H₁₂I₂KN₂O_{7.5}Ru, 626.15 g mol⁻¹) (TG zeigt 3.99 % Massenabnahme im Temperaturbereich von 25–220 °C, ber. 4.32 %), gef. (ber.): C 11.59 % (11.51 %), H 1.63 % (1.93 %), I 40.04 % (40.54 %), N 4.46 % (4.47 %).

Ausbeute: 143 mg (0.228 mmol), 37.9 % d. Th., braunes Pulver.

MS (H₂O/CH₃CN, *M* = C₆H₉I₂KN₂O₆Ru): ESI⁺: *m/z* = 600.7325 (Ru₁-Muster, [M+H]⁺, ber. 600.7305), 638.6885 (Ru₁-Muster, [M+K]⁺, ber. 638.6863), 1162.5039 (Ru₂-Muster, [2M+2H-K]⁺, ber. 1161.4994), 1183.4894 (Ru₂-Muster, [2M+H-K+Na]⁺, ber. 1183.4813), 1200.4613 (Ru₂-Muster, [2M+H]⁺, ber. 1199.4552), 1221.4455 (Ru₂-Muster, [2M+Na]⁺, ber. 1221.4371), 1237.4197 (Ru₂-Muster, [2M+K]⁺, ber. 1237.4110), 1837.1517 (Ru₃-Muster, [3M+K]⁺, ber. 1837.1346); ESI⁻: *m/z* = 560.7597 (Ru₁-Muster, [M-K]⁻, ber. 560.7601), 1121.5282 (Ru₂-Muster, [2M+H-2K]⁻, ber. 1121.5291), 1159.4828 (Ru₂-Muster, [2M-K]⁻, ber. 1159.4848).

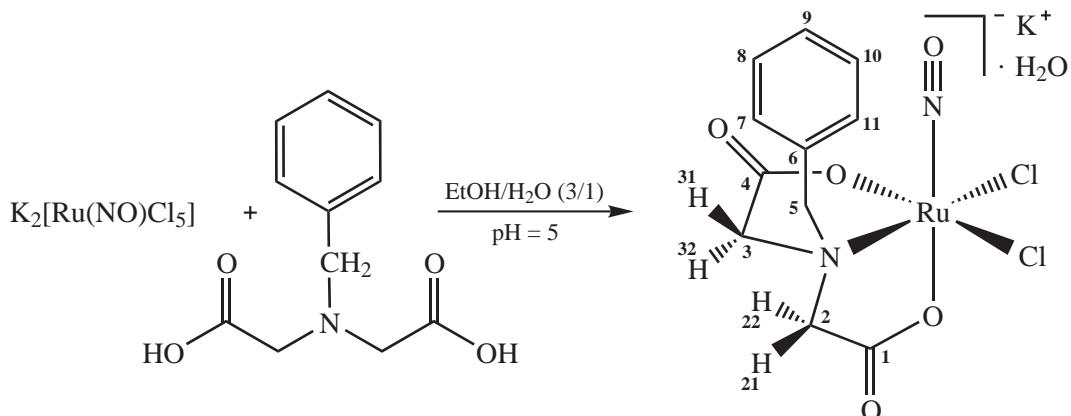
¹H-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 399.78 MHz, 22 °C): δ = 5.00 (br s, 1 H, H82), 4.29 (d, ²J_{H31,H32} = 16.8 Hz, 1 H, H31), 3.97 (dpt = ddd, ²J_{H51,H52} ≈ 13 Hz, ³J_{H51/52,H61} ≈ ³J_{H51/52,H62} ≈ 5–7 Hz, 1 H, H51/52), 3.94 (d, ²J_{H21,H22} = 16.2 Hz, 1 H, H21), 3.77–3.70 (m, 2 H, H6), 3.58 (d, ²J_{H22,H21} = 16.2 Hz, 1 H, H22), 3.56 (d, ²J_{H32,H31} = 16.8 Hz, 1 H, H32), 3.22 (dpt = ddd, ²J_{H51,H52} ≈ 13 Hz, ³J_{H51/52,H61} ≈ ³J_{H51/52,H62} ≈ 5–6 Hz, 1 H, H51/52) ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 100.53 MHz, 24 °C): δ = 180.88 (C4), 178.09 (C1), 69.90 (C5), 66.32 (C2), 64.73 (C3), 57.15 (C6) ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): ν = 3504 (m), 3449 (w), 2984 (vw), 2973 (vw), 2958 (vw), 2936 (vw), 2883 (vw), 1880 (m), 1863 (vs), 1673 (s), 1633 (s), 1618 (vs), 1448 (w), 1419 (w), 1400 (m), 1370 (s), 1356 (s), 1333 (s), 1308 (s), 1299 (s), 1249 (w), 1217 (w), 1089 (w), 1069 (m), 1014 (w), 984 (m), 968 (w), 957 (w), 931 (m), 915 (s), 875 (m), 856 (w), 750 (m), 704 (vw), 668 (vw), 658 (vw), 648 (vw), 640 (vw), 636 (vw), 620 (m), 616 (m), 607 (vw) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektroskopie (DMSO): λ_{max}(ε) = 369 (3034), 511 (sh) (313 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm.

5.5.26 K[Ru(NO)Cl₂(bzida)] · H₂O (27)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat, *N*-Benzyliminodiessigsäure, Kalilauge (1 M), Diethylether, Ethanol, Methanol, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat (405 mg, 1.05 mmol) und *N*-Benzyliminodiessigsäure (234 mg, 1.05 mmol) werden mit 100 mL Ethanol/Wasser (3/1) versetzt. Man stellt den pH-Wert mit Kalilauge (1 M) auf fünf ein, erhitzt zwei Stunden unter Rückfluss und entfernt das Lösemittel am Rotationsverdampfer. Der Kolbenrückstand wird in 10 mL Wasser suspendiert, filtriert und mit 20 mL Wasser und 20 mL Diethylether gewaschen. Das braune Produkt wird im Vakuum getrocknet. Kristalle von **27** erhält man innerhalb von zwei Tagen aus einer konzentrierten Lösung des Pulvers in Methanol/Wasser (1/1) durch langsames Verdunsten des Lösemittels bei Raumtemperatur.

Summenformel: C₁₁H₁₃Cl₂KN₂O₆Ru (480.31 g mol⁻¹, **27**), C₁₁H₁₁Cl₂KN₂O₅Ru (462.29 g mol⁻¹, **27** – H₂O).

Elementaranalyse (ber. für C₁₁H₁₃Cl₂KN₂O₆Ru, 480.31 g mol⁻¹), gef. (ber.): C 27.51 % (27.51 %), H 2.81 % (2.73 %), Cl 14.30 % (14.76 %), N 5.82 % (5.83 %).

Ausbeute: 72.0 mg (0.150 mmol), 14.3 % d. Th., braunes Pulver.

MS (MeOH/H₂O/CH₃CN, $M = \text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{KN}_2\text{O}_5\text{Ru}$): ESI⁺: $m/z = 462.8801$ (Ru₁-Muster, [M+H]⁺, ber. 464.8787), 479.9068 (Ru₁-Muster, [M+NH₄]⁺, ber. 481.9053), 500.8361 (Ru₁-Muster, [M+K]⁺, ber. 502.8345), 943.7772 (Ru₂-Muster, [2M+NH₄]⁺, ber. 943.7776), 964.7064 (Ru₂-Muster, [2M+K]⁺, ber. 964.7069), 1425.5804 (Ru₃-Muster, [3M+K]⁺, ber. 1426.5793); ESI⁻: $m/z = 422.9090$ (Ru₁-Muster, [M-K]⁻, ber. 422.9091), 886.7779 (Ru₂-Muster, [2M-K]⁻, ber. 886.7807).

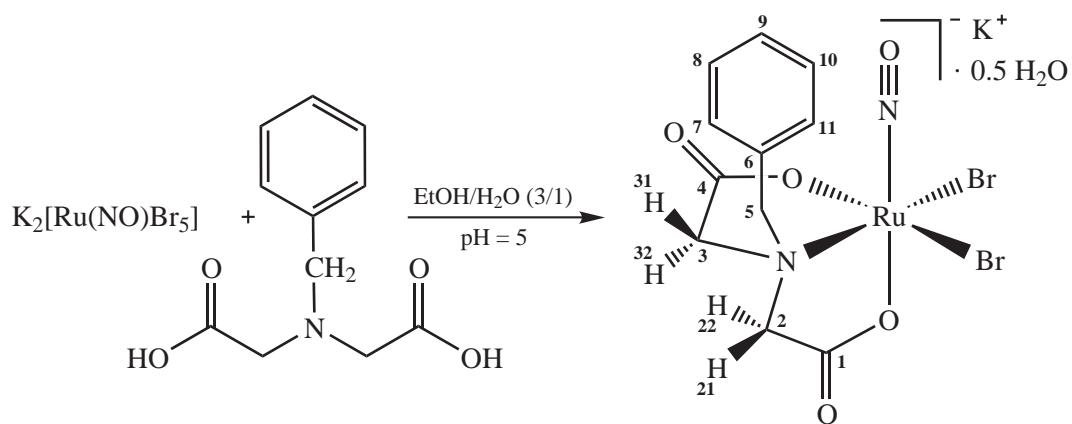
¹H-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 399.78 MHz, 23 °C): $\delta = 7.58\text{--}7.56$ (m, 2 H, H₇₊₁₁), 7.47–7.40 (m, 3 H, H₈₊₉₊₁₀), 4.57 (dd, $^2J_{\text{H}31,\text{H}32} = 16.5$ Hz, $^4J_{\text{H}31,\text{H}21} = 1.0$ Hz, 1 H, H₃₁), 4.56 (d, $^2J_{\text{H}51,\text{H}52} = 12.6$ Hz, 1 H, H_{51/52}), 4.28 (d, $^2J_{\text{H}51,\text{H}52} = 12.6$ Hz, 1 H, H_{51/52}), 4.18 (dd, $^2J_{\text{H}21,\text{H}22} = 15.4$ Hz, $^4J_{\text{H}21,\text{H}31} = 1.0$ Hz, 1 H, H₂₁), 3.19 (d, $^2J_{\text{H}32,\text{H}31} = 16.5$ Hz, 1 H, H₃₂), 3.00 (d, $^2J_{\text{H}22,\text{H}21} = 15.4$ Hz, 1 H, H₂₂) ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 100.53 MHz, 24 °C): $\delta = 179.53$ (C4), 175.48 (C1), 131.73 (C₇₊₁₁), 131.35 (C6), 129.30 (C9), 128.61 (C₈₊₁₀), 68.31 (C5), 65.83 (C2), 64.61 (C3) ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3601$ (w), 3465 (vw), 3067 (vw), 3055 (vw), 3033 (vw), 2988 (vw), 2938 (vw), 2871 (vw), 1865 (vs), 1653 (vs), 1616 (s), 1507 (vw), 1496 (w), 1457 (w), 1449 (w), 1440 (m), 1415 (vw), 1387 (w), 1362 (s), 1338 (m), 1322 (s), 1305 (m), 1246 (vw), 1231 (w), 1218 (w), 1189 (vw), 1158 (vw), 1091 (vw), 1065 (vw), 1032 (vw), 1004 (vw), 997 (w), 977 (vw), 972 (vw), 953 (w), 930 (m), 881 (m), 853 (vw), 844 (vw), 824 (vw), 776 (m), 741 (m), 705 (m), 681 (vw), 668 (vw), 655 (w), 646 (vw), 628 (w), 620 (w), 612 (vw), 607 (w) cm^{-1} .

UV/Vis-Spektroskopie (DMSO): $\lambda_{\max}(\varepsilon) = 351$ (sh) (242), 426 (169), 517 (sh) ($56 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$) nm.

5.5.27 $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{bzida})] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ (28)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat, *N*-Benzyliminodiacetic acid, Kalilauge (1 M), Diethylether, Ethanol, Methanol, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat (586 mg, 0.963 mmol) und *N*-Benzyliminodiacetic acid (215 mg, 0.963 mmol) werden mit 100 mL eines Ethanol/Wasser-Gemisches (3/1) versetzt. Man stellt den pH-Wert der Lösung mit Kalilauge (1 M) auf fünf ein, erhitzt eine Stunde unter Rückfluss und entfernt anschließend das Lösemittel am Rotationsverdampfer. Der Kolbenrückstand wird in der Wärme mit 10 mL einer Methanol/Wasser-Mischung (2/1) aufgenommen, filtriert und das Filtrat bei 4 °C gelagert. Innerhalb von zehn Tagen fällt ein brauner, mikrokristalliner Feststoff aus, der abfiltriert, mit 40 mL Methanol/Wasser (3/1) und 20 mL Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Einkristalle von **28** erhält man nach wenigen Tagen aus einer methanolischen Lösung des Produkts durch langsames Verdunsten des Lösemittels bei Raumtemperatur.

Summenformel: $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{KN}_2\text{O}_{5.5}\text{Ru}$ ($560.21 \text{ g mol}^{-1}$, **28**), $\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{KN}_2\text{O}_5\text{Ru}$ ($551.20 \text{ g mol}^{-1}$, **28** – 0.5 H_2O).

Elementaranalyse (ber. für $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{KN}_2\text{O}_{5.5}\text{Ru}$, $560.21 \text{ g mol}^{-1}$), gef. (ber.): C 23.28 % (23.58 %), H 2.41 % (2.16 %), Br 28.16 % (28.53 %), N 4.90 % (5.00 %).

Ausbeute: 88.0 mg (0.157 mmol), 16.3 % d. Th., braune Kristalle.

5 Experimenteller Teil

MS ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$, $M = \text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{Br}_2\text{KN}_2\text{O}_5\text{Ru}$): ESI $^+$: $m/z = 514.8211$ (Ru₁-Muster, $[M+2\text{H}-\text{K}]^+$, ber. 514.8215), 552.7770 (Ru₁-Muster, $[M+\text{H}]^+$, ber. 552.7773), 590.7329 (Ru₁-Muster, $[M+\text{K}]^+$, ber. 590.7332), 1104.5499 (Ru₂-Muster, $[2M+\text{H}]^+$, ber. 1104.5477), 1142.5071 (Ru₂-Muster, $[2M+\text{K}]^+$, ber. 1142.5035); ESI $^-$: $m/z = 512.8064$ (Ru₁-Muster, $[M-\text{K}]^-$, ber. 512.8069), 1026.6230 (Ru₂-Muster, $[2M+\text{H}-2\text{K}]^-$, ber. 1026.6215), 1064.5801 (Ru₂-Muster, $[2M-\text{K}]^-$, ber. 1064.5773).

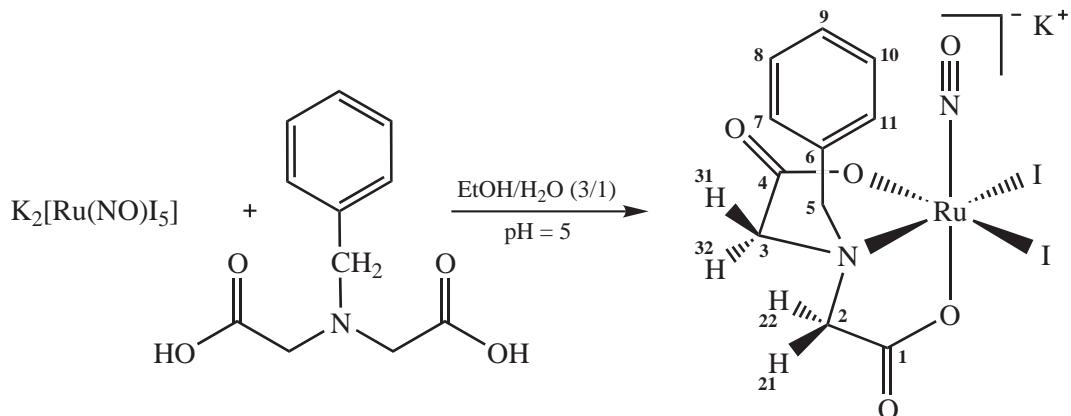
¹H-NMR-Spektroskopie (d_6 -DMSO, 399.78 MHz, 22 °C): $\delta = 7.58-7.57$ (m, 2 H, H7+11), 7.44–7.42 (m, 3 H, H8+9+10), 4.73 (d, $^2J_{\text{H}51,\text{H}52} = 12.8$ Hz, 1 H, H51/52), 4.57 (d, $^2J_{\text{H}31,\text{H}32} = 16.5$ Hz, 1 H, H31), 4.29 (d, $^2J_{\text{H}51,\text{H}52} = 12.8$ Hz, 1 H, H51/52), 4.18 (d, $^2J_{\text{H}21,\text{H}22} = 15.4$ Hz, 1 H, H21), 3.12 (d, $^2J_{\text{H}32,\text{H}31} = 16.5$ Hz, 1 H, H32), 2.99 (d, $^2J_{\text{H}22,\text{H}21} = 15.4$ Hz, 1 H, H22) ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d_6 -DMSO, 100.53 MHz, 24 °C): $\delta = 179.85$ (C4), 176.18 (C1), 131.68 (C7+11), 131.59 (C6), 129.30 (C9), 128.64 (C8+10), 69.00 (C5), 65.87 (C2), 64.31 (C3) ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3509$ (w, br), 3045 (vw), 3010 (vw), 2976 (vw), 2934 (vw), 1872 (vs), 1857 (s), 1652 (vs), 1495 (w), 1456 (m), 1432 (w), 1416 (vw), 1349 (s), 1318 (s), 1226 (w), 1206 (m), 1186 (vw), 1159 (vw), 1095 (vw), 1071 (vw), 1052 (vw), 1029 (vw), 1004 (vw), 978 (w), 960 (w), 938 (w), 918 (s), 913 (s), 906 (s), 888 (w), 879 (w), 858 (vw), 849 (vw), 842 (vw), 837 (vw), 828 (w), 811 (vw), 798 (vw), 773 (m), 759 (w), 747 (m), 726 (vw), 721 (vw), 703 (s), 688 (vw), 679 (vw), 674 (vw), 668 (vw), 661 (vw), 657 (vw), 653 (vw), 644 (m), 633 (m), 624 (m), 618 (m), 613 (m), 608 (m), 600 (m) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektroskopie (DMSO): $\lambda_{\max}(\varepsilon) = 300$ (sh) (3182), 449 (160), 492 (sh) (115 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm.

5.5.28 K[Ru(NO)I₂(bzida)] (29)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentaiodidonitrosylruthenat, *N*-Benzyliminodiacetic acid, Kalilauge (1 M), Diethylether, Ethanol, Methanol, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentaiodidonitrosylruthenat (504 mg, 0.597 mmol) und *N*-Benzyliminodiacetic acid (133 mg, 0.596 mmol) werden mit 100 mL eines Ethanol/Wasser-Gemisches (3/1) versetzt.

5 Experimenteller Teil

Man stellt den pH-Wert der Lösung mit Kalilauge (1 M) auf fünf ein, erhitzt eine Stunde unter Rückfluss und entfernt anschließend das Lösemittel am Rotationsverdampfer. Der Kolbenrückstand wird in der Wärme mit 12 mL einer Methanol/Wasser-Mischung (2/1) aufgenommen, heiß filtriert und das Filtrat bei 4 °C gelagert. Innerhalb eines Tages fällt ein Feststoff aus, der abfiltriert, mit 5 mL Methanol/Wasser (3/1) und 20 mL Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Man erhält **29** in Form eines braunen Pulvers.

Summenformel: $C_{11}H_{11}I_2KN_2O_5Ru$ ($645.20 \text{ g mol}^{-1}$, **29**).

Elementaranalyse (ber. für $C_{11}H_{11}I_2KN_2O_5Ru$, $645.20 \text{ g mol}^{-1}$), gef. (ber.): C 21.16 % (20.48 %), H 2.04 % (1.72 %), I 35.34 % (39.34 %), N 4.53 % (4.34 %).

Ausbeute: 141 mg (0.219 mmol), 36.6 % d. Th., braunes Pulver.

MS (H_2O/CH_3CN , $M = C_{11}H_{11}I_2KN_2O_5Ru$): ESI $^+$: $m/z = 625.8224$ (Ru₁-Muster, $[M+H-K+NH_4]^+$, ber. 625.8221), 646.7517 (Ru₁-Muster, $[M+H]^+$, ber. 646.7513), 663.7784 (Ru₁-Muster, $[M+NH_4]^+$, ber. 663.7779); ESI $^-$: $m/z = 606.7823$ (Ru₁-Muster, $[M-K]^-$, ber. 606.7810).

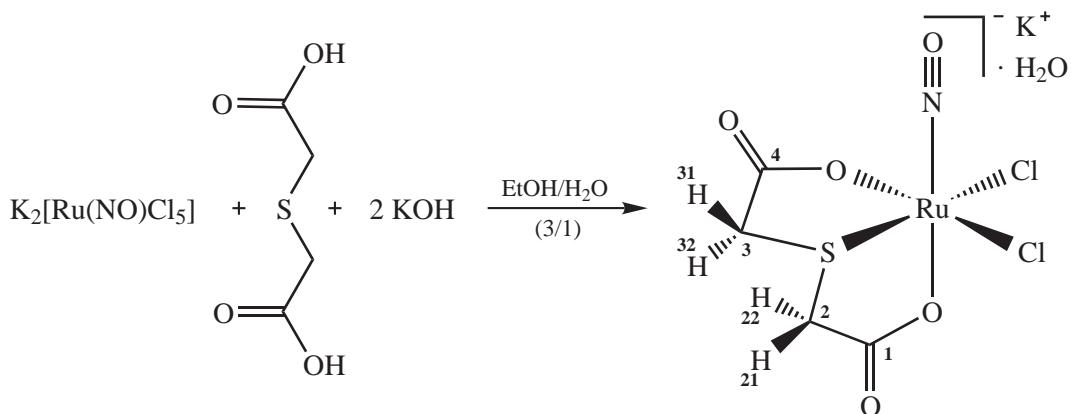
¹H-NMR-Spektroskopie (d_6 -DMSO, 399.78 MHz, 22 °C): $\delta = 7.60\text{--}7.58$ (m, 2 H, H7+11), 7.46–7.42 (m, 3 H, H8+9+10), 4.94 (d, ${}^2J_{H51,H52} = 12.8$ Hz, 1 H, H51/52), 4.56 (dd, ${}^2J_{H31,H32} = 16.4$ Hz, ${}^4J_{H31,H21} = 1.6$ Hz, 1 H, H31), 4.32 (d, ${}^2J_{H51,H52} = 12.8$ Hz, 1 H, H51/52), 4.14 (dd, ${}^2J_{H21,H22} = 15.5$ Hz, ${}^4J_{H21,H31} = 1.6$ Hz, 1 H, H21), 2.98 (d, ${}^2J_{H32,H31} = 16.4$ Hz, 1 H, H32), 2.93 (d, ${}^2J_{H22,H21} = 15.5$ Hz, 1 H, H22) ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d_6 -DMSO, 100.53 MHz, 24 °C): $\delta = 180.49$ (C4), 177.31 (C1), 132.04 (C6), 131.61 (C7+11), 129.33 (C9), 128.72 (C8+10), 70.19 (C5), 65.81 (C2), 63.78 (C3) ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3499$ (vw, br), 3084 (vw), 3065 (vw), 3027 (vw), 2964 (vw), 2943 (vw), 2927 (vw), 1845 (vs), 1660 (vs), 1584 (m), 1495 (w), 1457 (m), 1429 (w), 1415 (w), 1360 (s), 1349 (s), 1340 (s), 1318 (s), 1295 (m), 1268 (w), 1216 (w), 1204 (w), 1184 (vw), 1153 (vw), 1092 (vw), 1076 (vw), 1054 (vw), 1032 (vw), 1003 (vw), 980 (w), 957 (w), 952 (w), 939 (m), 921 (m), 905 (m), 849 (vw), 822 (w), 773 (m), 752 (m), 744 (m), 700 (s), 668 (vw), 662 (vw), 659 (vw), 647 (w), 640 (m), 628 (w), 621 (m), 616 (m), 611 (w), 606 (vw) cm^{-1} .

UV/Vis-Spektroskopie (DMSO): $\lambda_{\max}(\varepsilon) = 360$ (3023), 527 (sh) (330), 594 (sh) ($170 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$) nm.

5.5.29 K[Ru(NO)Cl₂(tda)] · H₂O (**30**)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat, 2,2'-Thiodiessigsäure, Kaliumhydroxid, Diethylether, Ethanol, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat (500 mg, 1.29 mmol) wird in 200 mL eines Ethanol/Wasser-Gemisches (3/1) suspendiert, dann gibt man tropfenweise eine Lösung von 2,2'-Thiodiessigsäure (194 mg, 1.29 mmol) und Kaliumhydroxid (145 mg, 2.58 mmol) in 7 mL Wasser zu. Die Reaktionsmischung wird eine Stunde unter Rückfluss erhitzt, filtriert und das Filtrat am Rotationsverdampfer von Lösemittel befreit. Der Kolbenrückstand wird mit 2.5 mL Wasser aufgenommen und in ein Rollrandglas mit durchbohrtem Schnappdeckel filtriert. Innerhalb von zwei Wochen erhält man bei Raumtemperatur braune Kristalle von **30**, die abfiltriert, mit 20 mL Ethanol/Wasser (3/1) und 100 mL Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

Summenformel: C₄H₆Cl₂KNO₆RuS (407.23 g mol⁻¹, **30**), C₄H₄Cl₂KNO₅RuS (389.21 g mol⁻¹, **30** – H₂O).

Elementaranalyse (ber. für C₄H₆Cl₂KNO₆RuS, 407.23 g mol⁻¹) (TG zeigt 4.55 % Massenabnahme im Temperaturbereich von 25–200 °C, ber. 4.43 %), gef. (ber.): C 11.81 % (11.80 %), H 1.54 % (1.49 %), Cl 17.41 % (17.41 %), N 3.45 % (3.44 %), S 7.96 % (7.87 %).

Ausbeute: 128 mg (0.314 mmol), 24.3 % d. Th., braune Kristalle.

MS (H₂O/CH₃CN, *M* = C₄H₄Cl₂KNO₅RuS): ESI⁻: *m/z* = 351.8240 (Ru₁-Muster, [M-K]⁻, ber. 351.8224), 740.6225 (Ru₂-Muster, [2M-K]⁻, ber. 740.6083).

¹H-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 399.78 MHz, 22 °C): δ = 3.97 (d, ²J_{H31,H32} = 17.3 Hz, 1 H, H31/32), 3.83 (d, ²J_{H21,H22} = 16.8 Hz, 1 H, H21/22), 3.79 (d, ²J_{H21,H22} = 16.8 Hz, 1 H, H21/22), 3.72 (d, ²J_{H31,H32} = 17.3 Hz, 1 H, H31/32) ppm.

¹H-NMR-Spektroskopie (D₂O, 399.78 MHz, 22 °C): δ = 4.13 (d, ²J_{H21,H22} = 17.3 Hz, 1 H, H21/22), 4.08 (d, ²J_{H31,H32} = 17.8 Hz, 1 H, H31/32), 3.86 (d, ²J_{H21,H22} = 17.3 Hz, 1 H, H21/22), 3.83 (d, ²J_{H31,H32} = 17.8 Hz, 1 H, H31/32) ppm.

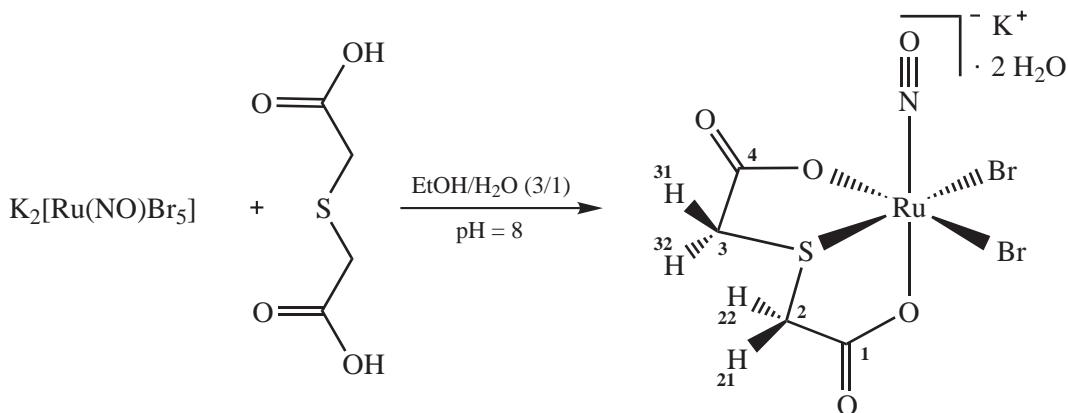
¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 100.53 MHz, 24 °C): δ = 179.13 (C4), 175.56 (C1), 40.86 (C2), 38.61 (C3) ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (D₂O, δ(Aceton) = 30.89 ppm, 100.53 MHz, 24 °C): δ = 183.47 (C4), 179.85 (C1), 42.78 (C2), 40.03 (C3) ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): ν = 3578 (w, br), 2989 (w), 2917 (vw), 1878 (vs), 1869 (vs), 1659 (vs), 1633 (vs), 1611 (vs), 1377 (w), 1367 (vw), 1304 (s), 1289 (s), 1244 (m), 1216 (w), 1175 (m), 1144 (m), 931 (s), 923 (s), 865 (w), 772 (w), 728 (m), 683 (vw), 679 (vw), 673 (vw), 667 (vw), 660 (vw), 653 (vw), 649 (vw), 643 (vw), 638 (vw), 627 (vw), 619 (m), 603 (m) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektroskopie (H₂O): λ_{max}(ε) = 430 (178 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm.

5.5.30 K[Ru(NO)Br₂(tda)] · 2 H₂O (31)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat, 2,2'-Thiodiessigsäure, Kalilauge (1 M), Diethylether, Ethanol, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat (550 mg, 0.903 mmol) wird in 100 mL eines Ethanol/Wasser-Gemisches (3/1) gelöst. Dann gibt man tropfenweise eine Lösung von 2,2'-Thiodiessigsäure (136 mg, 0.906 mmol) in 2 mL Wasser zu, stellt den pH-Wert der Reaktionsmischung mit Kalilauge (1 M) auf acht ein und erhitzt eine Stunde unter Rückfluss. Anschließend filtriert man die erhaltene rot-braune Suspension und befreit das Filtrat am Rotationsverdampfer von Lösemittel. Der Kolbenrückstand wird in der Wärme mit 2.5 mL Wasser aufgenommen und in ein Rollrandglas mit durchbohrtem Schnappdeckel filtriert. Innerhalb von zehn Tagen erhält man bei Raumtemperatur braune Kristalle von **31**, die abfiltriert, mit 20 mL Ethanol/Wasser (3/1) und 10 mL Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

Summenformel: C₄H₈Br₂KNO₇RuS (514.15 g mol⁻¹, **31**), C₄H₄Br₂KNO₅RuS (478.12 g mol⁻¹, **31** – 2 H₂O).

Elementaranalyse (ber. für C₄H₈Br₂KNO₇RuS, 514.15 g mol⁻¹) (TG zeigt 7.41 % Massenabnahme im Temperaturbereich von 25–200 °C, ber. 7.01 %), gef. (ber.): C 9.62 % (9.34 %), H 1.28 % (1.57 %), Br 32.54 % (31.08 %), N 2.82 % (2.72 %), Ru 19.43 % (19.66 %), S 6.00 % (6.24 %).

Ausbeute: 149 mg (0.290 mmol), 32.1 % d. Th., braune Kristalle.

5 Experimenteller Teil

MS (MeOH/H₂O/CH₃CN, $M = \text{C}_4\text{H}_4\text{Br}_2\text{KNO}_5\text{RuS}$): ESI $^+$: $m/z = 496.7192$ (Ru₁-Muster, $[M+\text{NH}_4]^+$, ber. 496.7178), 517.6483 (Ru₁-Muster, $[M+\text{K}]^+$, ber. 517.6471), 975.4099 (Ru₂-Muster, $[2M+\text{NH}_4]^+$, ber. 975.4019), 996.3387 (Ru₂-Muster, $[2M+\text{K}]^+$, ber. 996.3311), 1473.0341 (Ru₃-Muster, $[3M+\text{K}]^+$, ber. 1474.0241); ESI $^-$: $m/z = 439.7204$ (Ru₁-Muster, $[M-\text{K}]^-$, ber. 439.7209), 880.4499 (Ru₂-Muster, $[2M+\text{H}-2\text{K}]^-$, ber. 880.4480), 918.4061 (Ru₂-Muster, $[2M-\text{K}]^-$, ber. 918.4050), 1395.0953 (Ru₃-Muster, $[3M-\text{K}]^-$, ber. 1396.0979).

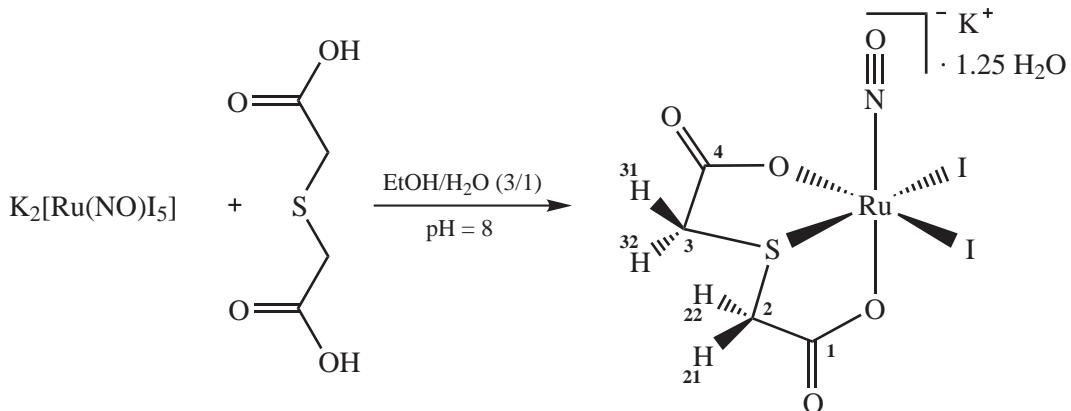
¹H-NMR-Spektroskopie (d_6 -DMSO, 399.78 MHz, 22 °C): $\delta = 3.99$ (d, ${}^2J_{\text{H}31,\text{H}32} = 17.0$ Hz, 1 H, H31/32), 3.80 (d, ${}^2J_{\text{H}21,\text{H}22} = 16.8$ Hz, 1 H, H21/22), 3.76 (d, ${}^2J_{\text{H}21,\text{H}22} = 16.8$ Hz, 1 H, H21/22), 3.72 (d, ${}^2J_{\text{H}31,\text{H}32} = 17.0$ Hz, 1 H, H31/32) ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d_6 -DMSO, 100.53 MHz, 24 °C): $\delta = 179.46$ (C4), 176.56 (C1), 40.82 (C2), 38.80 (C3) ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3590$ (m), 3542 (m), 3507 (m), 2983 (m), 2924 (w), 1873 (vs), 1665 (vs), 1661 (vs), 1651 (vs), 1638 (vs), 1633 (vs), 1615 (vs), 1557 (m), 1537 (w), 1374 (w), 1359 (vw), 1298 (s), 1275 (s), 1241 (m), 1215 (m), 1172 (m), 1141 (m), 927 (s), 921 (s), 864 (w), 836 (vw), 816 (vw), 808 (vw), 799 (vw), 793 (vw), 786 (vw), 771 (w), 744 (w), 728 (m), 717 (m), 702 (w), 678 (vw), 674 (vw), 668 (vw), 664 (vw), 659 (vw), 649 (vw), 641 (vw), 637 (vw), 633 (vw), 626 (vw), 614 (m), 609 (m) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektroskopie (DMSO): $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon) = 463$ (242 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm.

5.5.31 K[Ru(NO)I₂(tda)] · 1.25 H₂O (32)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentaiodidonitrosylruthenat, 2,2'-Thiodiessigsäure, Kalilauge (1 M), Ethanol, Methanol, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentaiodidonitrosylruthenat (521 mg, 0.617 mmol) wird in 100 mL eines Ethanol/Wasser-Gemisches (3/1) gelöst. Dann gibt man tropfenweise eine Lösung von 2,2'-Thiodiessigsäure (93.0 mg, 0.619 mmol) in 5 mL Wasser zu, stellt den pH-Wert der Reaktionsmischung mit Kalilauge (1 M) auf acht ein und erhitzt eine Stunde unter Rückfluss. Anschließend filtriert man die erhaltene dunkelbraune Suspension und befreit das Filtrat am Rotationsverdampfer von Lösemittel.

5 Experimenteller Teil

Der Kolbenrückstand wird in der Wärme mit 3.5 mL Wasser aufgenommen und in ein Rollrandglas mit durchbohrtem Schnappdeckel filtriert. Innerhalb eines Tages erhält man bei Raumtemperatur braune Kristalle von **32**, die abzentrifugiert, zweimal in je 1 ml Methanol suspendiert und zentrifugiert und anschließend im Vakuum getrocknet werden.

Summenformel: $C_4H_{6.5}I_2KNO_{6.25}RuS$ (594.65 g mol⁻¹, **32**), $C_4H_4I_2KNO_5RuS$ (572.12 g mol⁻¹, **32** – 1.25 H₂O).

Elementaranalyse (ber. für $C_4H_{6.5}I_2KNO_{6.25}RuS$, 594.65 g mol⁻¹), gef. (ber.): C 8.33 % (8.08 %), H 0.88 % (1.10 %), I 40.55 % (42.68 %), N 2.28 % (2.36 %), S 5.51 % (5.39 %).

Ausbeute: 83.0 mg (0.140 mmol), 22.6 % d. Th., braune Kristalle.

MS (H₂O/CH₃CN, $M = C_4H_4I_2KNO_5RuS$): ESI⁺: $m/z = 552.7364$ (Ru₁-Muster, $[M+H-K+NH_4]^+$, ber. 552.7360), 590.6923 (Ru₁-Muster, $[M+NH_4]^+$, ber. 590.6918), 611.6214 (Ru₁-Muster, $[M+K]^+$, ber. 611.6211); ESI⁻: $m/z = 533.6966$ (Ru₁-Muster, $[M-K]^-$, ber. 533.6949).

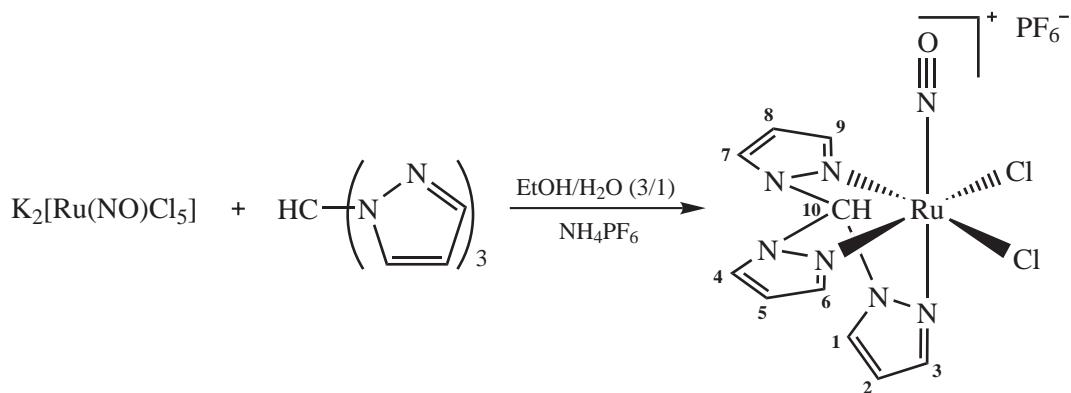
¹H-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 399.78 MHz, 22 °C): $\delta = 4.01$ (d, $^2J_{H31,H32} = 17.1$ Hz, 1 H, H31/32), 3.71 (d, $^2J_{H21,H22} = 16.9$ Hz, 1 H, H21/22), 3.70 (d, $^2J_{H31,H32} = 17.1$ Hz, 1 H, H31/32), 3.66 (d, $^2J_{H21,H22} = 16.9$ Hz, 1 H, H21/22) ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 100.53 MHz, 24 °C): $\delta = 179.83$ (C4), 178.11 (C1), 40.48 (C2), 39.16 (C3) ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3489$ (w, br), 2973 (w), 2904 (w), 1861 (vs), 1633 (vs), 1600 (vs), 1373 (m), 1314 (vs), 1303 (vs), 1239 (m), 1215 (m), 1168 (m), 1141 (m), 925 (s), 919 (s), 862 (m), 777 (w), 753 (w), 724 (m), 671 (vw), 661 (vw), 653 (vw), 646 (vw), 635 (vw), 628 (vw), 622 (w), 616 (w), 609 (w), 606 (w) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektroskopie (DMSO): $\lambda_{\max}(\varepsilon) = 380$ (2943), 510 (sh) (388 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm.

5.5.32 [Ru(NO)Cl₂(tpm)]PF₆ (**33**) ([Ru(NO)Cl₂(tpm)]BF₄ · Aceton (**34**))



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat, Tris(1-pyrazolyl)methan, Ammoniumhexafluoridophosphat, Silbertetrafluoridoborat, Aceton, Diethylether, Ethanol, Wasser.

5 Experimenteller Teil

Durchführung: Zur Darstellung von $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{tpm})]\text{PF}_6$ (**33**) werden Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat (208 mg, 0.538 mmol) und Tris(1-pyrazolyl)methan (115 mg, 0.537 mmol) mit 40 mL eines Ethanol/Wasser-Gemisches (3/1) aufgenommen. Man erhitzt die Suspension zwei Stunden unter Rückfluss, reduziert anschließend das Volumen der klaren Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer auf 5–6 mL und gibt tropfenweise Ammoniumhexafluoridophosphat (105 mg, 0.644 mmol), gelöst in 2 mL Wasser, zu. Die Lösung, aus der unmittelbar nach Zugabe des Ammoniumhexafluoridophosphats ein brauner Niederschlag ausfällt, wird zwei Tage bei 4 °C gelagert. Dann wird der Feststoff abfiltriert, mit 60 mL Wasser gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält **33** in Form eines dunkelbraunen Pulvers.

Das Komplexkation $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{tpm})]^+$ kann als Tetrafluoridoboratsalz $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{tpm})]\text{BF}_4 \cdot \text{Aceton}$ (**34**) kristallin erhalten werden. Dazu suspendiert man Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat (212 mg, 0.548 mmol) und Tris(1-pyrazolyl)methan (118 mg, 0.551 mmol) in 20 mL eines Ethanol/Wasser-Gemisches (3/1) und erhitzt 80 Minuten unter Rückfluss. Anschließend gibt man Silbertetrafluoridoborat (320 mg, 1.64 mmol) zu der klaren Lösung und lässt die resultierende Suspension unter Lichtausschluss zwei Stunden bei 60 °C röhren. Nun wird die Suspension filtriert und das Filtrat zwei Tage bei 4 °C gelagert. Dann entfernt man das Lösemittel am Rotationsverdampfer, nimmt den Kolbenrückstand mit 5 mL Aceton auf und filtriert die Lösung in eine Kammer eines 2-Kammer-Kristallisierungsgefäßes. Durch Eindiffundieren von Diethylether aus der anderen Kammer erhält man innerhalb einiger Wochen wenige braune Kristalle von **34**. Aufgrund der geringen Ausbeute konnte mit Ausnahme der Röntgenstrukturanalyse keine Analytik von **34** durchgeführt werden.

Summenformel: $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{F}_6\text{N}_7\text{OPRu}$ (561.18 g mol⁻¹, **33**) ($\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{BCl}_2\text{F}_4\text{N}_7\text{O}_2\text{Ru}$ (662.17 g mol⁻¹, **34**), $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{BCl}_2\text{F}_4\text{N}_7\text{ORu}$ (604.09 g mol⁻¹, **34** – Aceton)).

Elementaranalyse (ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{F}_6\text{N}_7\text{OPRu}$, 561.18 g mol⁻¹), gef. (ber.): C 22.62 % (21.40 %), H 2.18 % (1.80 %), Cl 12.49 % (12.64 %), N 17.55 % (17.47 %).

Ausbeute: 164 mg (0.292 mmol), 54.3 % d. Th., dunkelbraunes Pulver.

MS (MeOH/H₂O/CH₃CN, $M = \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{F}_6\text{N}_7\text{OPRu}$): ESI⁺: $m/z = 415.9367$ (Ru_I-Muster, $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$, ber. 415.9358); ESI⁻: $m/z = 705.8631$ (Ru_I-Muster, $[\text{M}+\text{PF}_6]^-$, ber. 705.8653).

¹H-NMR-Spektroskopie (d_6 -DMSO, 399.78 MHz, 23 °C): $\delta = 10.04$ (s, 1 H, H10), 8.67 (d, $^3J_{\text{H}4/\text{H}5/\text{H}8} = 2.8$ Hz, 2 H, H4+7), 8.59 (d, $^3J_{\text{H}1,\text{H}2} = 2.8$ Hz, 1 H, H1), 8.46 (d, $^3J_{\text{H}6/\text{H}9,\text{H}5/\text{H}8} = 2.5$ Hz, 2 H, H6+9), 8.26 (d, $^3J_{\text{H}3,\text{H}2} = 2.5$ Hz, 1 H, H3), 6.88 (pt = dd, $^3J_{\text{H}5/\text{H}8,\text{H}4/\text{H}7} \approx ^3J_{\text{H}5/\text{H}8,\text{H}6/\text{H}9} \approx 2-3$ Hz, 2 H, H5+8), 6.78 (pt = dd, $^3J_{\text{H}2,\text{H}1} \approx ^3J_{\text{H}2,\text{H}3} \approx 2-3$ Hz, 1 H, H2) ppm.

¹H-NMR-Spektroskopie (d_6 -Aceton, 399.78 MHz, 22 °C): $\delta = 10.11$ (s, 1 H, H10), 8.76 (d, $^3J_{\text{H}4/\text{H}5/\text{H}8} = 2.7$ Hz, 2 H, H4+7), 8.67 (d, $^3J_{\text{H}1,\text{H}2} = 2.7$ Hz, 1 H, H1), 8.47 (d, $^3J_{\text{H}6/\text{H}9,\text{H}5/\text{H}8} = 2.2$ Hz, 2 H, H6+9), 8.35 (d, $^3J_{\text{H}3,\text{H}2} = 2.2$ Hz, 1 H, H3), 6.90 (pt = dd, $^3J_{\text{H}5/\text{H}8,\text{H}4/\text{H}7} \approx ^3J_{\text{H}5/\text{H}8,\text{H}6/\text{H}9} \approx 2-3$ Hz, 2 H, H5+8), 6.80 (pt = dd, $^3J_{\text{H}2,\text{H}1} \approx ^3J_{\text{H}2,\text{H}3} \approx 2-3$ Hz, 1 H, H2) ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d_6 -DMSO, 100.53 MHz, 24 °C): $\delta = 147.17$ (C6+9), 146.66 (C3), 137.64 (C4+7), 136.55 (C1), 109.41 (C5+8), 108.58 (C2), 75.48 (C10) ppm.

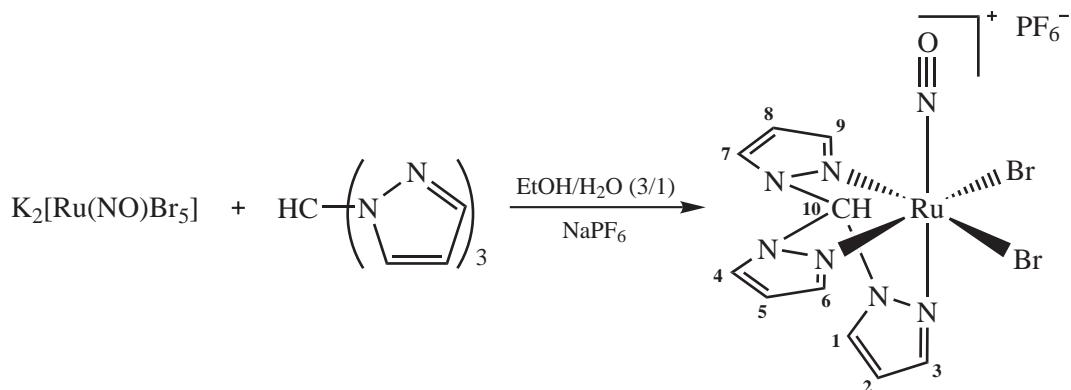
5 Experimenteller Teil

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektroskopie (d_6 -Aceton, 100.53 MHz, 25 °C): $\delta = 148.06$ (C6+9), 147.92 (C3), 138.30 (C4+7), 137.10 (C1), 110.68 (C5+8), 109.67 (C2), 77.83 (C10) ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3320$ (vw, br), 3131 (w), 2965 (vw), 1906 (s), 1884 (m), 1616 (vw), 1513 (vw), 1476 (vw), 1447 (w), 1409 (s), 1403 (s), 1354 (w), 1289 (m), 1281 (m), 1271 (m), 1261 (m), 1252 (m), 1232 (m), 1191 (vw), 1168 (vw), 1128 (vw), 1100 (w), 1068 (s), 1002 (w), 916 (w), 876 (m), 860 (s), 831 (vs), 767 (vs), 741 (s), 687 (w), 676 (w), 670 (w), 663 (w), 658 (w), 651 (w), 645 (w), 637 (w), 630 (w), 623 (w), 616 (w), 608 (m), 602 (s) cm^{-1} .

UV/Vis-Spektroskopie (DMSO): $\lambda_{\max}(\varepsilon) = 305$ (sh) (3559), 359 (sh) (1225), 536 (sh) (149 $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$) nm.

5.5.33 $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{tpm})]\text{PF}_6$ (35)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat, Tris(1-pyrazolyl)methan, Natriumhexafluoridophosphat, Ethanol, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat (401 mg, 0.659 mmol) und Tris(1-pyrazolyl)methan (141 mg, 0.658 mmol) werden mit 100 mL eines Ethanol/Wasser-Gemisches (3/1) versetzt. Dann erhitzt man die Reaktionsmischung eine Stunde unter Rückfluss, gibt Natriumhexafluoridophosphat (1.11 g, 6.61 mmol), gelöst in 10 mL Wasser, zu und engt die Lösung am Rotationsverdampfer auf 25 mL ein. Der dabei ausfallende Feststoff wird abzentrifugiert, dreimal hintereinander mit wenig Wasser (5, 4 und 2.5 mL) aufgenommen und zentrifugiert und anschließend im Vakuum getrocknet. Man erhält **35** in Form eines braunen Pulvers.

Summenformel: $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{F}_6\text{N}_7\text{OPRu}$ (650.08 g mol $^{-1}$, **35**).

Elementaranalyse (ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{F}_6\text{N}_7\text{OPRu}$, 650.08 g mol $^{-1}$), gef. (ber.): C 19.39 % (18.48 %), H 1.79 % (1.55 %), Br 21.62 % (24.58 %), N 15.82 % (15.08 %).

Ausbeute: 184 mg (0.283 mmol), 43.0 % d. Th., braunes Pulver.

MS (MeOH/H₂O/CH₃CN, $M = \text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{F}_6\text{N}_7\text{OPRu}$): ESI $^+$: $m/z = 505.8344$ (Ru₁-Muster, $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$, ber. 505.8337), 1156.6428 (Ru₂-Muster, $[\text{M}-\text{PF}_6]^+$, ber. 1156.6323); ESI $^-$: $m/z =$

5 Experimenteller Teil

795.7618 (Ru₁-Muster, [M+PF₆]⁻, ber. 795.7631), 1446.5625 (Ru₂-Muster, [2M+PF₆]⁻, ber. 1446.5618).

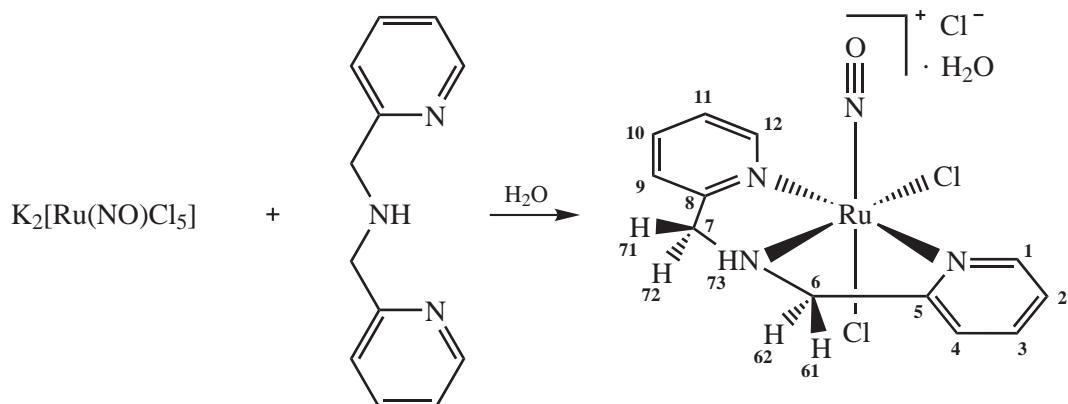
¹H-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 399.78 MHz, 22 °C): δ = 10.00 (s, 1 H, H10), 8.65 (d, ³J_{H4/7,H5/8} = 2.8 Hz, 2 H, H4+7), 8.58 (d, ³J_{H1,H2} = 2.8 Hz, 1 H, H1), 8.49 (d, ³J_{H6/9,H5/8} = 2.5 Hz, 2 H, H6+9), 8.41 (d, ³J_{H3,H2} = 2.5 Hz, 1 H, H3), 6.87 (pt = dd, ³J_{H5/8,H4/7} ≈ ³J_{H5/8,H6/9} ≈ 2–3 Hz, 2 H, H5+8), 6.77 (pt = dd, ³J_{H2,H1} ≈ ³J_{H2,H3} ≈ 2–3 Hz, 1 H, H2) ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 100.53 MHz, 23 °C): δ = 148.69 (C3), 147.85 (C6+9), 137.54 (C4+7), 136.72 (C1), 109.34 (C5+8), 108.76 (C2), 75.46 (C10) ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): ν = 3131 (w), 3019 (vw), 2963 (vw), 1898 (s), 1623 (vw), 1512 (w), 1445 (w), 1409 (m), 1402 (m), 1353 (vw), 1286 (m), 1279 (m), 1257 (m), 1251 (m), 1231 (m), 1189 (vw), 1129 (vw), 1100 (m), 1068 (m), 1001 (m), 924 (w), 914 (w), 876 (m), 860 (s), 830 (vs), 784 (vs), 768 (vs), 742 (s), 702 (w), 696 (w), 683 (w), 668 (w), 657 (w), 648 (w), 645 (w), 640 (w), 635 (w), 632 (w), 622 (w), 616 (w), 608 (m), 600 (s) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektroskopie (DMSO): λ_{max}(ε) = 293 (sh) (5591), 414 (sh) (814), 542 (sh) (186 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm.

5.5.34 [Ru(NO)Cl₂(bpma)]Cl · H₂O (36)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat, Bis(2-pyridylmethyl)amin, Diethylether, Methanol, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat (501 mg, 1.30 mmol) und Bis(2-pyridylmethyl)amin (258 mg, 1.29 mmol) werden mit 100 mL Wasser versetzt. Man lässt die Reaktionsmischung eine Stunde bei 100 °C röhren und entfernt anschließend das Lösemittel am Rotationsverdampfer. Dann wird der Kolbenrückstand in der Wärme mit 7.5 mL Methanol aufgenommen und in ein Rollrandglas mit durchbohrtem Schnappdeckel filtriert. Innerhalb von zwei Wochen erhält man bei Raumtemperatur braune Kristalle von **36**, die abfiltriert, mit 10 mL eisgekühltem Wasser und 20 mL Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

5 Experimenteller Teil

Summenformel: $C_{12}H_{15}Cl_3N_4O_2Ru$ (454.71 g mol^{-1} , **36**), $C_{12}H_{13}Cl_3N_4ORu$ (436.69 g mol^{-1} , **36** – H_2O).

Elementaranalyse (ber. für $C_{12}H_{15}Cl_3N_4O_2Ru$, 454.71 g mol^{-1}), gef. (ber.): C 31.87 % (31.70 %), H 3.18 % (3.33 %), Cl 23.70 % (23.39 %), N 12.39 % (12.32 %).

Ausbeute: 40.0 mg (0.0880 mmol), 6.79 % d. Th., braune Kristalle.

MS (MeOH/H₂O/CH₃CN, $M = C_{12}H_{13}Cl_3N_4ORu$): ESI⁺: $m/z = 328.9967$ (Ru₁-Muster, $[M-3Cl-2H]^+$, ber. 328.9974), 364.9733 (Ru₁-Muster, $[M-2Cl-H]^+$, ber. 364.9737), 382.9837 (Ru₁-Muster, $[M-2Cl+OH]^+$, ber. 382.9843), 396.9993 (Ru₁-Muster, $[M-2Cl+OCH_3]^+$, ber. 397.0000); ESI⁻: $m/z = 872.8733$ (Ru₂-Muster, $[2M-Cl+2OH]^-$, ber. 872.8752), 885.8894 (Ru₂-Muster, $[2M-Cl+OCH_3+OH]^-$, ber. 886.8909), 900.9046 (Ru₂-Muster, $[2M-Cl+2OCH_3]^-$, ber. 900.9065).

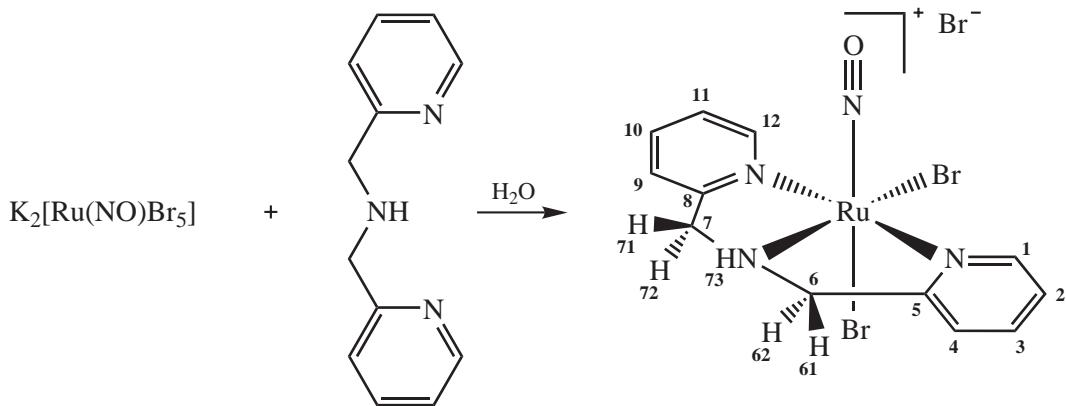
¹H-NMR-Spektroskopie (d₇-DMF, 399.78 MHz, 22 °C): $\delta = 11.74$ (br s, 1 H, H73), 8.96 (ddd, $^3J_{H1/12,H2/11} = 5.7$ Hz, $^4J_{H1/12,H3/10} = 1.6$ Hz, $^5J_{H1/12,H4/9} = 0.7$ Hz, 2 H, H1+12), 8.33 (dpt = ddd, $^3J_{H3/10,H2/11} \approx ^3J_{H3/10,H4/9} \approx 7-8$ Hz, $^4J_{H3/10,H1/12} = 1.6$ Hz, 2 H, H3+10), 7.99 (d, $^3J_{H4/9,H3/10} = 8.0$ Hz, 2 H, H4+9), 7.86 (pt = dd, $^3J_{H2/11,H1/12} \approx ^3J_{H2/11,H3/10} \approx 6-7$ Hz, 2 H, H2+11), 5.14 (dd, $^2J_{H61/71,H62/72} = 16.2$ Hz, $^3J_{H61+71/62+72,H73} = 5.2$ Hz, 2 H, H61+71/H62+72), 5.04 (dd, $^2J_{H61/71,H62/72} = 16.2$ Hz, $^3J_{H61+71/62+72,H73} = 8.0$ Hz, 2 H, H61+71/H62+72) ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektrskopie (d₇-DMF, 100.53 MHz, 24 °C): $\delta = 166.86$ (C5+8), 151.30 (C1+12), 142.53 (C3+10), 126.47 (C2+11), 124.35 (C4+9), 59.40 (C6+7) ppm.

IR-Spektrskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3475$ (vw, br), 3410 (vw, br), 3135 (vw), 3103 (vw), 3074 (vw), 3033 (w), 2951 (w), 1873 (vs), 1729 (vw), 1643 (vw), 1608 (m), 1569 (w), 1481 (m), 1447 (m), 1426 (m), 1378 (w), 1347 (vw), 1325 (w), 1298 (w), 1281 (m), 1247 (w), 1225 (w), 1198 (w), 1166 (w), 1108 (w), 1070 (vw), 1053 (m), 1025 (m), 967 (w), 942 (vw), 904 (vw), 888 (vw), 836 (vw), 809 (w), 768 (vs), 725 (w), 661 (w), 633 (m), 619 (w), 612 (w) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektrskopie (DMF): $\lambda_{max}(\varepsilon) = 351$ (sh) (648), 424 (sh) (268), 529 (sh) (117 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm.

5.5.35 [Ru(NO)Br₂(bpma)]Br (37)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat, Bis(2-pyridylmethyl)amin, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat (541 mg, 0.889 mmol) und Bis(2-pyridylmethyl)amin (177 mg, 0.888 mmol) werden mit 100 mL Wasser versetzt. Man lässt die Reaktionsmischung eine Stunde bei 100 °C röhren und entfernt anschließend das Lösemittel am Rotationsverdampfer. Dann wird der Kolbenrückstand in der Wärme mit 10 mL Wasser aufgenommen und nach Zugabe weiterer 20 mL Wasser zentrifugiert. Der klare Überstand wird verworfen, der Feststoff zweimal in je 10 mL Wasser suspendiert und zentrifugiert und im Vakuum getrocknet. Man erhält **37** in Form eines grün-braunen Pulvers.

Summenformel: C₁₂H₁₃Br₃N₄ORu (570.04 g mol⁻¹, **37**).

Elementaranalyse (ber. für C₁₂H₁₃Br₃N₄ORu, 570.04 g mol⁻¹), gef. (ber.): C 22.43 % (25.28 %), H 2.24 % (2.30 %), Br 40.35 % (42.05 %), N 8.83 % (9.83 %).

Ausbeute: 44.0 mg (0.0772 mmol), 8.69 % d. Th., grün-braunes Pulver.

MS (MeOH/H₂O/CH₃CN, M = C₁₂H₁₃Br₃N₄ORu): ESI⁺: m/z = 410.9219 (Ru₁-Muster, [M-2Br-H]⁺, ber. 410.9226), 428.9324 (Ru₁-Muster, [M-2Br+OH]⁺, ber. 428.9331), 440.9494 (Ru₁-Muster, [M-2Br+OCH₃]⁺, ber. 442.9488), 490.8478 (Ru₁-Muster, [M-Br]⁺, ber. 490.8480); ESI⁻: m/z = 650.6837 (Ru₁-Muster, [M+Br]⁻, ber. 650.6837).

¹H-NMR-Spektroskopie (d₇-DMF, 399.78 MHz, 23 °C): δ = 8.97 (dd, ³J_{H1/12,H2/11} = 5.9 Hz, ⁴J_{H1/12,H3/10} = 1.4 Hz, 2 H, H1+12), 8.30 (dpt = ddd, ³J_{H3/10,H2/11} ≈ ³J_{H3/10,H4/9} ≈ 7–8 Hz, ⁴J_{H3/10,H1/12} = 1.4 Hz, 2 H, H3+10), 8.03 (d, ³J_{H4/9,H3/10} = 7.0 Hz, 2 H, H4+9), 7.83 (pt = dd, ³J_{H2/11,H1/12} ≈ ³J_{H2/11,H3/10} ≈ 6–8 Hz, 2 H, H2+11), 5.37 (dd, ²J_{H61/71,H62/72} = 16.0 Hz, ³J_{H61+71/62+72,H73} = 5.9 Hz, 2 H, H61+71/H62+72), 5.29 (dd, ²J_{H61/71,H62/72} = 16.0 Hz, ³J_{H61+71/62+72,H73} = 9.4 Hz, 2 H, H61+71/H62+72) ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d₇-DMF, 100.53 MHz, 25 °C): δ = 163.50 (C5+8), 154.08 (C1+12), 142.40 (C3+10), 127.41 (C2+11), 124.94 (C4+9), 59.21 (C6+7) ppm.

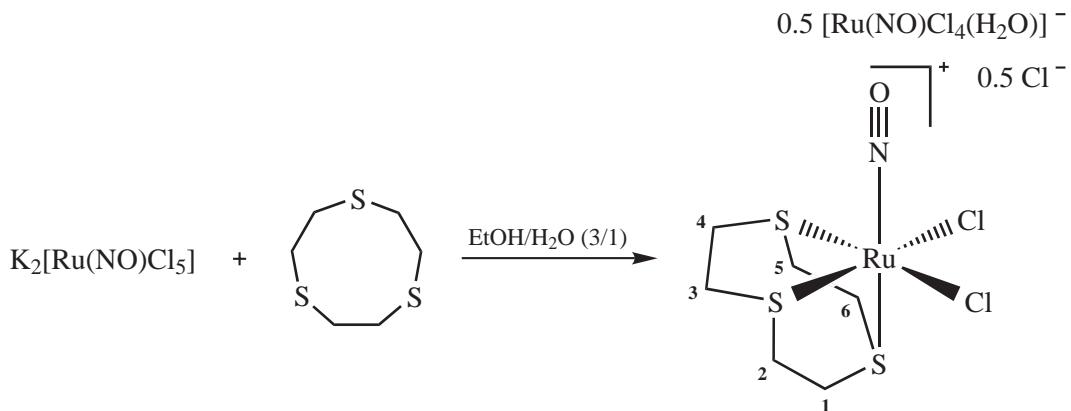
IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): ν = 3430 (vw, br), 3374 (vw, br), 3104 (w), 3068 (w), 3030 (w), 2964 (vw), 2926 (vw), 2822 (vw), 1886 (vs), 1862 (vs), 1720 (vw), 1671 (w), 1654 (w), 1635

5 Experimenteller Teil

(w), 1607 (m), 1566 (w), 1483 (m), 1432 (m), 1379 (vw), 1323 (w), 1291 (m), 1246 (w), 1228 (vw), 1158 (w), 1109 (w), 1058 (w), 1023 (w), 955 (vw), 905 (vw), 886 (vw), 860 (vw), 812 (vw), 764 (vs), 722 (w), 715 (w), 685 (w), 661 (vw), 638 (w), 625 (w), 622 (w), 606 (w) cm^{-1} .

UV/Vis-Spektroskopie (DMF): $\lambda_{\max}(\varepsilon) = 420$ (sh) (1000), 468 (sh) (690), 564 (sh) (445 mol $^{-1}$ dm 3 cm $^{-1}$) nm.

5.5.36 $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{ttcn})][\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ (**38**)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat, 1,4,7-Trithiacyclonanonan, Diethylether, Ethanol, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat (506 mg, 1.31 mmol) und 1,4,7-Trithiacyclonanonan (236 mg, 1.31 mmol) werden mit 100 mL eines Ethanol/Wasser-Gemisches (3/1) versetzt, dann erhitzt man die Reaktionsmischung eine Stunde unter Rückfluss. Anschließend filtriert man die erhaltene Suspension, wäscht den Filterkuchen mit 25 mL Wasser und 25 mL Diethylether und trocknet das hellbraune, amorphe Produkt im Vakuum. Kristalle von **38** erhält man, indem man das Filtrat der Suspension am Rotationsverdampfer von Lösemittel befreit, den Kolbenrückstand mit 3 mL Wasser aufnimmt und die Lösung in ein Rollrandglas mit durchbohrtem Schnappdeckel filtriert. Innerhalb von fünf Tagen fallen wenige braune Kristalle von **38** aus. Die Zusammensetzung des amorphen Produkts aus dem Filterkuchen ergibt sich aufgrund elementaranalytischer (C, H, Cl, N, Ru, S), NMR- und IR-spektroskopischer Untersuchungen zu **38** – 0.2 $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]^- + 0.2 \text{Cl}^- ([\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{ttcn})][\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]_{0.3}\text{Cl}_{0.7})$.

Summenformel: $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Cl}_{4.5}\text{N}_{1.5}\text{O}_2\text{Ru}_{1.5}\text{S}_3$ (545.50 g mol $^{-1}$, **38**), $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{NORuS}_3$ (382.32 g mol $^{-1}$, **38** – 0.5 $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]^- - 0.5 \text{Cl}^- ([\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{ttcn})]^+))$, $\text{C}_6\text{H}_{12.6}\text{Cl}_{3.9}\text{N}_{1.3}\text{O}_{1.6}\text{Ru}_{1.3}\text{S}_3$ (494.43 g mol $^{-1}$, **38** – 0.2 $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]^- + 0.2 \text{Cl}^- ([\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{ttcn})][\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]_{0.3}\text{Cl}_{0.7}))$.

Elementaranalyse (ber. für $\text{C}_6\text{H}_{12.6}\text{Cl}_{3.9}\text{N}_{1.3}\text{O}_{1.6}\text{Ru}_{1.3}\text{S}_3$, 494.43 g mol $^{-1}$), gef. (ber.): C 14.32 % (14.58 %), H 2.74 % (2.57 %), Cl 27.55 % (27.97 %), N 3.16 % (3.68 %), Ru 25.23 % (26.58 %), S 18.30 % (19.45 %).

Ausbeute: 299 mg (0.605 mmol), 46.2 % d. Th., amorpher brauner Feststoff.

5 Experimenteller Teil

MS ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$, $M = \text{C}_6\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{NORuS}_3$): ESI $^+$: $m/z = 381.8489$ (Ru₁-Muster, $[M]^+$, ber. 383.8480); ESI $^-$: $m/z = 273.7751$ (Ru₁-Muster, $[\text{Cl}_4\text{NORu}]^-$, ber. 273.7761), 291.7857 (Ru₁-Muster, $[\text{Cl}_4\text{H}_2\text{NO}_2\text{Ru}]^-$, ber. 291.7866), 451.7885 (Ru₁-Muster, $[M+2\text{Cl}]^-$, ber. 453.7860), 690.5920 (Ru₂-Muster, $[M+\text{Cl}_4\text{NORu}+\text{Cl}]^-$, ber. 690.5937), 1109.4080 (Ru₃-Muster, $[2M+\text{Cl}_4\text{NORu}+2\text{Cl}]^-$, ber. 1109.4103).

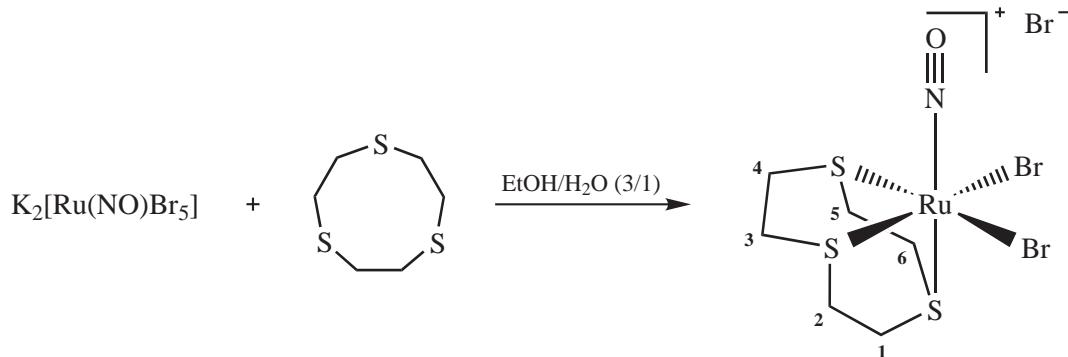
¹H-NMR-Spektroskopie ($d_7\text{-DMF}$, 399.78 MHz, 23 °C): $\delta = 4.23\text{--}4.17$ (m, 2 H), 4.14–4.07 (m, 4 H), 4.00–3.93 (m, 2 H), 3.91–3.84 (m, 4 H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie ($d_7\text{-DMF}$, 100.53 MHz, 25 °C): $\delta = 40.66$ (C1+6/2+5/3+4), 40.50 (C1+6/2+5/3+4), 39.85 (C1+6/2+5/3+4) ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3565$ (w), 3507 (w), 2981 (w), 2963 (vw), 2952 (vw), 2939 (w), 2925 (w), 2919 (w), 1898 (m), 1831 (vs), 1614 (w), 1600 (w), 1442 (m), 1404 (m), 1400 (m), 1391 (m), 1296 (vw), 1285 (w), 1260 (w), 1240 (vw), 1178 (vw), 1170 (vw), 1122 (w), 1015 (vw), 998 (vw), 936 (w), 906 (m), 824 (s), 681 (vw), 667 (vw), 659 (w), 647 (vw), 641 (vw), 633 (vw), 627 (vw), 622 (vw), 617 (w), 615 (w), 608 (w) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektroskopie (DMSO): $\lambda_{\max}(\varepsilon) = 272$ (sh) (8786), 412 (345), 527 (48 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm.

5.5.37 [Ru(NO)Br₂(ttcn)]Br (39)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat, 1,4,7-Trithiacyclononan, Ethanol, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat (454 mg, 0.746 mmol) wird in 70 mL eines Ethanol/Wasser-Gemisches (3/1) gelöst. Dann erwärmt man auf 60 °C und tropft eine Lösung aus 1,4,7-Trithiacyclononan (134 mg, 0.743 mmol) in 30 mL Ethanol/Wasser (3/1) zu. Die Reaktionsmischung wird 50 Minuten unter Rückfluss erhitzt, am Rotationsverdampfer auf ein Volumen von 20 mL reduziert und zentrifugiert. Man filtriert den klaren Überstand in einen kleinen Rundkolben und entfernt das Lösemittel am Rotationsverdampfer. Der Kolbenrückstand wird in 5 mL Ethanol suspendiert und zentrifugiert. Man verwirkt das Zentrifugat und reinigt den verbleibenden Feststoff, indem man ihn zweimal in je 2 mL Ethanol und zweimal in je 1.5 mL Wasser suspendiert, abzentrifugiert und anschließend im Vakuum trocknet. **39** fällt in Form eines braunen Pulvers an.

Summenformel: $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{Br}_3\text{NORuS}_3$ (551.13 g mol⁻¹, **39**).

Elementaranalyse (ber. für $C_6H_{12}Br_3NORuS_3$, 551.13 g mol⁻¹), gef. (ber.): C 13.01 % (13.08 %), H 2.39 % (2.19 %), Br 43.18 % (43.49 %), N 2.42 % (2.54 %), S 17.18 % (17.45 %).

Ausbeute: 230 mg (0.417 mmol), 56.0 % d. Th., braunes Pulver.

MS (MeOH/H₂O/CH₃CN, $M = C_6H_{12}Br_3NORuS_3$): ESI⁺: $m/z = 471.7471$ (Ru₁-Muster, [M–Br]⁺, ber. 471.7467), 942.4901 (Ru₂-Muster, [2M–2Br–H]⁺, ber. 942.4861); ESI⁻: $m/z = 551.6553$ (Ru₁-Muster, [M–H]⁻, ber. 551.6567), 631.5815 (Ru₁-Muster, [M+Br]⁻, ber. 631.5825).

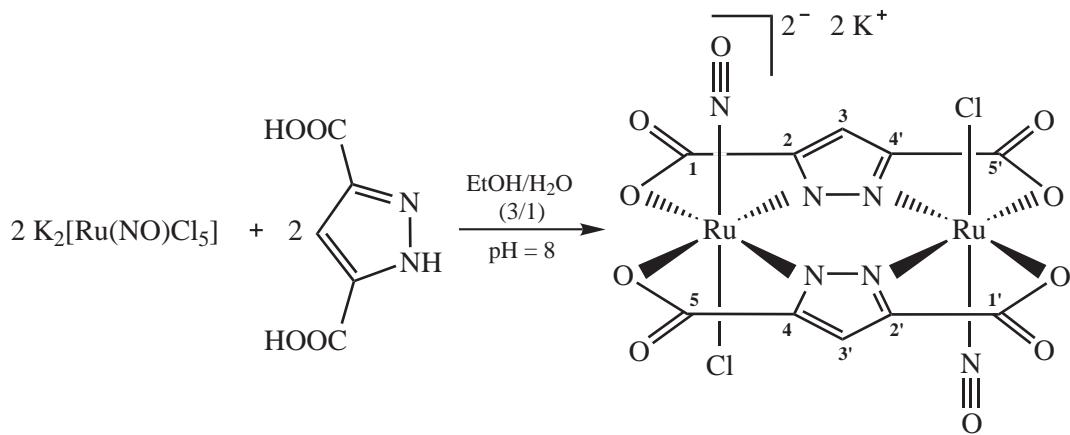
¹H-NMR-Spektroskopie (d₇-DMF, 399.78 MHz, 22 °C): $\delta = 4.27\text{--}4.07$ (m, 6 H), 3.99–3.84 (m, 6 H) ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d₇-DMF, 100.53 MHz, 24 °C): $\delta = 41.74$ (C1+6/2+5/3+4), 41.27 (C1+6/2+5/3+4), 40.56 (C1+6/2+5/3+4) ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3390$ (vw, br), 2970 (w), 2957 (w), 2940 (m), 2923 (m), 2902 (m), 2878 (m), 2844 (w), 2827 (w), 1887 (vs), 1865 (vs), 1446 (w), 1397 (m), 1304 (w), 1292 (w), 1264 (w), 1175 (w), 1128 (w), 1059 (vw), 1013 (vw), 943 (w), 915 (m), 824 (s), 678 (vw), 661 (vw), 623 (w) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektroskopie (DMSO): $\lambda_{\max}(\varepsilon) = 339$ (sh) (2464), 421 (547), 529 (sh) (89 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm.

5.5.38 K₂[{Ru(NO)Cl}₂(μ-pzdc)₂] (40)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat, Pyrazol-3,5-dicarbonsäure-Monohydrat, Kalilauge (1 M), Diethylether, Ethanol, Methanol, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat (329 mg, 0.851 mmol) wird in 100 mL eines Ethanol/Wasser-Gemisches (3/1) suspendiert und tropfenweise mit Pyrazol-3,5-dicarbonsäure-Monohydrat (148 mg, 0.850 mmol), gelöst in 3 mL Ethanol/Wasser (3/1), versetzt. Man stellt den pH-Wert der Reaktionsmischung mit Kalilauge (1 M) auf acht ein und erhitzt eine Stunde unter Rückfluss. Anschließend wird das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Kolbenrückstand in der Wärme mit

5 Experimenteller Teil

15 mL Methanol aufgenommen. Nach Zugabe von 5 mL Wasser lässt man die orange-braune Suspension 24 Stunden bei Raumtemperatur stehen. Dann wird der Feststoff abfiltriert, mit 30 mL Methanol, 10 mL eisgekühltem Wasser und 50 mL Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält das Produkt in Form eines gelb-orangefarbenen Pulvers der Zusammensetzung **40** + 1.5 H₂O.

Summenformel: C₁₀H₂Cl₂K₂N₆O₁₀Ru₂ (717.40 g mol⁻¹, **40**), C₁₀H₅Cl₂K₂N₆O_{11.5}Ru₂ (744.43 g mol⁻¹, **40** + 1.5 H₂O).

Elementaranalyse (ber. für C₁₀H₅Cl₂K₂N₆O_{11.5}Ru₂, 744.43 g mol⁻¹) (TG zeigt 3.83 % Massenabnahme im Temperaturbereich von 25–150 °C, ber. 3.63 %), gef. (ber.): C 16.28 % (16.13 %), H 0.99 % (0.68 %), Cl 9.28 % (9.52 %), N 11.53 % (11.29 %).

Ausbeute: 77.0 mg (0.103 mmol), 24.3 % d. Th., gelb-orangefarbenes Pulver.

MS (H₂O/CH₃CN, $M = \text{C}_{10}\text{H}_2\text{Cl}_2\text{K}_2\text{N}_6\text{O}_{10}\text{Ru}_2$): ESI⁺: $m/z = 680.7092$ (Ru₂-Muster, [M+2H-K]⁺, ber. 680.7082), 718.6650 (Ru₂-Muster, [M+H]⁺, ber. 718.6641), 755.6216 (Ru₂-Muster, [M+K]⁺, ber. 758.6195); ESI⁻: $m/z = 640.7368$ (Ru₂-Muster, [M+H-2K]⁻, ber. 640.7379), 677.6932 (Ru₂-Muster, [M-K]⁻, ber. 678.6937).

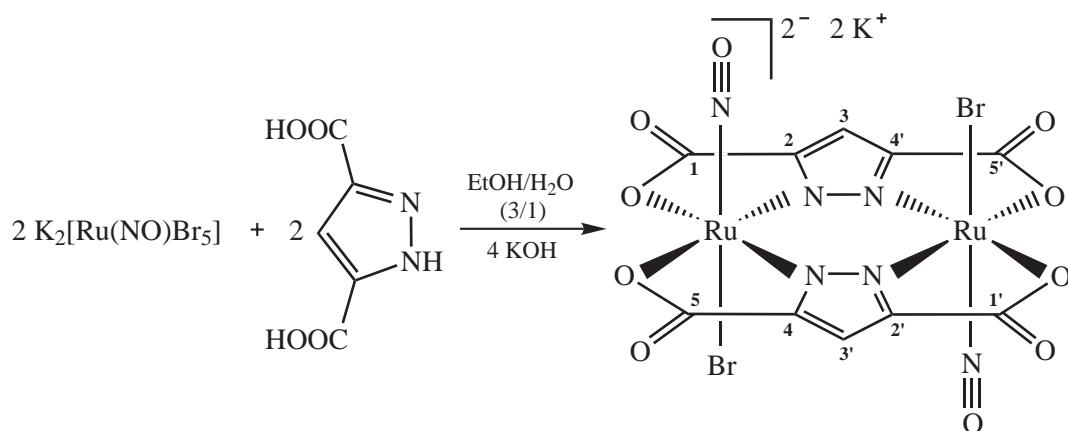
¹H-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 399.78 MHz, 23 °C): $\delta = 6.93$ (s, 2 H, H3+3') ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 100.53 MHz, 25 °C): $\delta = 167.66$ (C1+1'+5+5'), 146.44 (C2+2'+4+4'), 104.79 (C3+3') ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3565$ (w), 3502 (w), 3468 (w), 3434 (w), 3124 (w), 1892 (vs), 1645 (vs), 1597 (m), 1558 (w), 1506 (vw), 1480 (m), 1409 (vw), 1386 (m), 1346 (s), 1239 (s), 1207 (vs), 1103 (w), 1077 (w), 1025 (vs), 853 (m), 842 (m), 807 (w), 774 (vs), 715 (vw), 709 (vw), 701 (vw), 685 (vw), 676 (vw), 671 (vw), 663 (vw), 658 (vw), 652 (vw), 646 (w), 637 (w), 623 (m), 610 (m), 604 (m) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektroskopie (DMSO): $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon) = 310$ (sh) (6093), 394 (sh) (429), 468 (sh) (186 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm.

5.5.39 K₂[{Ru(NO)Br}₂(μ-pzdc)₂] (**41**)



5 Experimenteller Teil

Ausgangsstoffe: Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat, Pyrazol-3,5-dicarbonsäure-Monohydrat, Kaliumhydroxid, Ethanol, Methanol, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat (525 mg, 0.862 mmol), Pyrazol-3,5-dicarbonsäure-Monohydrat (150 mg, 0.861 mmol) und Kaliumhydroxid (97 mg, 1.73 mmol) werden in 100 mL eines Ethanol/Wasser-Gemisches (3/1) suspendiert und eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Dann entfernt man das Lösemittel am Rotationsverdampfer, nimmt den Kolbenrückstand in der Wärme mit 5 mL Methanol und 5 mL Wasser auf und lagert die dunkelbraune Lösung 24 Stunden bei 4 °C im Kühlschrank. Der ausgefallene Feststoff wird abzentrifugiert und gereinigt, indem man ihn zunächst mit 3 mL Methanol, dann mit 2 mL Wasser aufnimmt und jeweils zentrifugiert. Anschließend trocknet man das Produkt im Vakuum und erhält **41** in Form eines gelb-orangefarbenen Pulvers.

Summenformel: $C_{10}H_2Br_2K_2N_6O_{10}Ru_2$ (806.30 g mol⁻¹, **41**), $C_{10}H_7Br_2K_2N_6O_{12.5}Ru_2$ (851.35 g mol⁻¹, **41** + 2.5 H₂O).

Elementaranalyse (ber. für $C_{10}H_7Br_2K_2N_6O_{12.5}Ru_2$, 851.35 g mol⁻¹) (IR-Spektrum belegt die Anwesenheit von H₂O), gef. (ber.): C 14.13 % (14.11 %), H 0.97 % (0.83 %), Br 18.71 % (18.77 %), N 9.83 % (9.87 %).

Ausbeute: 21.0 mg (0.0247 mmol), 5.72 % d. Th., gelb-orangefarbenes Pulver.

MS (H₂O/CH₃CN, $M = C_{10}H_2Br_2K_2N_6O_{10}Ru_2$): ESI⁻: $m/z = 665.7235$ (Ru₂-Muster, [M-Br+H₂O-2K]⁻, ber. 665.7223), 729.6380 (Ru₂-Muster, [M+H-2K]⁻, ber. 730.6360).

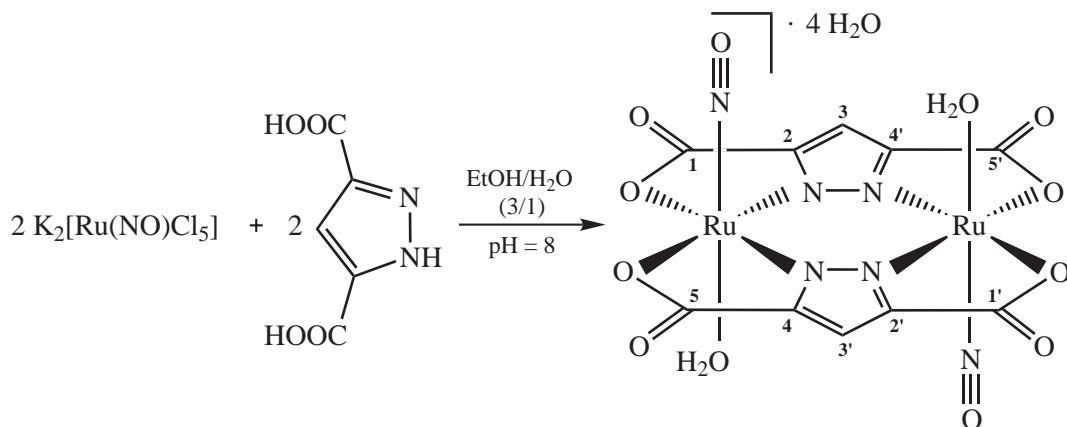
¹H-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 399.78 MHz, 21 °C): $\delta = 6.93$ (s, 2 H, H3+3') ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 100.53 MHz, 24 °C): $\delta = 167.65$ (C1+1'+5+5'), 146.76 (C2+2'+4+4'), 104.97 (C3+3') ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3555$ (w), 3502 (w), 3471 (w), 3120 (w), 1887 (vs), 1667 (vs), 1642 (vs), 1597 (m), 1558 (w), 1538 (w), 1505 (vw), 1480 (m), 1407 (vw), 1385 (m), 1345 (vs), 1238 (s), 1199 (vs), 1104 (w), 1075 (w), 1024 (vs), 854 (m), 845 (m), 807 (w), 800 (vw), 775 (vs), 702 (vw), 688 (vw), 675 (vw), 670 (vw), 660 (w), 650 (w), 645 (w), 634 (w), 622 (m), 613 (m), 609 (m) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektroskopie (DMSO): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 281$ (sh) (12058), 326 (sh) (5941), 487 (sh) (175 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm.

5.5.40 $\left[\{\text{Ru}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})\}_2(\mu\text{-pzdc})_2\right] \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (42)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat, Pyrazol-3,5-dicarbonsäure-Monohydrat, Kalilauge (1 M), Diethylether, Ethanol, Methanol, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat (787 mg, 2.04 mmol) wird in 100 mL eines Ethanol/Wasser-Gemisches (3/1) suspendiert und tropfenweise mit Pyrazol-3,5-dicarbonsäure-Monohydrat (354 mg, 2.03 mmol), gelöst in 6 mL Ethanol/Wasser (3/1), versetzt. Man stellt den pH-Wert der Reaktionsmischung mit Kalilauge (1 M) auf acht ein, erhitzt eine Stunde unter Rückfluss und filtriert die erhaltene Suspension. Der Filterkuchen wird mit 60 mL Wasser versetzt, drei Stunden unter Rückfluss erhitzt und erneut filtriert. Das mikrokristalline Produkt wird mit 100 mL Wasser und 50 mL Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält ein gelb-orangefarbenes Pulver der Zusammensetzung **42 – 2 H₂O**, da während des Trocknungsprozesses Kristallwasser verloren geht. Einkristalle von **42** bilden sich innerhalb von zwei Wochen aus einer gesättigten Lösung von $\text{K}_2[\{\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}\}_2(\mu\text{-pzdc})_2]$ (**40**) in Wasser/Methanol (4/1) durch langsames Verdunsten des Lösemittels bei Raumtemperatur.

Summenformel: $\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_{16}\text{Ru}_2$ (676.39 g mol⁻¹, **42**), $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_{14}\text{Ru}_2$ (640.36 g mol⁻¹, **42 – 2 H₂O**), $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_{12}\text{Ru}_2$ (604.33 g mol⁻¹, **42 – 4 H₂O**).

Elementaranalyse (ber. für $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_6\text{O}_{14}\text{Ru}_2$, 640.36 g mol⁻¹) (TG zeigt 12.1 % Massenabnahme im Temperaturbereich von 25–100 °C, ber. 11.3 %), gef. (ber.): C 18.64 % (18.76 %), H 1.38 % (1.57 %), Cl 0.00 % (0.00 %), N 13.07 % (13.12 %).

Ausbeute: 153 mg (0.239 mmol), 23.5 % d. Th., gelb-orangefarbenes Pulver.

MS ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$, $M = \text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_{12}\text{Ru}_2$): ESI⁺: $m/z = 603.8073$ (Ru₂-Muster, $[M-\text{H}]^+$, ber. 603.8077).

¹H-NMR-Spektroskopie (d_6 -DMSO, 399.78 MHz, 22 °C): $\delta = 10.61$ (br s, 4 H, 2 H_2O), 7.14 (s, 2 H, H3+3') ppm.

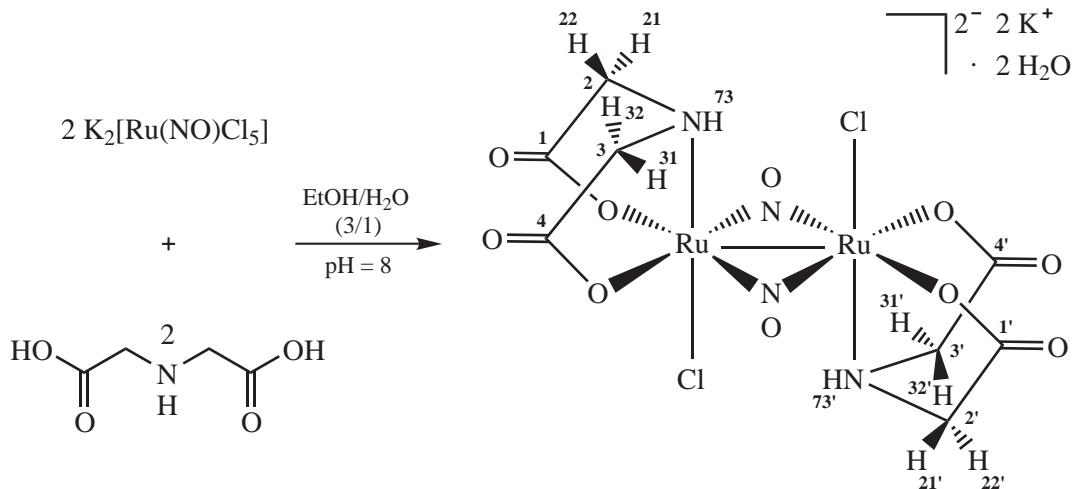
¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d_6 -DMSO, 100.53 MHz, 23 °C): $\delta = 167.44$ (C1+1'+5+5'), 147.24 (C2+2'+4+4'), 105.68 (C3+3') ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3505$ (w), 3400 (w), 3129 (m), 1916 (vs), 1619 (vs), 1602 (vs), 1587 (vs), 1575 (vs), 1558 (vs), 1485 (s), 1473 (m), 1392 (m), 1368 (w), 1345 (vs), 1286

(w), 1264 (vs), 1240 (vs), 1131 (m), 1124 (m), 1090 (m), 1026 (s), 907 (m), 857 (s), 797 (w), 780 (vs), 695 (vw), 685 (vw), 678 (vw), 668 (vw), 659 (w), 651 (m), 639 (vw), 627 (m), 614 (m) cm^{-1} .

UV/Vis-Spektroskopie (DMF): $\lambda_{\max}(\varepsilon) = 284$ (sh) (12395), 378 (sh) (745), 465 (sh) (238 $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$) nm.

5.5.41 $\text{K}_2[\{\text{RuCl(ida)}\}_2(\mu\text{-NO})_2] \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (43)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat, Iminodiessigsäure, Kalilauge (1 M), Aceton, Diethylether, Ethanol, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat (503 mg, 1.30 mmol) wird in 100 mL eines Ethanol/Wasser-Gemisches (3/1) suspendiert und tropfenweise mit Iminodiessigsäure (173 mg, 1.30 mmol), gelöst in 5 mL Wasser, versetzt. Man stellt den pH-Wert der Reaktionsmischung mit Kalilauge (1 M) auf acht ein und erhitzt zwei Stunden unter Rückfluss. Dabei fällt ein Feststoff aus, der abfiltriert, mit 3 mL Ethanol/Wasser (3/1) und 25 mL Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Man erhält ein olivgrünes Pulver der Zusammensetzung **43** – H_2O . Kristalle von **43** bilden sich innerhalb eines Monats durch Eindiffundieren von Aceton in eine konzentrierte wässrige Lösung des Pulvers bei Raumtemperatur.

Summenformel: $\text{C}_8\text{H}_{14}\text{Cl}_2\text{K}_2\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Ru}_2$ (709.46 g mol $^{-1}$, **43**), $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{K}_2\text{N}_4\text{O}_{11}\text{Ru}_2$ (691.45 g mol $^{-1}$, **43** – H_2O), $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{K}_2\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Ru}_2$ (673.43 g mol $^{-1}$, **43** – 2 H_2O).

Elementaranalyse (ber. für $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{Cl}_2\text{K}_2\text{N}_4\text{O}_{11}\text{Ru}_2$, 691.45 g mol $^{-1}$) (TG zeigt 2.62 % Massenabnahme im Temperaturbereich von 25–250 °C, ber. 2.61 %), gef. (ber.): C 14.01 % (13.90 %), H 1.82 % (1.75 %), Cl 10.32 % (10.25 %), N 8.01 % (8.10 %).

Ausbeute: 157 mg (0.227 mmol), 34.9 % d. Th., olivgrünes Pulver.

MS ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$, $M = \text{C}_8\text{H}_{10}\text{Cl}_2\text{K}_2\text{N}_4\text{O}_{10}\text{Ru}_2$): ESI $^+$: $m/z = 676.7490$ (Ru $_2$ -Muster, $[\text{M}+\text{H}]^+$, ber. 674.7204), 696.6973 (Ru $_2$ -Muster, $[\text{M}+\text{Na}]^+$, ber. 696.7024), 712.6696 (Ru $_2$ -Muster, $[\text{M}+\text{K}]^+$, ber.

5 Experimenteller Teil

714.6759); ESI⁻: $m/z = 297.8942$ (Ru₂-Muster, $[M-2K]^{2-}$, ber. 297.3940), 634.7561 (Ru₂-Muster, $[M-K]^-$, ber. 634.7501).

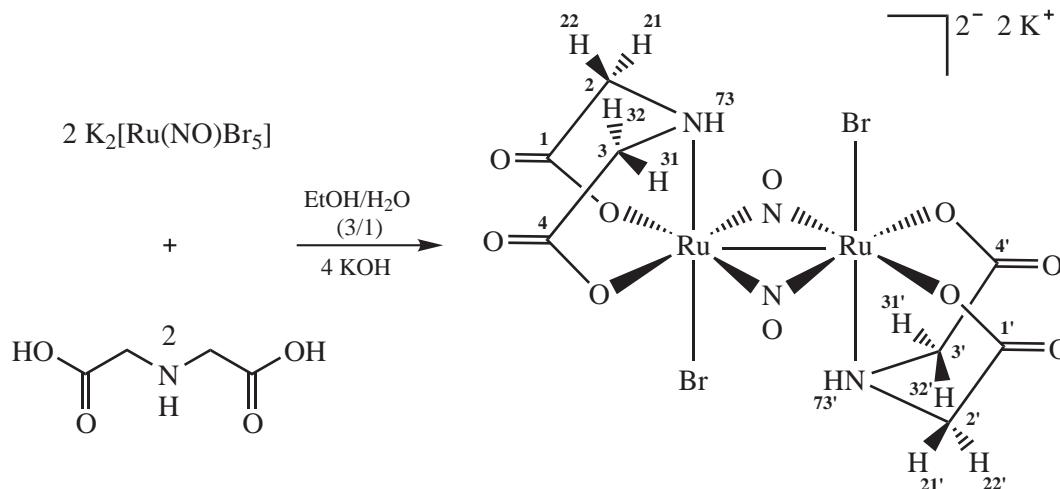
¹H-NMR-Spektroskopie (d_6 -DMSO, 399.78 MHz, 22 °C): $\delta = 5.55$ (t, ${}^3J_{H73,H21/31} = {}^3J_{H73',H21'31'} = 7.4$ Hz, 2 H, H73+73'), 3.10 (dd, ${}^2J_{H21/31,H22/32} = {}^2J_{H21'31',H22'32'} = 16.6$ Hz, ${}^3J_{H21/31,H73} = {}^3J_{H21'31',H73'} = 7.4$ Hz, 4 H, H21+21'+31+31'), 2.92 (d, ${}^2J_{H22/32,H21/31} = {}^2J_{H22'32',H21'31'} = 16.6$ Hz, 4 H, H22+22'+32+32') ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d_6 -DMSO, 100.53 MHz, 24 °C): $\delta = 178.16$ (C1+1'+4+4'), 56.89 (C2+2'+3+3') ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3456$ (vw, br), 3192 (vw), 3171 (w), 2977 (vw), 2939 (vw), 2885 (vw), 1626 (vs), 1559 (vs), 1428 (m), 1405 (w), 1357 (s), 1319 (vs), 1276 (m), 1228 (vw), 1092 (m), 1083 (m), 1038 (w), 956 (w), 940 (w), 911 (m), 901 (m), 838 (vw), 788 (m), 757 (m), 700 (vw), 695 (vw), 688 (vw), 680 (vw), 673 (vw), 668 (vw), 661 (vw), 655 (vw), 650 (vw), 645 (vw), 639 (vw), 635 (vw), 631 (vw), 625 (vw), 621 (vw), 602 (m) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektroskopie (H₂O): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 236$ (sh) (22642), 312 (4925), 404 (848), 591 (548), 797 (102 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm.

5.5.42 K₂[{RuBr(ida)}₂(μ-NO)₂] (44)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat, Iminodiessigsäure, Kaliumhydroxid, Diethylether, Ethanol, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat (534 mg, 0.877 mmol), Iminodiessigsäure (117 mg, 0.879 mmol) und Kaliumhydroxid (99 mg, 1.76 mmol) werden in 100 mL eines Ethanol/Wasser-Gemisches (3/1) gelöst und eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Dabei fällt ein Feststoff aus, der abfiltriert, mit 20 mL Ethanol/Wasser (3/1) und 10 mL Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet wird. Man erhält **44** in Form eines grau-grünen Pulvers.

Summenformel: C₈H₁₀Br₂K₂N₄O₁₀Ru₂ (762.33 g mol⁻¹, **44**).

Elementaranalyse (ber. für C₈H₁₀Br₂K₂N₄O₁₀Ru₂, 762.33 g mol⁻¹), gef. (ber.): C 12.57 % (12.60 %), H 1.58 % (1.32 %), Br 19.97 % (20.96 %), N 7.28 % (7.35 %).

Ausbeute: 93.0 mg (0.122 mmol), 27.8 % d. Th., grau-grünes Pulver.

MS (H₂O/CH₃CN, *M* = C₈H₁₀Br₂K₂N₄O₁₀Ru₂): ESI⁺: *m/z* = 686.7089 (Ru₂-Muster, [M+3H-2K]⁺, ber. 688.7070), 723.6663 (Ru₂-Muster, [M+2H-K]⁺, ber. 726.6628), 763.6221 (Ru₂-Muster, [M+H]⁺, ber. 764.6186), 801.5783 (Ru₂-Muster, [M+K]⁺, ber. 802.5744), 1564.2016 (Ru₄-Muster, [2M+K]⁺, ber. 1564.1869); ESI⁻: *m/z* = 685.6920 (Ru₂-Muster, [M+H-2K]⁻, ber. 686.6924), 704.6703 (Ru₄-Muster, [2M+H-3K]²⁻, ber. 704.6709), 723.6482 (Ru₂-Muster, [M-K]⁻, ber. 724.6482).

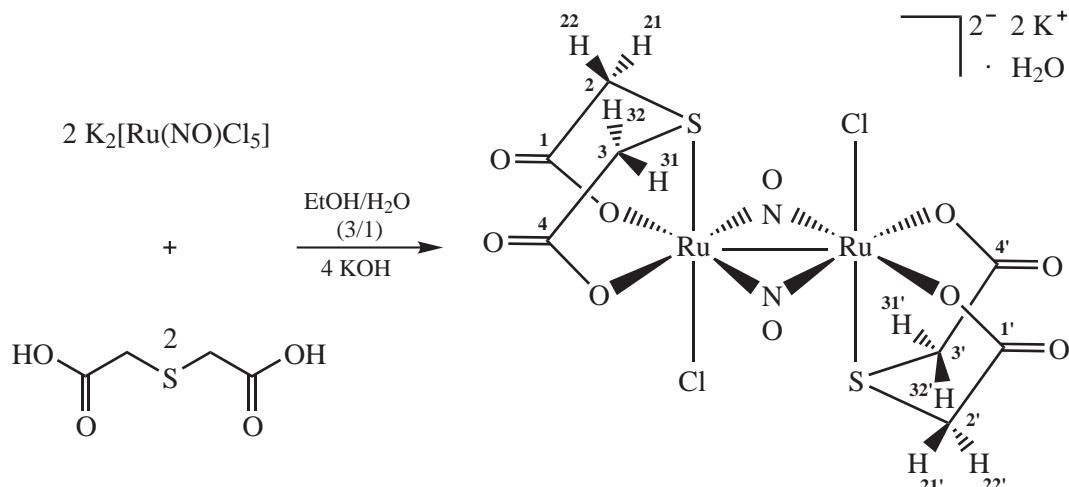
¹H-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 399.78 MHz, 23 °C): δ = 5.54 (t, ³J_{H73,H21/31} = ³J_{H73',H21'/31'} = 7.4 Hz, 2 H, H73+73'), 3.10 (dd, ²J_{H21/31,H22/32} = ²J_{H21'/31',H22'/32'} = 16.5 Hz, ³J_{H21/31,H73} = ³J_{H21'/31',H73'} = 7.4 Hz, 4 H, H21+21'+31+31'), 2.89 (d, ²J_{H22/32,H21/31} = ²J_{H22'/32',H21'/31'} = 16.5 Hz, 4 H, H22+22'+32+32') ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 100.53 MHz, 24 °C): δ = 178.67 (C1+1'+4+4'), 56.26 (C2+2'+3+3') ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): ν = 3427 (vw, br), 3249 (vw), 3157 (m), 2971 (vw), 2934 (vw), 2874 (vw), 1626 (vs), 1561 (vs), 1428 (m), 1404 (w), 1357 (s), 1318 (vs), 1273 (m), 1089 (m), 1069 (w), 1037 (w), 953 (vw), 938 (w), 910 (m), 899 (m), 838 (vw), 778 (m), 755 (m), 697 (vw), 668 (vw), 662 (vw), 658 (vw), 647 (vw), 641 (vw), 635 (vw), 632 (vw), 626 (vw), 622 (vw), 617 (vw), 614 (vw), 602 (m) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektroskopie (H₂O): λ_{max}(ε) = 238 (sh) (18948), 312 (4710), 405 (785), 591 (485), 827 (91 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm.

5.5.43 K₂[{RuCl(tda)}₂(μ-NO)₂] · H₂O (**45**)



5 Experimenteller Teil

Ausgangsstoffe: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat, 2,2'-Thiodiessigsäure, Kaliumhydroxid, Aceton, Diethylether, Ethanol, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat (500 mg, 1.29 mmol) wird in 100 mL eines Ethanol/Wasser-Gemisches (3/1) suspendiert und tropfenweise mit 2,2'-Thiodiessigsäure (194 mg, 1.29 mmol) und Kaliumhydroxid (145 mg, 2.58 mmol), gelöst in 7 mL Wasser, versetzt. Man erhitzt die Reaktionsmischung zwei Stunden unter Rückfluss und filtriert sie anschließend. Der isolierte Feststoff wird mit 3 mL Ethanol/Wasser (3/1) und 10 mL Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Kristalle von **45** bilden sich innerhalb eines Monats durch Eindiffundieren von Aceton in eine konzentrierte wässrige Lösung des silbergrauen Pulvers bei Raumtemperatur.

Summenformel: $C_8H_{10}Cl_2K_2N_2O_{11}Ru_2S_2$ (725.54 g mol⁻¹, **45**), $C_8H_8Cl_2K_2N_2O_{10}Ru_2S_2$ (707.52 g mol⁻¹, **45** – H₂O).

Elementaranalyse (ber. für $C_8H_{10}Cl_2K_2N_2O_{11}Ru_2S_2$, 725.54 g mol⁻¹), gef. (ber.): C 13.31 % (13.24 %), H 1.57 % (1.39 %), Cl 9.56 % (9.77 %), N 3.84 % (3.86 %), S 8.58 % (8.84 %).

Ausbeute: 85.0 mg (0.117 mmol), 18.1 % d. Th., silbergraues Pulver.

MS (H₂O/CH₃CN, $M = C_8H_8Cl_2K_2N_2O_{10}Ru_2S_2$): ESI⁺: $m/z = 746.5963$ (Ru₂-Muster, [M+K]⁺, ber. 748.5979), 1455.2383 (Ru₄-Muster, [2M+K]⁺, ber. 1454.2344); ESI⁻: $m/z = 315.8546$ (Ru₂-Muster, [M–2K]²⁻, ber. 314.8546), 594.7399 (Ru₂-Muster, [M–Cl–2K]⁻, ber. 593.7411), 630.7167 (Ru₂-Muster, [M+H–2K]⁻, ber. 630.7164), 668.6720 (Ru₂-Muster, [M–K]⁻, ber. 668.6722), 1376.3122 (Ru₄-Muster, [2M–Cl]⁻, ber. 1376.3082).

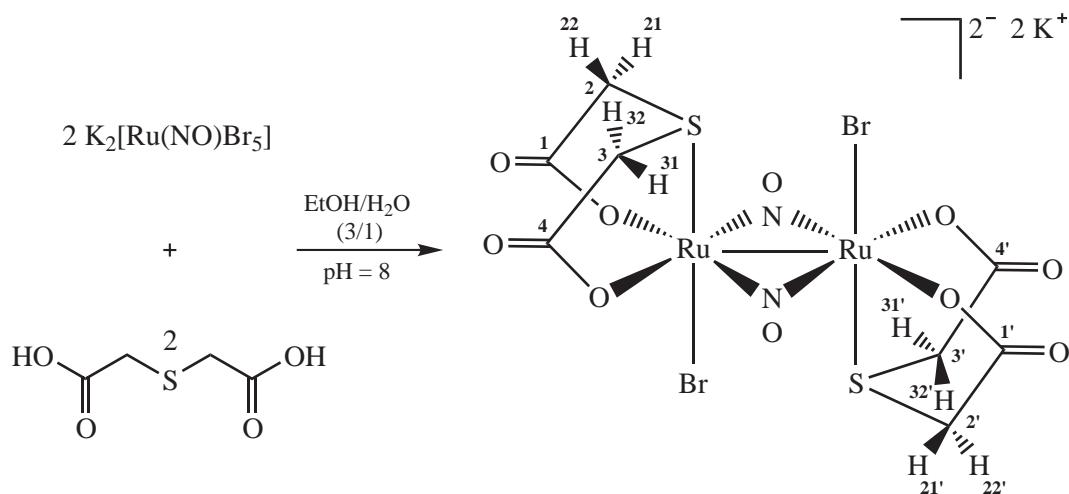
¹H-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 399.78 MHz, 22 °C): $\delta = 3.26$ (d, $^2J_{H21/31,H22/32} = 2J_{H21'/31',H22'/32'} = 16.8$ Hz, 4 H, H21+21'+31+31'/H22+22'+32+32'), 3.20 (d, $^2J_{H21/31,H22/32} = 2J_{H21'/31',H22'/32'} = 16.8$ Hz, 4 H, H21+21'+31+31'/H22+22'+32+32') ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 100.53 MHz, 24 °C): $\delta = 176.48$ (C1+1'+4+4'), 39.00 (C2+2'+3+3') ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3535$ (vw, br), 3441 (vw, br), 3192 (vw), 2984 (w), 2930 (w), 1645 (m), 1622 (s), 1592 (vs), 1568 (vs), 1435 (vw), 1389 (m), 1379 (m), 1319 (vs), 1305 (vs), 1248 (m), 1228 (w), 1181 (w), 1150 (m), 1049 (vw), 935 (m), 928 (m), 920 (m), 876 (vw), 782 (m), 715 (m), 684 (vw), 651 (vw), 644 (vw), 637 (vw), 633 (vw), 624 (w), 610 (w), 605 (vw) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektroskopie (DMSO): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 321$ (10420), 404 (sh) (1156), 468 (sh) (693), 590 (800), 827 (159 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm.

5.5.44 $\text{K}_2[\{\text{RuBr}(\text{tda})\}_2(\mu\text{-NO})_2]$ (46)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat, 2,2'-Thiodiessigsäure, Kalilauge (1 M), Diethylether, Ethanol, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat (550 mg, 0.903 mmol) und 2,2'-Thiodiessigsäure (136 mg, 0.906 mmol) werden mit 100 mL Ethanol/Wasser (3/1) versetzt. Dann stellt man den pH-Wert der Lösung mit Kalilauge (1 M) auf acht ein und erhitzt eine Stunde unter Rückfluss. Die erhaltene Suspension wird filtriert, der Filterkuchen mit 20 mL Ethanol/Wasser (3/1) und 10 mL Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet. Man erhält **46** in Form eines goldbraunen Pulvers.

Summenformel: $\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}_2\text{K}_2\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Ru}_2\text{S}_2$ (796.42 g mol⁻¹, **46**).

Elementaranalyse (ber. für $\text{C}_8\text{H}_8\text{Br}_2\text{K}_2\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Ru}_2\text{S}_2$, 796.42 g mol⁻¹), gef. (ber.): C 12.23 % (12.06 %), H 1.38 % (1.01 %), Br 19.27 % (20.07 %), N 3.47 % (3.52 %), S 8.31 % (8.05 %).

Ausbeute: 60.4 mg (0.0758 mmol), 16.8 % d. Th., goldbraunes Pulver.

MS ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$, $M = \text{C}_8\text{H}_8\text{Br}_2\text{K}_2\text{N}_2\text{O}_{10}\text{Ru}_2\text{S}_2$): ESI⁺: $m/z = 721.6325$ (Ru₂-Muster, $[M+3\text{H}-2\text{K}]^+$, ber. 722.6290), 760.5875 (Ru₂-Muster, $[M+2\text{H}-\text{K}]^+$, ber. 760.5848), 798.5441 (Ru₂-Muster, $[M+\text{H}]^+$, ber. 798.5407), 836.5005 (Ru₂-Muster, $[M+\text{K}]^+$, ber. 836.4965), 1632.0507 (Ru₄-Muster, $[2M+\text{K}]^+$, ber. 1632.0311); ESI⁻: $m/z = 358.8038$ (Ru₂-Muster, $[M-2\text{K}]^{2-}$, ber. 359.8036), 637.6901 (Ru₂-Muster, $[M-\text{Br}-2\text{K}]^-$, ber. 637.6903), 720.6141 (Ru₂-Muster, $[M+\text{H}-2\text{K}]^-$, ber. 720.6145), 757.5705 (Ru₂-Muster, $[M-\text{K}]^-$, ber. 758.5703).

¹H-NMR-Spektroskopie (d_6 -DMSO, 399.78 MHz, 22 °C): $\delta = 3.21$ (d, ${}^2J_{\text{H}21/\text{H}31,\text{H}22/\text{H}32} = {}^2J_{\text{H}21'/\text{H}31',\text{H}22'/\text{H}32'} = 16.8$ Hz, 4 H, H21+21'+31+31'/H22+22'+32+32'), 3.16 (d, ${}^2J_{\text{H}21/\text{H}31,\text{H}22/\text{H}32} = {}^2J_{\text{H}21'/\text{H}31',\text{H}22'/\text{H}32'} = 16.8$ Hz, 4 H, H21+21'+31+31'/H22+22'+32+32') ppm.

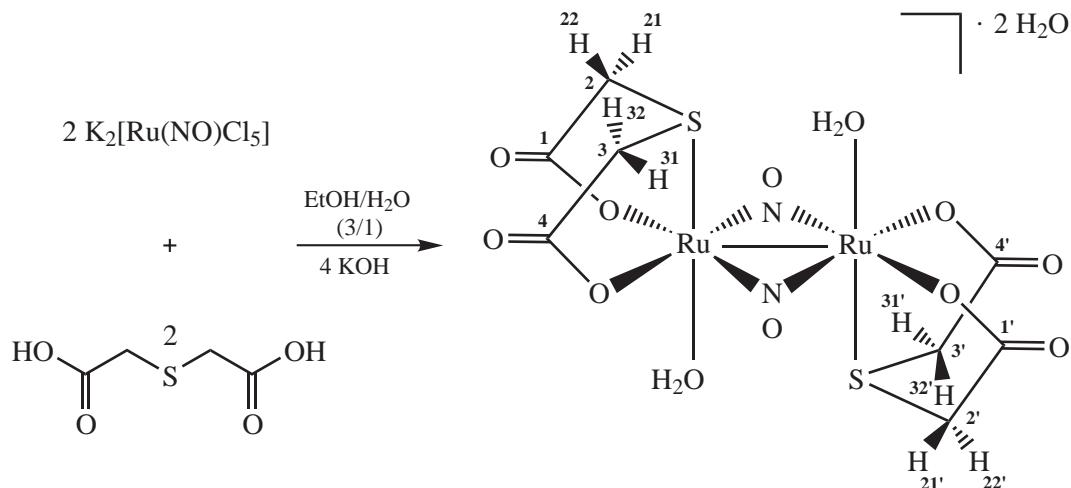
¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d_6 -DMSO, 100.53 MHz, 24 °C): $\delta = 177.01$ (C1+1'+4+4'), 38.78 (C2+2'+3+3') ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3565$ (w, br), 3383 (w, br), 3192 (vw, br), 2973 (w), 2926 (w), 1652 (m), 1600 (vs), 1558 (vs), 1386 (m), 1375 (m), 1310 (vs), 1241 (m), 1215 (m), 1169

(m), 1132 (w), 1047 (vw), 925 (m), 865 (w), 776 (m), 715 (m), 668 (vw), 663 (vw), 656 (vw), 649 (vw), 645 (vw), 642 (vw), 637 (vw), 633 (vw), 628 (vw), 623 (vw), 615 (vw), 607 (vw), 601 (vw) cm^{-1} .

UV/Vis-Spektroskopie (DMSO): $\lambda_{\max}(\varepsilon) = 323$ (8254), 412 (sh) (1890), 486 (sh) (1071), 578 (840), 846 ($259 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$) nm.

5.5.45 $[\{\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})(\text{tda})_2(\mu\text{-NO})_2\} \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (47)]



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat, 2,2'-Thiodiessigsäure, Kaliumhydroxid, Ethanol, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat (561 mg, 1.45 mmol) wird in 100 mL eines Ethanol/Wasser-Gemisches (3/1) suspendiert und tropfenweise mit 2,2'-Thiodiessigsäure (218 mg, 1.45 mmol) und Kaliumhydroxid (163 mg, 2.91 mmol), gelöst in 7 mL Wasser, versetzt. Man erhitzt die Reaktionsmischung zwei Stunden unter Rückfluss und filtriert sie dann. Der isolierte silbergraue Feststoff wird nun bei Raumtemperatur tropfenweise unter kräftigem Rühren solange mit Wasser versetzt, bis man eine klare violette Lösung erhält. Bei 4 °C kristallisiert aus dieser Lösung innerhalb weniger Tage violette Kristalle von **47**, die abzentrifugiert, zweimal mit je 1 mL Wasser aufgenommen und zentrifugiert und anschließend im Vakuum getrocknet werden.

Summenformel: $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{Ru}_2\text{S}_2$ (630.48 g mol⁻¹, **47**), $\text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Ru}_2\text{S}_2$ (594.45 g mol⁻¹, **47** - 2 H_2O).

Elementaranalyse (ber. für $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_{14}\text{Ru}_2\text{S}_2$, 630.48 g mol⁻¹), gef. (ber.): C 14.21 % (15.24 %), H 2.35 % (2.56 %), N 4.05 % (4.44 %), S 9.34 % (10.17 %).

Ausbeute: 40.3 mg (0.0639 mmol), 8.81 % d. Th., violette Kristalle.

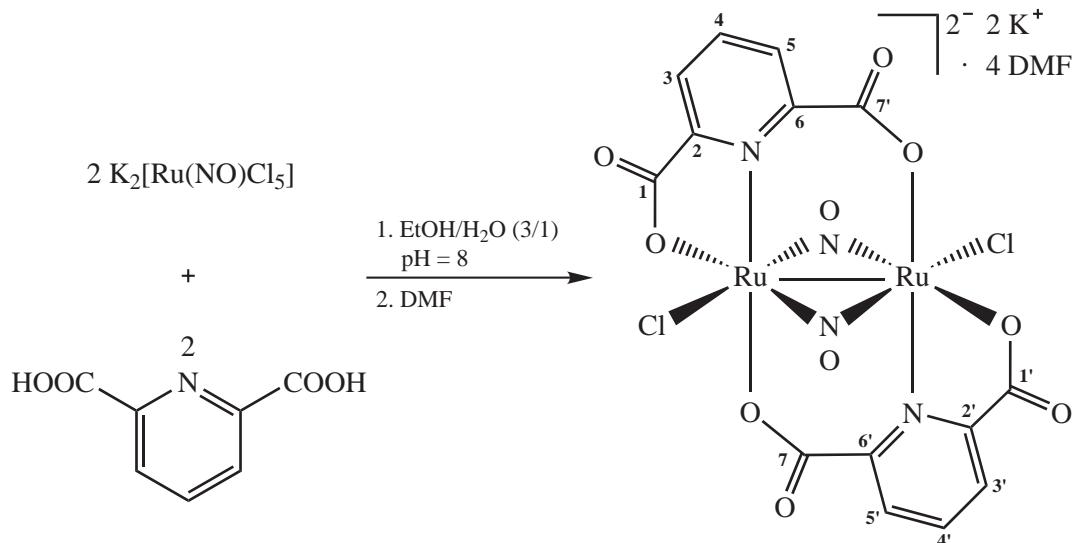
MS ($\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_3\text{CN}$, $M = \text{C}_8\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_{12}\text{Ru}_2\text{S}_2$): ESI⁺: $m/z = 595.8040$ (Ru₂-Muster, $[\text{M}+\text{H}]^+$, ber. 595.8007), 613.8293 (Ru₂-Muster, $[\text{M}+\text{NH}_4]^+$, ber. 612.8273); ESI⁻: $m/z = 576.7747$ (Ru₂-Muster, $[\text{M}-\text{H}-\text{H}_2\text{O}]^-$, ber. 575.7756).

NMR-Spektroskopie: Aufgrund der Schwerlöslichkeit des Produkts in allen üblichen Lösemitteln (Wasser, Methanol, Ethanol, Isopropanol, Dimethylsulfoxid, *N,N*-Dimethylformamid, Acetonitril, Pyridin, Toluol, Diethylether, Tetrahydrofuran, Aceton, Chloroform, Dichlormethan) konnten keine NMR-Spektren erhalten werden.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3450$ (vw, br), 3331 (vw, br), 3237 (vw, br), 3181 (vw, br), 2989 (w), 2929 (w), 2917 (w), 1622 (m), 1591 (vs), 1568 (vs), 1436 (vw), 1389 (w), 1374 (w), 1320 (s), 1252 (w), 1227 (vw), 1180 (w), 1149 (w), 929 (m), 871 (w), 772 (m), 717 (m), 690 (vw), 680 (vw), 667 (vw), 653 (vw), 648 (vw), 642 (vw), 634 (vw), 626 (vw), 621 (vw), 614 (vw), 607 (vw), 603 (vw) cm^{-1} .

UV/Vis-Spektroskopie (H_2O): $\lambda_{\max}(\varepsilon) = 245$ (sh) (22018), 315 (7031), 394 (sh) (874), 450 (sh) (566), 566 (711), 820 ($130 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$) nm.

5.5.46 $\text{K}_2[\{\text{RuCl}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 4 \text{ DMF}$ (48)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Kalilauge (1 M), *N,N*-Dimethylformamid, Ethanol, Methanol, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat (519 mg, 1.34 mmol) wird in 100 mL eines Ethanol/Wasser-Gemisches (3/1) suspendiert und tropfenweise mit Pyridin-2,6-dicarbonsäure (224 mg, 1.34 mmol), gelöst in 3 mL Ethanol/Wasser (3/1), versetzt. Man stellt den pH-Wert mit Kalilauge (1 M) auf acht ein und erhitzt die Reaktionsmischung eine Stunde unter Rückfluss. Dann entfernt man das Lösemittel am Rotationsverdampfer, nimmt den Kolbenrückstand in der Wärme mit 2.5 mL Wasser auf und zentrifugiert die Suspension nach Zugabe von 8 mL Methanol. Der klare Überstand wird verworfen, der Feststoff in 20 mL Methanol/Wasser (8/2.5) suspendiert und erneut zentrifugiert. Das Produkt wird im Vakuum getrocknet und liegt als grünes Pulver der Zusammensetzung **48** – 4 DMF + 2 H_2O vor.

5 Experimenteller Teil

Kristalle von **48** erhält man innerhalb eines Tages bei Raumtemperatur aus einer konzentrierten Lösung des Pulvers in *N,N*-Dimethylformamid.

Summenformel: $C_{26}H_{34}Cl_2K_2N_8O_{14}Ru_2$ (1033.84 g mol⁻¹, **48**), $C_{14}H_{10}Cl_2K_2N_4O_{12}Ru_2$ (777.50 g mol⁻¹, **48** – 4 DMF + 2 H₂O), $C_{14}H_6Cl_2K_2N_4O_{10}Ru_2$ (741.47 g mol⁻¹, **48** – 4 DMF).

Elementaranalyse (ber. für $C_{14}H_{10}Cl_2K_2N_4O_{12}Ru_2$, 777.50 g mol⁻¹) (TG zeigt 4.89 % Massenabnahme im Temperaturbereich von 25–200 °C, ber. 4.64 %), gef. (ber.): C 21.58 % (21.63 %), H 1.43 % (1.30 %), Cl 9.19 % (9.12 %), N 7.15 % (7.21 %).

Ausbeute: 101 mg (0.130 mmol), 19.3 % d. Th., grünes Pulver.

MS (H₂O/CH₃CN, $M = C_{14}H_6Cl_2K_2N_4O_{10}Ru_2$): ESI⁺: $m/z = 706.7145$ (Ru₂-Muster, [M–Cl]⁺, ber. 706.7132), 761.6833 (Ru₂-Muster, [M–Cl+K+OH]⁺, ber. 762.6796); ESI⁻: $m/z = 609.8219$ (Ru₂-Muster, [M–2Cl–2K+OH]⁻, ber. 609.8224), 627.7879 (Ru₂-Muster, [M–Cl–2K]⁻, ber. 627.7879), 702.7180 (Ru₂-Muster, [M–K]⁻, ber. 702.7190), 776.6496 (Ru₂-Muster, [M+Cl]⁻, ber. 778.6505).

¹H-NMR-Spektroskopie (d₇-DMF, 399.78 MHz, 22 °C): $\delta = 8.01$ (pt = dd, $^3J_{H4/4',H3/3'} = ^3J_{H4/4',H5/5'} = 7.7$ Hz, 2 H, H4+4'), 7.94 (dd, $^3J_{H3/3',H4/4'} = 7.7$ Hz, $^4J_{H3/3',H5/5'} = 1.9$ Hz, 2 H, H3+3'), 7.59 (dd, $^3J_{H5/5',H4/4'} = 7.7$ Hz, $^4J_{H5/5',H3/3'} = 1.9$ Hz, 2 H, H5+5') ppm.

¹H-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 399.78 MHz, 22 °C): $\delta = 7.97$ (pt = dd, $^3J_{H4/4',H3/3'} = ^3J_{H4/4',H5/5'} = 7.7$ Hz, 2 H, H4+4'), 7.87 (dd, $^3J_{H3/3',H4/4'} = 7.7$ Hz, $^4J_{H3/3',H5/5'} = 1.6$ Hz, 2 H, H3+3'), 7.53 (dd, $^3J_{H5/5',H4/4'} = 7.7$ Hz, $^4J_{H5/5',H3/3'} = 1.6$ Hz, 2 H, H5+5') ppm.

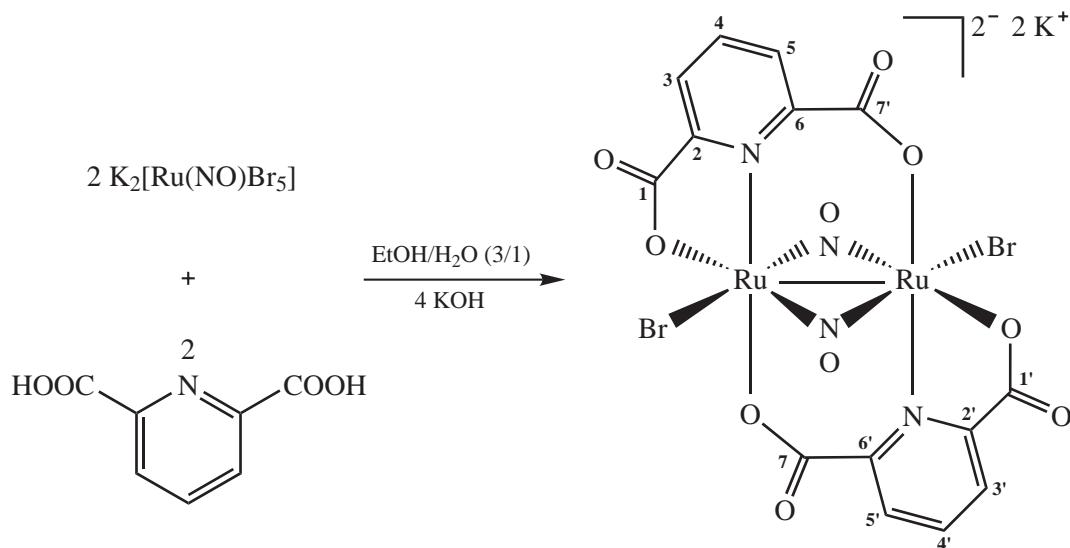
¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d₇-DMF, 100.53 MHz, 24 °C): $\delta = 170.84$ (C1+1'), 169.43 (C7+7'), 161.54 (C6+6'), 155.97 (C2+2'), 141.23 (C4+4'), 128.44 (C5+5'), 126.95 (C3+3') ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 100.53 MHz, 23 °C): $\delta = 169.83$ (C1+1'), 168.37 (C7+7'), 160.45 (C6+6'), 154.32 (C2+2'), 140.93 (C4+4'), 127.68 (C5+5'), 126.31 (C3+3') ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3569$ (m), 3543 (m), 3476 (w), 3448 (w), 3209 (vw), 3109 (vw), 3070 (vw), 3042 (vw), 1695 (m), 1668 (m), 1640 (vs), 1596 (m), 1573 (vs), 1460 (vw), 1408 (w), 1344 (vs), 1317 (m), 1262 (w), 1246 (w), 1168 (m), 1145 (m), 1091 (m), 1084 (m), 1033 (w), 1014 (vw), 939 (vw), 910 (m), 853 (vw), 827 (w), 785 (m), 767 (s), 729 (m), 708 (m), 678 (w), 669 (vw), 664 (vw), 659 (vw), 649 (vw), 642 (vw), 637 (vw), 631 (vw), 627 (vw), 623 (vw), 616 (w), 611 (w), 604 (w) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektroskopie (DMSO): $\lambda_{\max}(\varepsilon) = 298$ (sh) (11596), 332 (sh) (6824), 378 (sh) (2843), 461 (1444), 603 (409), 727 (sh) (91 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm.

5.5.47 $K_2[\{RuBr\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2]$ (49)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Kaliumhydroxid, Ethanol, Methanol, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat (496 mg, 0.815 mmol), Pyridin-2,6-dicarbonsäure (136 mg, 0.814 mmol) und Kaliumhydroxid (91.4 mg, 1.63 mmol) werden mit 100 mL eines Ethanol/Wasser-Gemisches (3/1) versetzt und eine Stunde unter Rückfluss erhitzt. Dann entfernt man das Lösemittel am Rotationsverdampfer, nimmt den Kolbenrückstand mit 2 mL Wasser und 8 mL Methanol auf und zentrifugiert die Suspension. Der klare Überstand wird verworfen und der Feststoff gereinigt, indem man ihn zweimal mit je 6 mL Methanol/Wasser (4/1) versetzt und zentrifugiert. Nach dem Trocknen im Vakuum liegt **49** in Form eines grünen Pulvers vor.

Summenformel: $C_{14}H_6Br_2K_2N_4O_{10}Ru_2$ ($830.37 \text{ g mol}^{-1}$, **49**), $C_{14}H_{11}Br_2K_2N_4O_{12.5}Ru_2$ ($875.42 \text{ g mol}^{-1}$, **49** + 2.5 H_2O).

Elementaranalyse (ber. für $C_{14}H_{11}Br_2K_2N_4O_{12.5}Ru_2$, $875.42 \text{ g mol}^{-1}$) (IR-Spektrum belegt die Anwesenheit von H_2O), gef. (ber.): C 19.18 % (19.21 %), H 1.37 % (1.27 %), Br 18.43 % (18.26 %), N 6.40 % (6.40 %).

Ausbeute: 40.0 mg (0.0457 mmol), 11.2 % d. Th., grünes Pulver.

MS (MeOH/ H_2O/CH_3CN , $M = C_{14}H_6Br_2K_2N_4O_{10}Ru_2$): ESI $^+$: $m/z = 714.7790$ (Ru₂-Muster, $[M-Br+CH_3CN+2H-2K]^+$, ber. 715.7775), 753.7339 (Ru₂-Muster, $[M-Br+CH_3CN+H-K]^+$, ber. 753.7333), 793.6900 (Ru₂-Muster, $[M-Br+CH_3CN]^+$, ber. 793.6888), 869.5464 (Ru₂-Muster, $[M+K]^+$, ber. 870.5433); ESI $^-$: $m/z = 671.7376$ (Ru₂-Muster, $[M-Br-2K]^-$, ber. 671.7370), 792.6181 (Ru₂-Muster, $[M-K]^-$, ber. 792.6172).

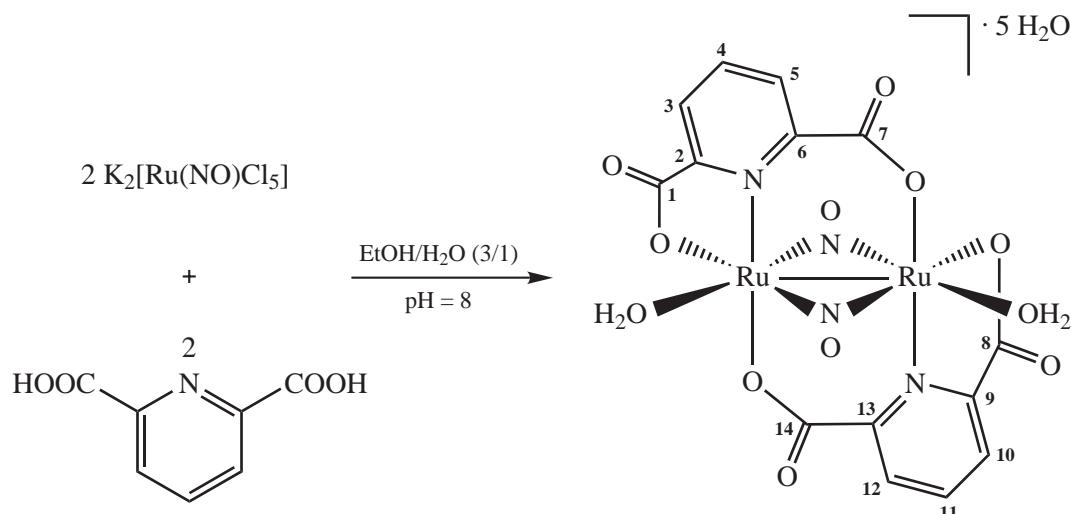
¹H-NMR-Spektroskopie ($d_7\text{-DMF}$, 399.78 MHz, 22 °C): $\delta = 8.03$ (pt = dd, ${}^3J_{H4/4',H3/3'} = {}^3J_{H4/4',H5/5'} = 7.7 \text{ Hz}$, 2 H, H4+4'), 7.94 (dd, ${}^3J_{H3/3',H4/4'} = 7.7 \text{ Hz}$, ${}^4J_{H3/3',H5/5'} = 1.7 \text{ Hz}$, 2 H, H3+3'), 7.58 (dd, ${}^3J_{H5/5',H4/4'} = 7.7 \text{ Hz}$, ${}^4J_{H5/5',H3/3'} = 1.7 \text{ Hz}$, 2 H, H5+5') ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d₇-DMF, 100.53 MHz, 23 °C): δ = 171.36 (C1+1'), 170.01 (C7+7'), 161.73 (C6+6'), 156.06 (C2+2'), 141.40 (C4+4'), 128.55 (C5+5'), 126.94 (C3+3') ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): ν = 3562 (m), 3526 (m), 3440 (m), 3202 (vw), 3114 (vw), 3088 (vw), 3040 (vw), 1695 (m), 1636 (vs), 1574 (vs), 1506 (w), 1460 (vw), 1406 (w), 1340 (vs), 1261 (w), 1246 (w), 1167 (m), 1145 (m), 1092 (m), 1084 (m), 1033 (w), 1011 (vw), 938 (vw), 910 (m), 851 (vw), 824 (w), 793 (w), 764 (s), 729 (m), 708 (m), 678 (w), 669 (vw), 664 (vw), 659 (vw), 657 (vw), 650 (vw), 645 (vw), 641 (vw), 637 (vw), 635 (vw), 632 (w), 625 (vw), 615 (w), 611 (w), 604 (w) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektroskopie (DMSO): λ_{max}(ε) = 298 (sh) (12900), 338 (sh) (6296), 363 (sh) (4758), 462 (1365), 599 (413), 732 (sh) (90 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm.

5.5.48 [{Ru(H₂O)}₂(μ-NO)₂(μ-pydc)₂] · 5 H₂O (**50**)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Kalilauge (1 M), Diethylether, Ethanol, Methanol, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat (432 mg, 1.12 mmol) wird in 100 mL eines Ethanol/Wasser-Gemisches (3/1) suspendiert und tropfenweise mit Pyridin-2,6-dicarbonsäure (187 mg, 1.12 mmol), gelöst in 3 mL Ethanol/Wasser (3/1), versetzt. Man stellt den pH-Wert mit Kalilauge (1 M) auf acht ein und erhitzt die Reaktionsmischung eine Stunde unter Rückfluss. Anschließend entfernt man das Lösemittel am Rotationsverdampfer, nimmt den Kolbenrückstand mit 2.5 mL Wasser und 7.5 mL Methanol auf und zentrifugiert die Suspension. Der klare Überstand wird verworfen, der Rückstand mit 150 mL Wasser versetzt und 24 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Dann filtriert man die Suspension, wäscht den Filterkuchen mit 25 mL Wasser und 25 mL Diethylether und trocknet den Feststoff im Vakuum. Nach dem Trocknen erhält man ein bronzefarbenes Pulver der Zusammensetzung **50** – 3 H₂O. Kristalle von **50** bilden sich innerhalb einer Woche durch Umkristallisation einer geringen Menge des Produkts aus Wasser und langsames Verdunsten des Lösemittels bei Raumtemperatur.

5 Experimenteller Teil

Summenformel: $C_{14}H_{20}N_4O_{17}Ru_2$ (718.47 g mol⁻¹, **50**), $C_{14}H_{14}N_4O_{14}Ru_2$ (664.42 g mol⁻¹, **50** – 3 H₂O), $C_{14}H_{10}N_4O_{12}Ru_2$ (628.39 g mol⁻¹, **50** – 5 H₂O).

Elementaranalyse (ber. für $C_{14}H_{14}N_4O_{14}Ru_2$, 664.42 g mol⁻¹) (TG zeigt 10.3 % Massenabnahme im Temperaturbereich von 25–250 °C, ber. 10.8 %), gef. (ber.): C 25.23 % (25.31 %), H 2.00 % (2.12 %), Cl 0.00 % (0.00 %), N 8.37 % (8.43 %).

Ausbeute: 58.0 mg (0.0873 mmol), 15.6 % d. Th., bronzefarbenes Pulver.

MS (H₂O/CH₃CN, $M = C_{14}H_{10}N_4O_{12}Ru_2$): ESI⁻: $m/z = 609.8232$ (Ru₂-Muster, $[M-2H_2O+OH]^-$, ber. 609.8224), 1202.6465 (Ru₄-Muster, $[2M-4H_2O+OH]^-$, ber. 1202.6412), 1221.6576 (Ru₄-Muster, $[2M-3H_2O+OH]^-$, ber. 1220.6518).

¹H-NMR-Spektroskopie (d₇-DMF, 270.17 MHz, 24 °C): $\delta = 8.28$ (pt = dd, $^3J_{H4/11,H3/10} \approx 3J_{H4/11,H5/12} \approx 7-8$ Hz, 2 H, H4+11), 8.20 (dd, $^3J_{H3/10,H4/11} = 7.7$ Hz, $^4J_{H3/10,H5/12} = 1.8$ Hz, 2 H, H3+10), 7.83 (dd, $^3J_{H5/12,H4/11} = 7.4$ Hz, $^4J_{H5/12,H3/10} = 1.8$ Hz, 2 H, H5+12) ppm.

¹H-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 399.78 MHz, 23 °C): $\delta = 8.15$ (pt = dd, $^3J_{H4/11,H3/10} \approx 3J_{H4/11,H5/12} \approx 7-8$ Hz, 2 H, H4+11), 8.12 (dd, $^3J_{H3/10,H4/11} = 7.7$ Hz, $^4J_{H3/10,H5/12} = 2.2$ Hz, 2 H, H3+10), 7.73 (dd, $^3J_{H5/12,H4/11} = 7.4$ Hz, $^4J_{H5/12,H3/10} = 2.2$ Hz, 2 H, H5+12) ppm.

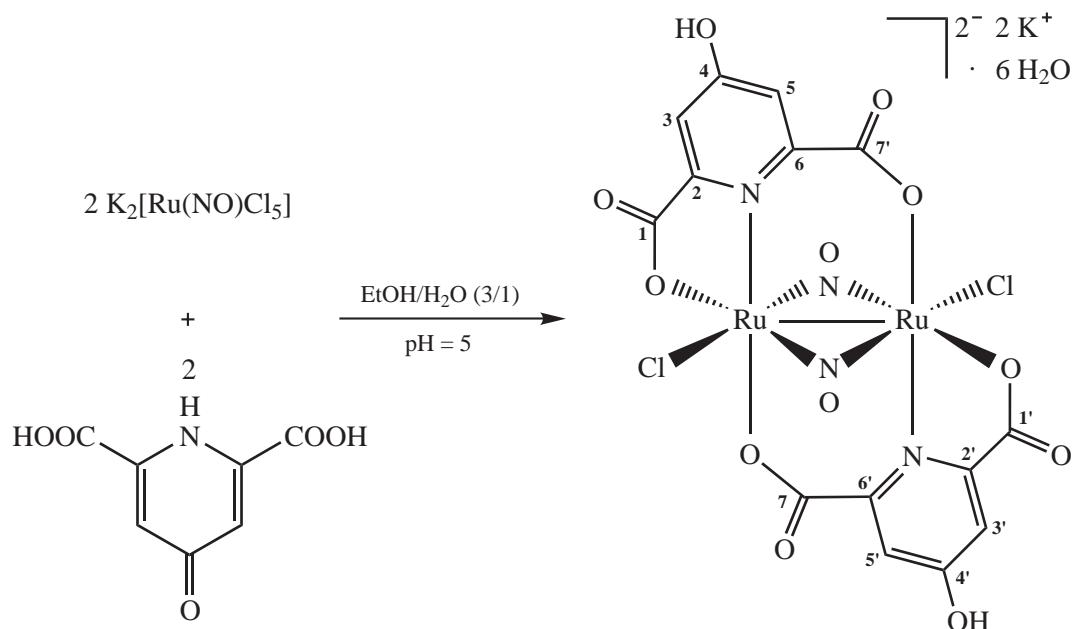
¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d₇-DMF, 67.93 MHz, 25 °C): $\delta = 170.87$ (C1+8), 168.95 (C7+14), 160.35 (C6+13), 152.78 (C2+9), 143.35 (C4+11), 130.38 (C5+12), 129.07 (C3+10) ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d₆-DMSO, 100.53 MHz, 26 °C): $\delta = 170.03$ (C1+8), 167.45 (C7+14), 158.88 (C6+13), 151.30 (C2+9), 142.54 (C4+11), 129.86 (C5+12), 128.41 (C3+10) ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3611$ (w, br), 3497 (w, br), 3408 (w, br), 3112 (m), 3079 (m), 1685 (w), 1621 (s), 1585 (vs), 1564 (s), 1558 (s), 1505 (m), 1456 (w), 1407 (m), 1362 (s), 1342 (s), 1258 (m), 1249 (m), 1176 (m), 1158 (m), 1105 (w), 1093 (m), 1032 (w), 955 (vw), 913 (m), 858 (w), 840 (w), 795 (m), 768 (s), 736 (m), 692 (m), 680 (m), 657 (vw), 646 (vw), 642 (vw), 635 (vw), 621 (vw), 617 (vw), 609 (vw), 602 (w) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektroskopie (DMSO): $\lambda_{\text{max}}(\epsilon) = 310$ (sh) (9506), 364 (sh) (2875), 436 (1170), 508 (sh) (473), 574 (sh) (294), 688 (sh) (102 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm.

5.5.49 $\text{K}_2[\{\text{RuCl}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-chelH})_2] \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (51)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat, Chelidamsäure-Monohydrat, Kalilauge (1 M), Ethanol, Methanol, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat (787 mg, 2.04 mmol) und Chelidamsäure-Monohydrat (410 mg, 2.04 mmol) werden in 120 mL eines Ethanol/Wasser-Gemisches (3/1) suspendiert. Man stellt den pH-Wert mit Kalilauge (1 M) auf fünf ein und erhitzt die Reaktionsmischung drei Stunden unter Rückfluss. Dann entfernt man das Lösemittel am Rotationsverdampfer, nimmt den Kolbenrückstand in der Wärme mit 10 mL Methanol auf und zentrifugiert die Suspension. Der klare Überstand wird verworfen und der Feststoff erneut mit 10 mL Methanol versetzt und zentrifugiert. Man entfernt den Überstand und reinigt den Rückstand, indem man ihn mehrmals mit Wasser aufnimmt (2/1/0.5 mL) und jeweils den Feststoff abzentrifugiert. Nach dem Trocknen im Vakuum erhält man ein braunes Pulver der Zusammensetzung **51** – 6 H₂O. Die letzten beiden Überstände des Reinigungsprozesses (1/0.5 mL Wasser) werden in ein Rollrandglas mit durchbohrtem Schnappdeckel filtriert. Innerhalb von drei Tagen bilden sich bei Raumtemperatur braune Kristalle von **51**.

Summenformel: C₁₄H₁₈Cl₂K₂N₄O₁₈Ru₂ (881.56 g mol⁻¹, **51**), C₁₄H₆Cl₂K₂N₄O₁₂Ru₂ (773.46 g mol⁻¹, **51** – 6 H₂O).

Elementaranalyse (ber. für C₁₄H₆Cl₂K₂N₄O₁₂Ru₂, 773.46 g mol⁻¹) (IR-Spektrum zeigt keine Banden > 3052 cm⁻¹), gef. (ber.): C 21.49 % (21.74 %), H 0.91 % (0.78 %), Cl 9.24 % (9.17 %), N 7.19 % (7.24 %).

Ausbeute: 71.0 mg (0.0918 mmol), 9.02 % d. Th., braunes Pulver.

MS (MeOH/H₂O/CH₃CN, $M = \text{C}_{14}\text{H}_6\text{Cl}_2\text{K}_2\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Ru}_2$): ESI⁺: $m/z = 814.6373$ (Ru₂-Muster, [M+K]⁺, ber. 814.6346); ESI⁻: $m/z = 623.8009$ (Ru₂-Muster, [M–2Cl–H–2K]⁻, ber. 623.8017), 659.7774 (Ru₂-Muster, [M–Cl–2K]⁻, ber. 659.7777), 772.6624 (Ru₂-Muster, [M–H]⁻, ber. 772.6647).

5 Experimenteller Teil

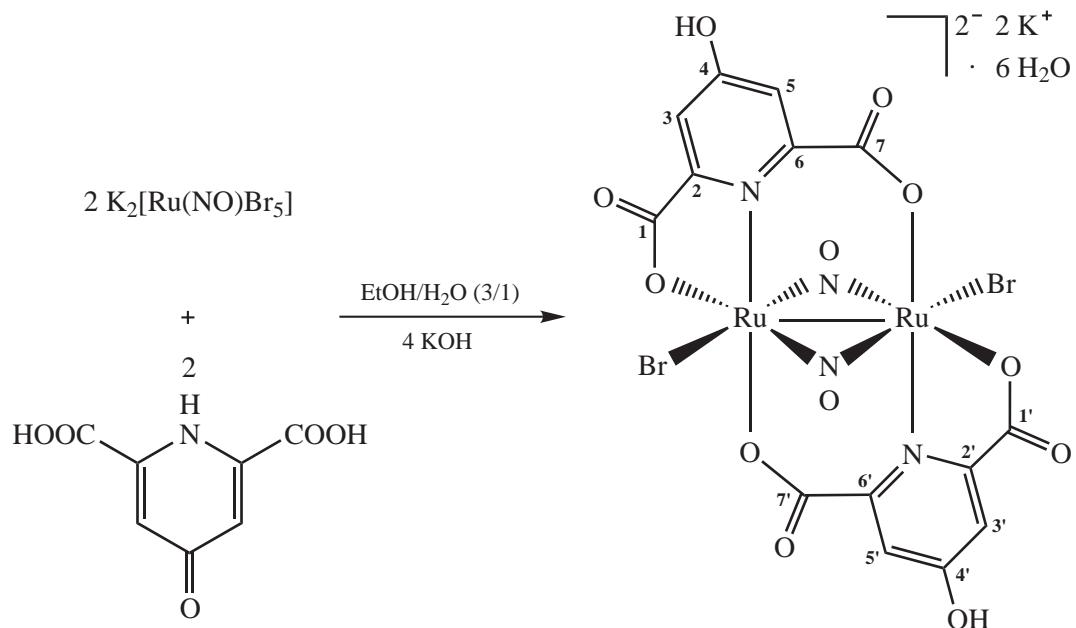
$^1\text{H-NMR}$ -Spektroskopie (D_2O , 399.78 MHz, 22 °C): $\delta = 7.47$ (d, $^4J_{\text{H}3/3',\text{H}5/5'} = 3.0$ Hz, 2 H, H3+3'), 7.13 (d, $^4J_{\text{H}5/5',\text{H}3/3'} = 3.0$ Hz, 2 H, H5+5') ppm.

$^{13}\text{C}\{^1\text{H}\}$ -Spektroskopie (D_2O , $\delta(\text{Aceton}) = 30.89$ ppm, 100.53 MHz, 24 °C): $\delta = 173.70$ (C1+1'), 170.44 (C7+7'), 170.21 (C4+4'), 158.81 (C6+6'), 152.73 (C2+2'), 119.93 (C5+5'), 118.75 (C3+3') ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3052$ (m), 2906 (m), 2806 (m), 2695 (m), 2593 (m), 2483 (w), 1659 (w), 1601 (vs), 1578 (vs), 1575 (vs), 1567 (vs), 1564 (vs), 1558 (vs), 1505 (m), 1475 (m), 1462 (s), 1367 (s), 1361 (s), 1320 (s), 1311 (s), 1243 (m), 1160 (w), 1112 (m), 1039 (s), 991 (m), 922 (m), 904 (m), 838 (w), 816 (m), 799 (m), 779 (s), 745 (m), 707 (m), 682 (vw), 668 (vw), 645 (m), 621 (w), 617 (vw), 612 (vw), 607 (vw) cm^{-1} .

UV/Vis-Spektroskopie (H_2O): $\lambda_{\text{max}}(\varepsilon) = 290$ (19880), 313 (19047), 428 (1196), 488 (sh) (584), 564 (sh) (289), 673 (sh) (104 $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$) nm.

5.5.50 $\text{K}_2[\{\text{RuBr}\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-chelH})_2] \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ (52)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat, Chelidamsäure-Monohydrat, Kaliumhydroxid, Ethanol, Methanol, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat (653 mg, 1.07 mmol), Chelidamsäure-Monohydrat (216 mg, 1.07 mmol) und Kaliumhydroxid (120 mg, 2.14 mmol) werden in 100 mL eines Ethanol/Wasser-Gemisches (3/1) suspendiert und zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Dann entfernt man das Lösemittel am Rotationsverdampfer, nimmt den Kolbenrückstand mit 3 mL Methanol/Wasser (3/1) auf und zentrifugiert die Suspension. Der Feststoff wird zweimal mit je 1 mL Methanol versetzt und zentrifugiert. Unter Verdunstung des Lösemittels bei Raumtemperatur erhält man aus den vereinig-

5 Experimenteller Teil

ten Zentrifugaten innerhalb weniger Tage einen braunen Niederschlag, der abzentrifugiert und gereinigt wird, indem man ihn zweimal mit je 2 mL Ethanol aufnimmt und zentrifugiert. Nach dem Trocknen im Vakuum liegt ein braunes Pulver der Zusammensetzung **52** – 3.5 H₂O vor.

Komplex **52** kann kristallin erhalten werden, indem man Dikaliumpentabromidonitrosylruthenat (517 mg, 0.849 mmol), Chelidamsäure-Monohydrat (171 mg, 0.850 mmol) und Kaliumhydroxid (95.3 mg, 1.70 mmol) in 100 mL eines Ethanol/Wasser-Gemisches (3/1) suspendiert und zwei Stunden unter Rückfluss erhitzt. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer entfernt, der Kolbenrückstand in der Wärme mit 5 mL Methanol aufgenommen und die Suspension 24 Stunden bei 4 °C gelagert. Dann zentrifugiert man, nimmt den isolierten Feststoff mit 1 mL Wasser auf und zentrifugiert erneut. Der klare Überstand wird in ein Rollrandglas mit durchbohrtem Schnappdeckel filtriert. Innerhalb einer Woche fallen bei Raumtemperatur wenige braune Kristalle von **52** aus.

Summenformel: C₁₄H₁₈Br₂K₂N₄O₁₈Ru₂ (970.46 g mol⁻¹, **52**), C₁₄H₁₁Br₂K₂N₄O_{14.5}Ru₂ (907.41 g mol⁻¹, **52** – 3.5 H₂O), C₁₄H₆Br₂K₂N₄O₁₂Ru₂ (862.37 g mol⁻¹, **52** – 6 H₂O).

Elementaranalyse (ber. für C₁₄H₁₁Br₂K₂N₄O_{14.5}Ru₂, 907.41 g mol⁻¹) (TG zeigt 5.33 % Massenabnahme im Temperaturbereich von 25–100 °C, ber. 4.96 %), gef. (ber.): C 19.31 % (18.53 %), H 1.28 % (1.22 %), Br 17.79 % (17.61 %), N 5.97 % (6.17 %).

Ausbeute: 30.7 mg (0.0338 mmol), 6.31 % d. Th., braunes Pulver.

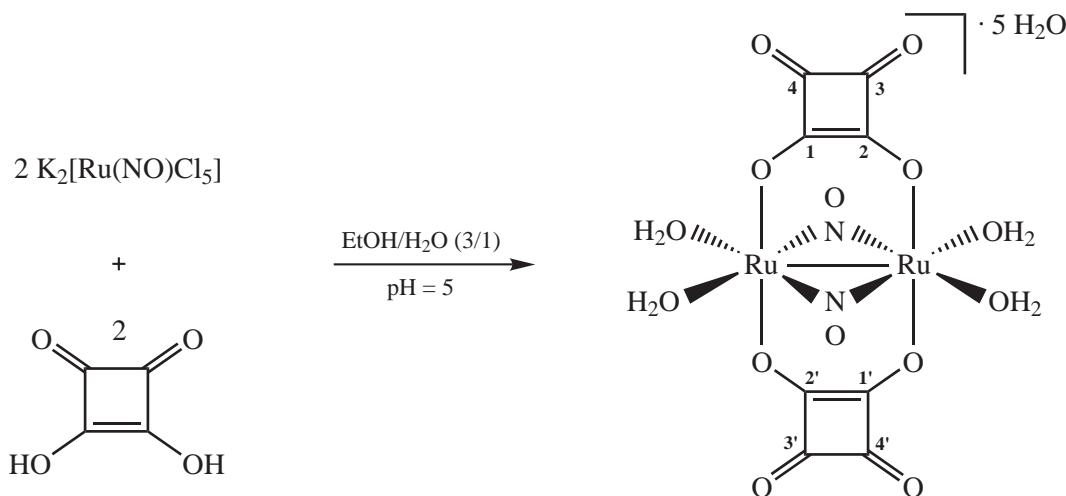
MS (H₂O/CH₃CN, M = C₁₄H₆Br₂K₂N₄O₁₂Ru₂): ESI⁺: *m/z* = 902.5375 (Ru₂-Muster, [M+K]⁺, ber. 902.5332), 1020.4197 (Ru₂-Muster, [M+Br+2K]⁺, ber. 1020.4145), 1140.3003 (Ru₂-Muster, [M+2Br+3K]⁺, ber. 1140.2951), 1258.1843 (Ru₂-Muster, [M+3Br+4K]⁺, ber. 1260.1756); ESI⁻: *m/z* = 704.7273 (Ru₂-Muster, [M–Br–2K]⁻, ber. 703.7269), 823.6098 (Ru₂-Muster, [M–K]⁻, ber. 824.6070), 941.4915 (Ru₂-Muster, [M+Br]⁻, ber. 942.4883).

NMR-Spektroskopie: Aufgrund der Schwerlöslichkeit des Produkts in allen üblichen Lösemitteln (Wasser, Methanol, Ethanol, Isopropanol, Dimethylsulfoxid, *N,N*-Dimethylformamid, Acetonitril, Pyridin, Toluol, Diethylether, Tetrahydrofuran, Aceton, Chloroform, Dichlormethan) konnten keine NMR-Spektren erhalten werden.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu}$ = 3535 (w), 3476 (w), 3289 (w), 3063 (w), 3031 (w), 2922 (w), 2839 (vw), 2713 (w), 2607 (vw), 2492 (vw), 1678 (m), 1655 (vs), 1648 (vs), 1609 (s), 1586 (vs), 1578 (vs), 1569 (vs), 1485 (w), 1458 (m), 1440 (w), 1431 (w), 1350 (vs), 1323 (s), 1279 (m), 1263 (m), 1202 (m), 1168 (w), 1162 (w), 1115 (m), 1040 (s), 1018 (m), 1001 (vw), 977 (m), 927 (m), 895 (m), 881 (w), 814 (w), 796 (m), 787 (m), 775 (m), 763 (m), 733 (m), 716 (w), 712 (w), 669 (vw), 647 (vw), 642 (w), 634 (w), 625 (w), 620 (w), 615 (w), 604 (m) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektroskopie: Aufgrund der Schwerlöslichkeit des Produkts in allen üblichen Lösemitteln (Wasser, Methanol, Ethanol, Isopropanol, Dimethylsulfoxid, *N,N*-Dimethylformamid, Acetonitril, Pyridin, Toluol, Diethylether, Tetrahydrofuran, Aceton, Chloroform, Dichlormethan) konnte kein UV/Vis-Spektrum erhalten werden.

5.5.51 $\left[\{\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-sq})_2\right] \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ (53)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat, 3,4-Dihydroxy-3-cyclobuten-1,2-dion (Quatsäure), Kalilauge (1 M), Diethylether, Ethanol, Methanol, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentachloridonitrosylruthenat (440 mg, 1.14 mmol) und 3,4-Dihydroxy-3-cyclobuten-1,2-dion (130 mg, 1.14 mmol) werden in 100 mL eines Ethanol/Wasser-Gemisches (3/1) suspendiert. Man stellt den pH-Wert mit Kalilauge (1 M) auf fünf ein und erhitzt die Reaktionsmischung eine Stunde unter Rückfluss. Anschließend filtriert man die schwarz-braune Suspension und befreit das Filtrat am Rotationsverdampfer von Lösemittel. Der Kolbenrückstand wird mit 15 mL Methanol/Wasser (2/1) versetzt und erneut filtriert. Der erhaltene Filterkuchen wird in 4 mL Methanol gelöst und in ein Rollrandglas mit durchbohrtem Schnappdeckel filtriert. Innerhalb weniger Tage bilden sich bei Raumtemperatur braune Kristalle von **53**, die abfiltriert, mit 20 mL Wasser und 20 mL Diethylether gewaschen und im Vakuum getrocknet werden.

Summenformel: $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_{19}\text{Ru}_2$ (648.37 g mol⁻¹, **53**), $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_{14}\text{Ru}_2$ (558.30 g mol⁻¹, **53** – 5 H₂O).

Elementaranalyse (ber. für $\text{C}_8\text{H}_{18}\text{N}_2\text{O}_{19}\text{Ru}_2$, 648.37 g mol⁻¹), gef. (ber.): C 16.07 % (14.82 %), H 2.82 % (2.80 %), Cl 0.00 % (0.00 %), N 4.31 % (4.32 %).

Ausbeute: 67.0 mg (0.103 mmol), 18.2 % d. Th., braune Kristalle.

MS (MeOH/H₂O/CH₃CN, $M = \text{C}_8\text{H}_8\text{N}_2\text{O}_{14}\text{Ru}_2$): ESI⁺: $m/z = 565.8187$ (Ru₂-Muster, $[M - 2\text{H}_2\text{O} + \text{CH}_3\text{CN}]^+$, ber. 564.8209); ESI⁻: $m/z = 530.7632$ (Ru₄-Muster, $[2M - 2\text{H} - 3\text{H}_2\text{O}]^{2-}$, ber. 530.7848).

¹H-NMR-Spektroskopie (d_6 -DMSO, 399.78 MHz, 22 °C): –.

¹H-NMR-Spektroskopie (d_4 -Methanol, 399.78 MHz, 23 °C): –.

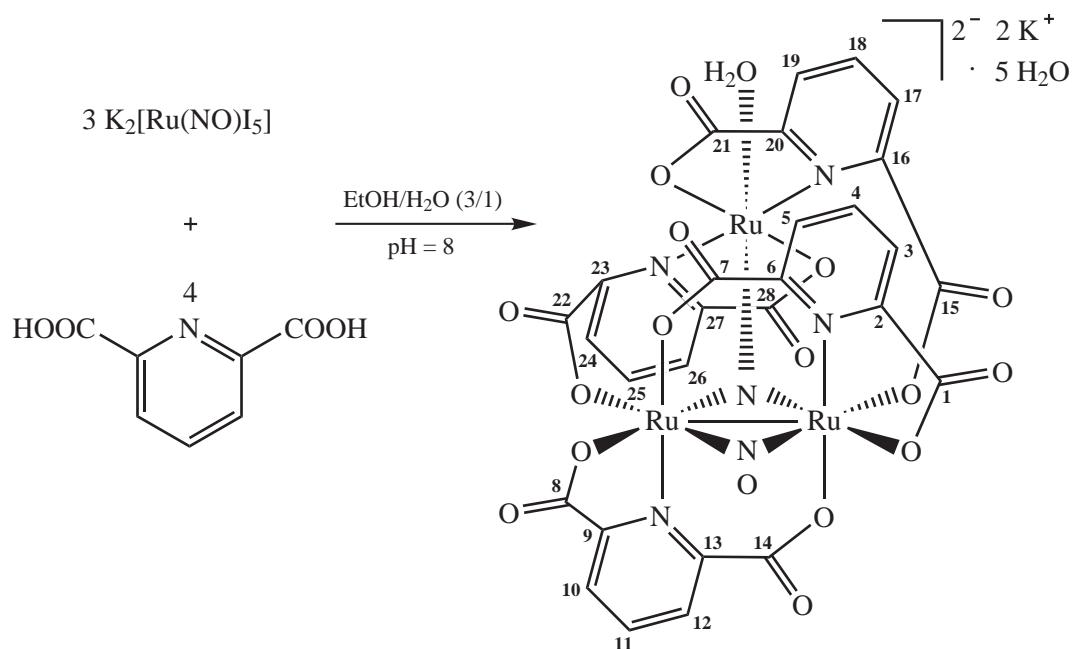
¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d_6 -DMSO, 100.53 MHz, 24 °C): $\delta = 195.93$ (C1+1'+2+2'), 194.00 (C3+3'+4+4') ppm.

¹³C{¹H}-NMR-Spektroskopie (d₄-Methanol, 100.53 MHz, 26 °C): δ = 196.48 (C1+1'+2+2'), 193.64 (C3+3'+4+4') ppm.

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): ν = 3229 (m, br), 2947 (m, br), 1799 (w), 1778 (vw), 1621 (m), 1575 (m), 1470 (vs), 1260 (m), 1162 (w), 1110 (w), 1069 (w), 788 (w), 778 (w), 741 (m), 673 (w), 668 (w), 656 (vw), 650 (vw), 644 (vw), 636 (vw), 633 (vw), 628 (vw), 622 (vw), 612 (vw), 604 (vw), 601 (vw) cm⁻¹.

UV/Vis-Spektroskopie (DMSO): λ_{max}(ε) = 331 (sh) (13121), 343 (13294), 519 (sh) (863), 816 (sh) (29 mol⁻¹ dm³ cm⁻¹) nm.

5.5.52 K₂[Ru₃(H₂O)(μ₃-N)(μ-NO)(μ-pydc)₄] · 5 H₂O (54)



Ausgangsstoffe: Dikaliumpentaiodidonitrosylruthenat, Pyridin-2,6-dicarbonsäure, Kalilauge (1 M), Ethanol, Methanol, Wasser.

Durchführung: Dikaliumpentaiodidonitrosylruthenat (504 mg, 0.597 mmol) und Pyridin-2,6-dicarbonsäure (99.8 mg, 0.597 mmol) werden in 100 mL eines Ethanol/Wasser-Gemisches (3/1) gelöst. Man stellt den pH-Wert mit Kalilauge (1 M) auf acht ein und erhitzt die Reaktionsmischung eine Stunde unter Rückfluss. Anschließend entfernt man das Lösemittel am Rotationsverdampfer, nimmt den Kolbenrückstand in der Wärme mit 10 mL Methanol/Wasser (4/1) auf, lässt die Suspension 10 Minuten bei Raumtemperatur röhren und zentrifugiert. Der klare Überstand wird verworfen, der Feststoff mit 2 mL Methanol/Wasser (4/1) versetzt und erneut zentrifugiert. Man verwirft ein weiteres Mal den Überstand, nimmt den Feststoff mit 2 mL Methanol/Wasser (4/1) auf und zentrifugiert. Dann filtriert man das klare Zentrifugat in ein Rollrandglas mit durchbohrtem Schnappdeckel. Innerhalb einer Woche bilden sich bei

5 Experimenteller Teil

Raumtemperatur wenige braune Kristalle von **54**. Aufgrund der geringen Ausbeute (< 1 %) konnte mit Ausnahme der Röntgenstrukturanalyse, MS und IR-Spektroskopie keine Analytik von **54** durchgeführt werden.

Summenformel: $C_{28}H_{24}K_2N_6O_{23}Ru_3$ (1193.93 g mol⁻¹, **54**), $C_{28}H_{14}K_2N_6O_{18}Ru_3$ (1103.86 g mol⁻¹, **54** – 5 H₂O).

MS (H₂O/CH₃CN, $M = C_{28}H_{14}K_2N_6O_{18}Ru_3$): ESI⁺: $m/z = 1167.6648$ (Ru₃-Muster, [M+CH₃CN–H₂O+K]⁺, ber. 1166.6588); ESI⁻: $m/z = 1047.7110$ (Ru₃-Muster, [M–H₂O–K]⁻, ber. 1047.7061).

IR-Spektroskopie (RT, in Substanz), (Intensität): $\tilde{\nu} = 3421$ (m, br), 3098 (w), 3087 (w), 1648 (s), 1628 (s), 1581 (vs), 1469 (w), 1410 (m), 1364 (s), 1324 (m), 1263 (m), 1173 (m), 1152 (m), 1088 (m), 1030 (w), 942 (m), 922 (m), 856 (w), 843 (w), 793 (w), 760 (m), 750 (m), 733 (m), 711 (m), 693 (m), 678 (m), 671 (w), 654 (vw), 641 (vw), 628 (w), 613 (w) cm⁻¹.

6 Anhang

6.1 Abbildungen zu den Kristallstrukturen

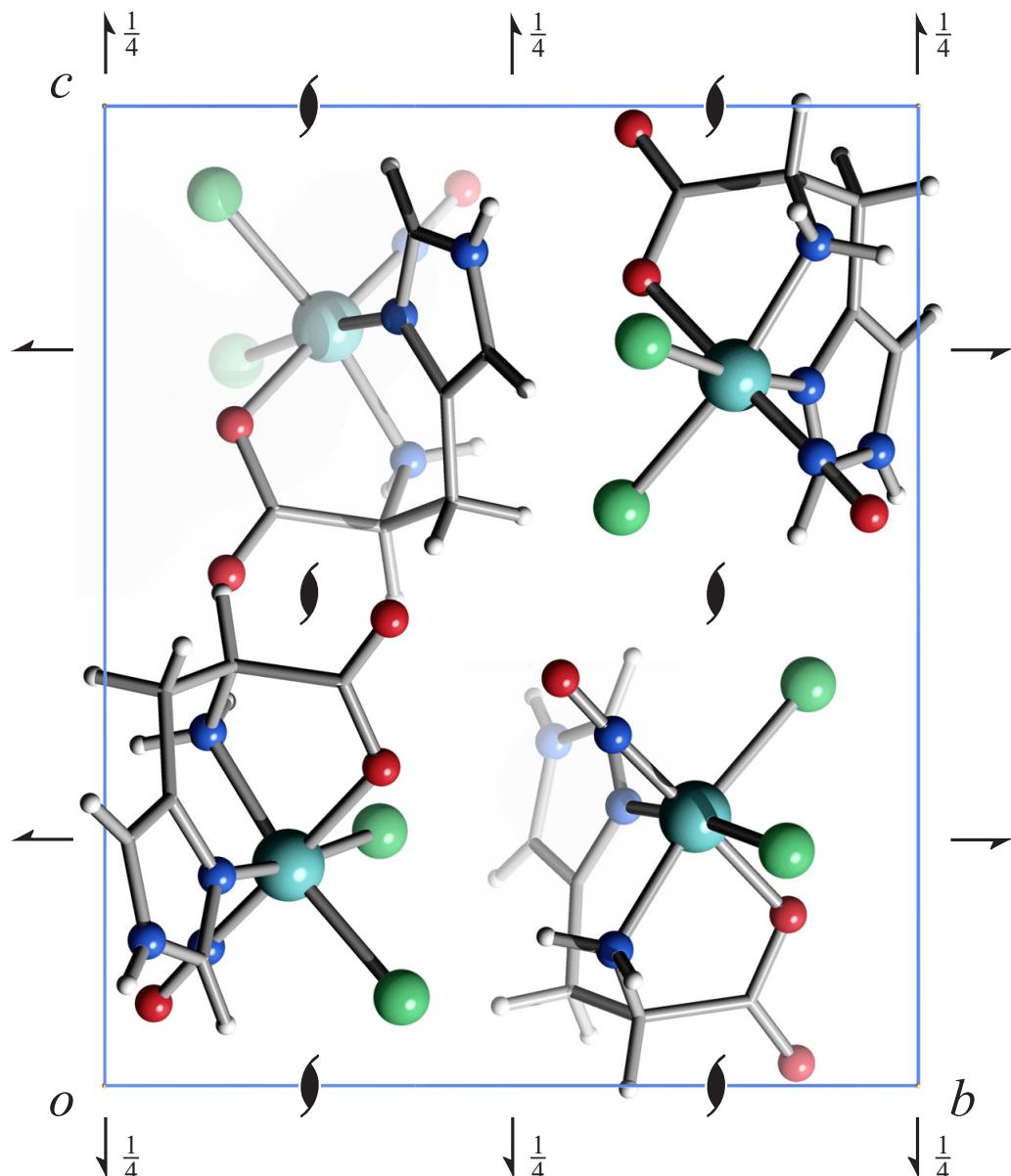


Abbildung 6.1: Die Kristallstruktur von **1** in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit Blick entlang $[\bar{1}00]$. Die Symmetriesymbole von $P2_12_12_1$ sind eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Chlor (grün, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

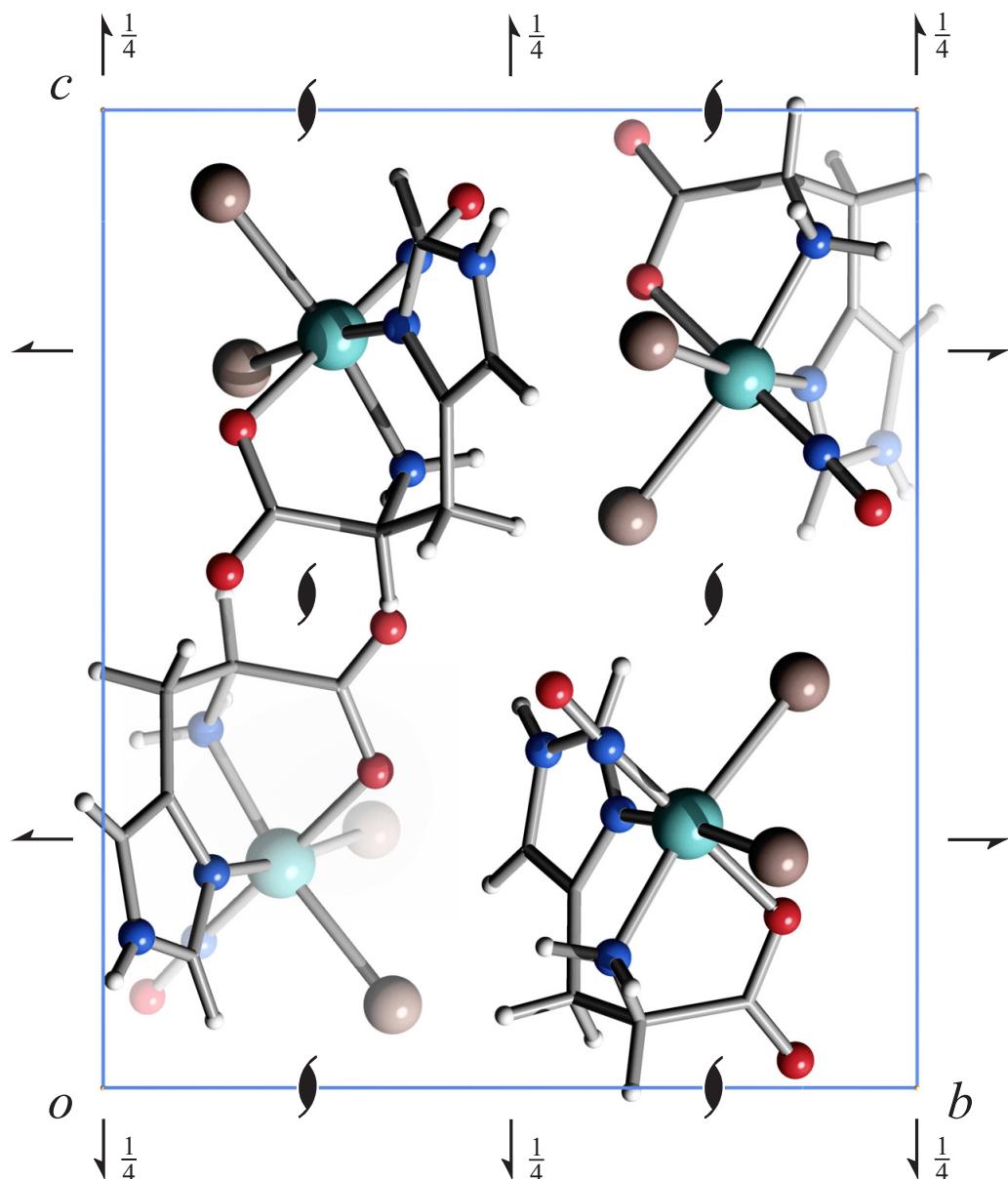


Abbildung 6.2: Die Kristallstruktur von **2** in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit Blick entlang $[\bar{1}00]$. Die Symmetriesymbole von $P2_12_12_1$ sind eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Brom (rosa-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

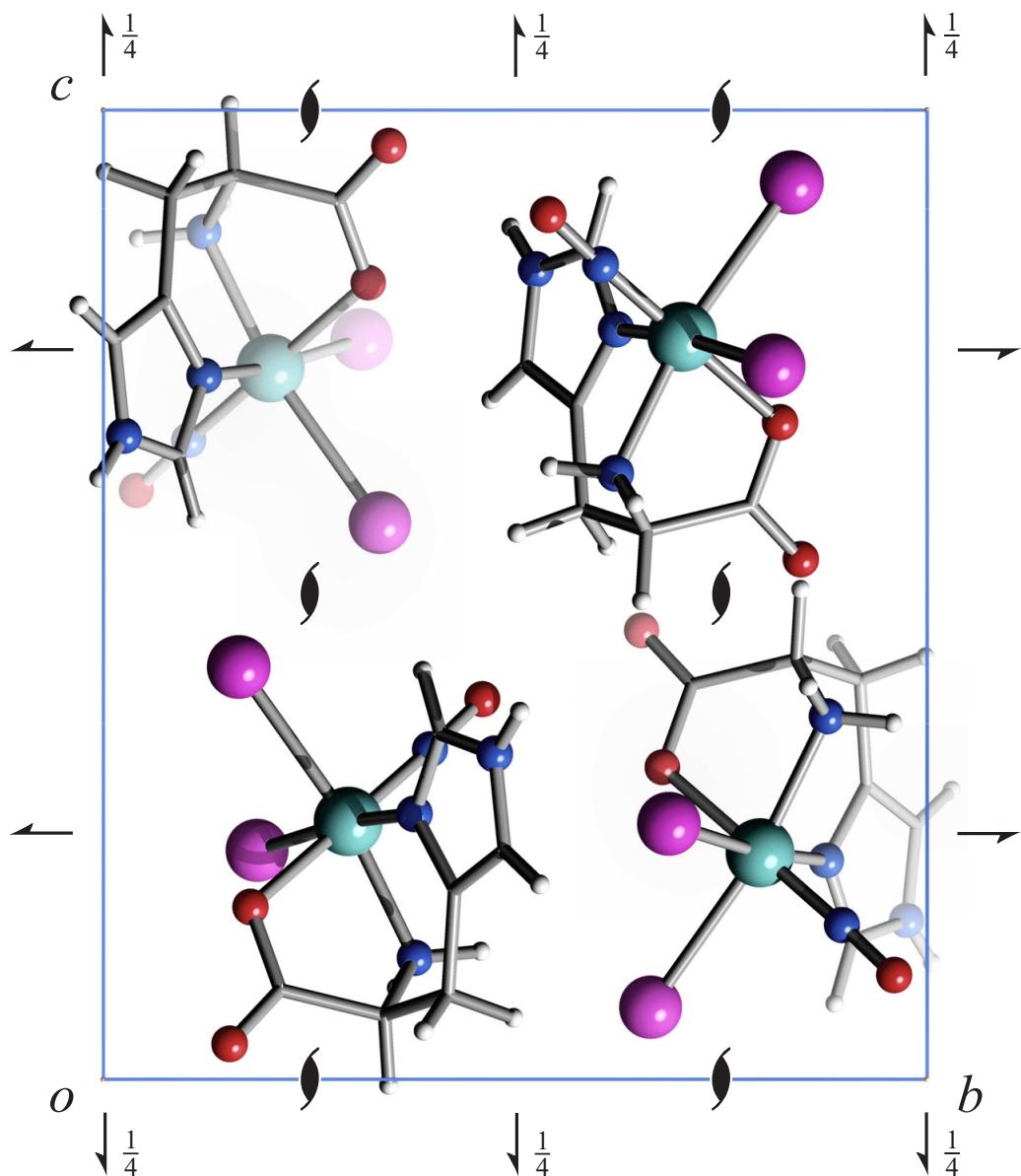


Abbildung 6.3: Die Kristallstruktur von **3** in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit Blick entlang $[\bar{1}00]$. Die Symmetriesymbole von $P2_12_12_1$ sind eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Iod (violett, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

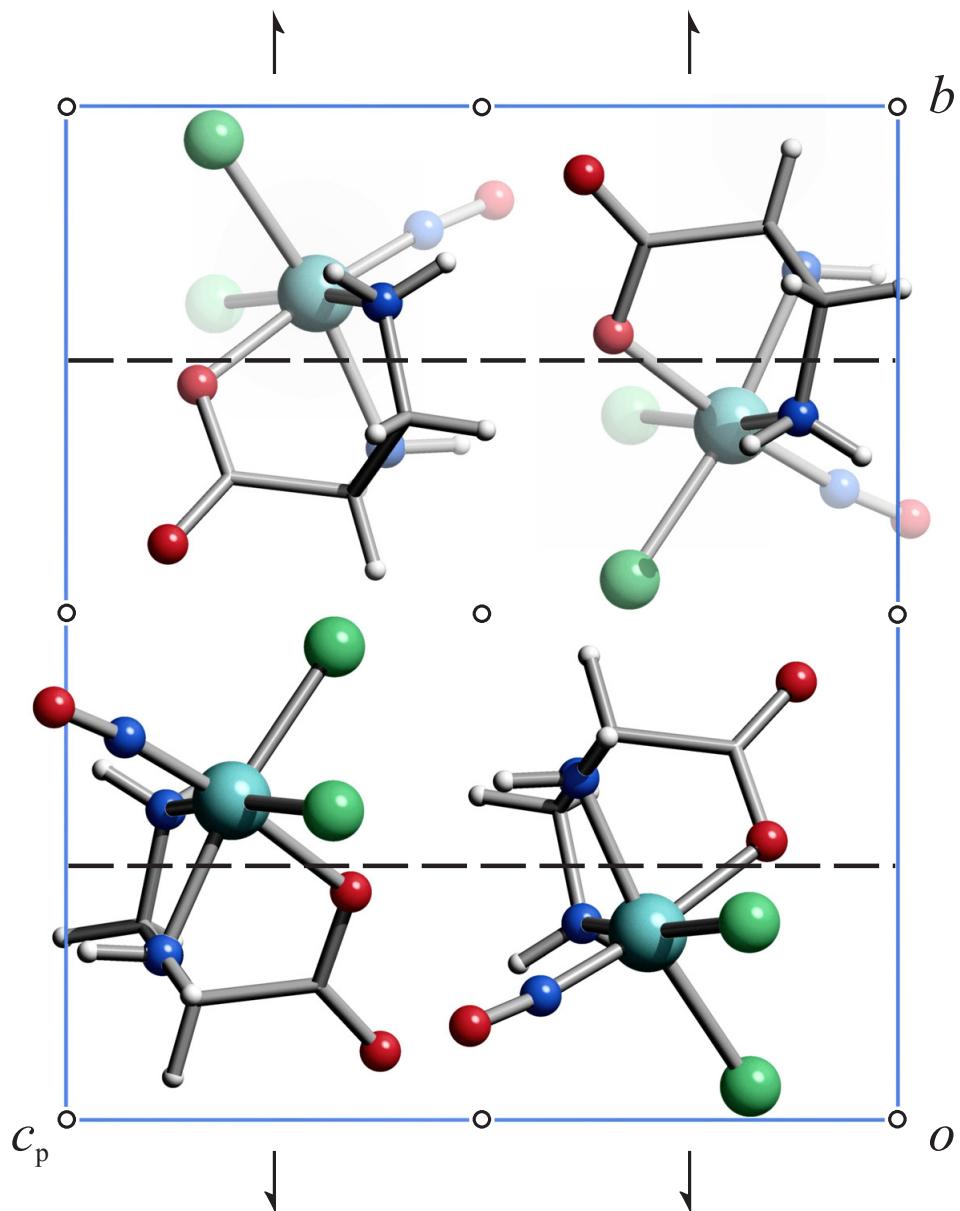


Abbildung 6.4: Die Kristallstruktur von **4** in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit Blick entlang $[\bar{1}00]$. Die Symmetriesymbole von $P2_1/c$ sind eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Chlor (grün, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

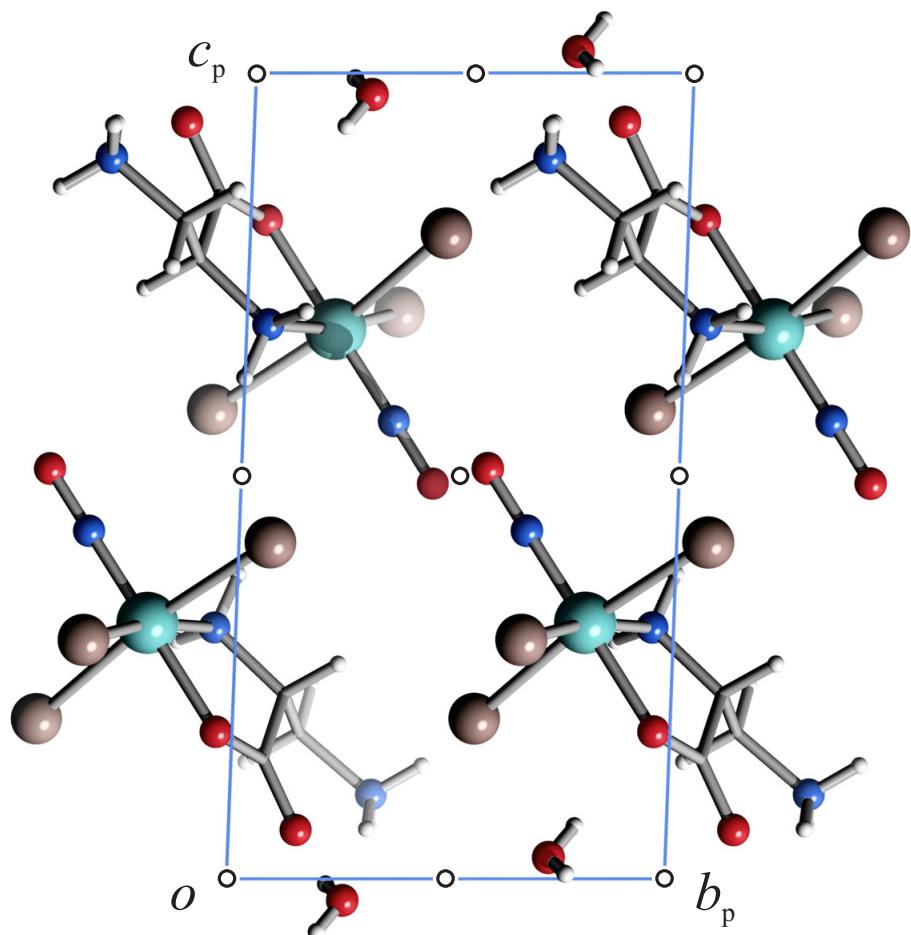


Abbildung 6.5: Die Kristallstruktur von **6** in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Blick entlang $[\bar{1}00]$. Die Symmetriesymbole von $P\bar{1}$ sind eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Brom (rosa-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

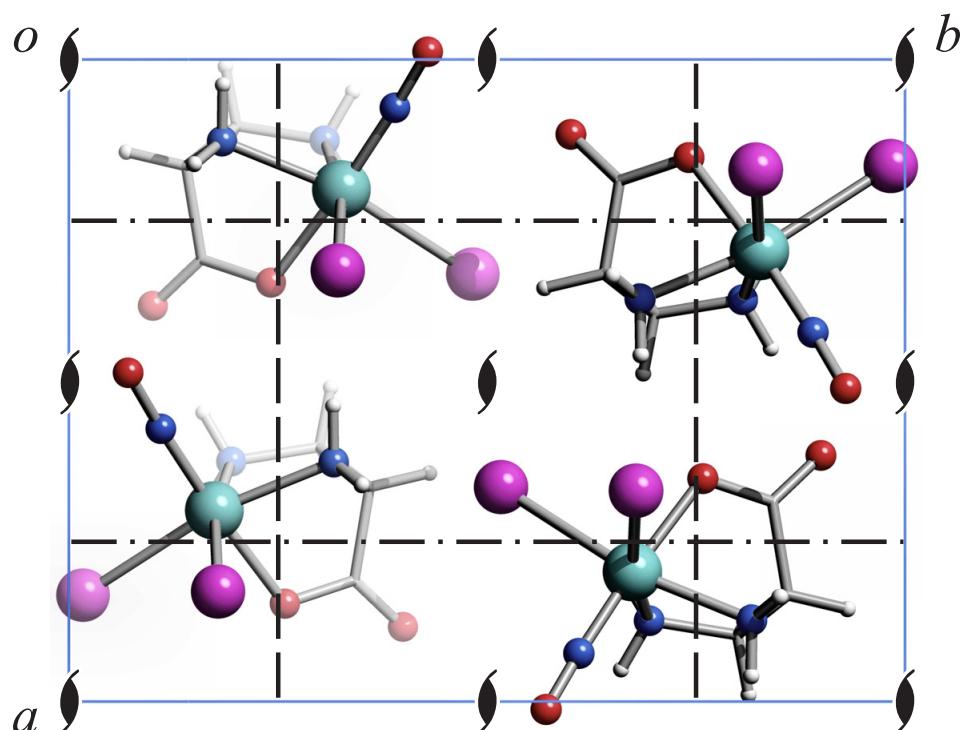


Abbildung 6.6: Die Kristallstruktur von **7** in der Raumgruppe $Pna2_1$ mit Blick entlang $[00\bar{1}]$. Die Symmetriesymbole von $Pna2_1$ sind eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Iod (violett, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

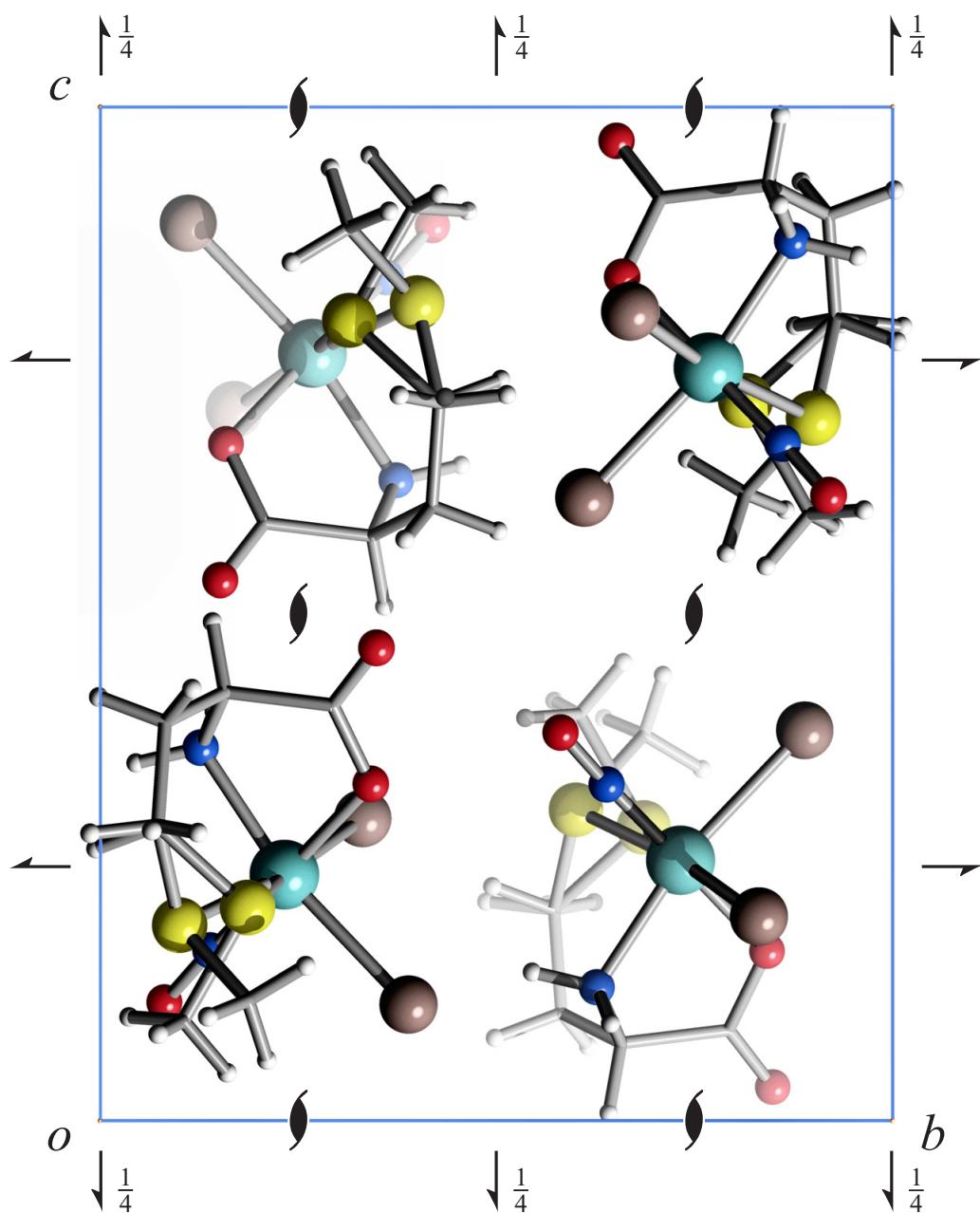


Abbildung 6.7: Die Kristallstruktur von **8** in der Raumgruppe $P2_12_12_1$ mit Blick entlang $[\bar{1}00]$. Die Symmetriesymbole von $P2_12_12_1$ sind eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Brom (rosa-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Schwefel (gelb, groß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

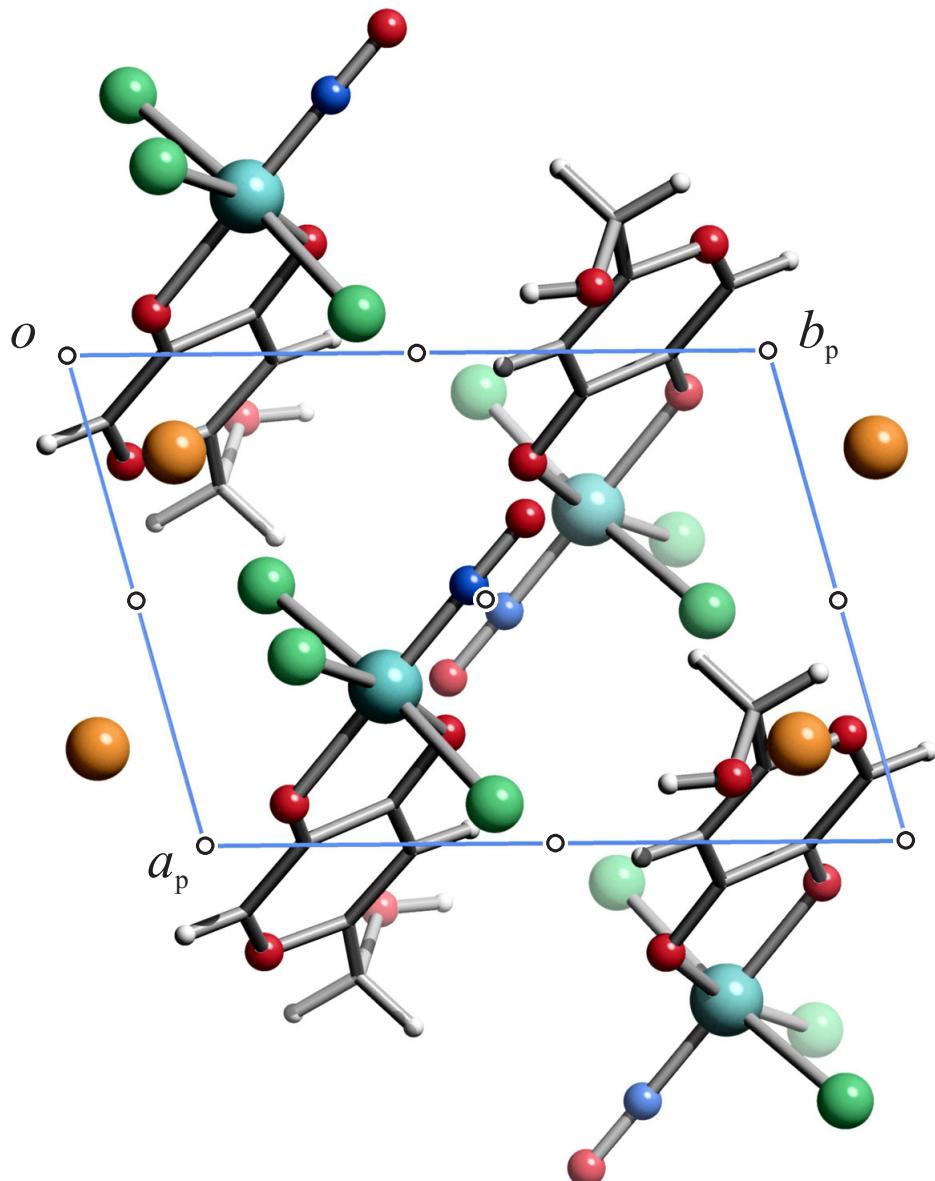


Abbildung 6.8: Die Kristallstruktur von **10** in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Blick entlang $[00\bar{1}]$. Die Symmetriesymbole von $P\bar{1}$ sind eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Chlor (grün, groß), Kalium (orange-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

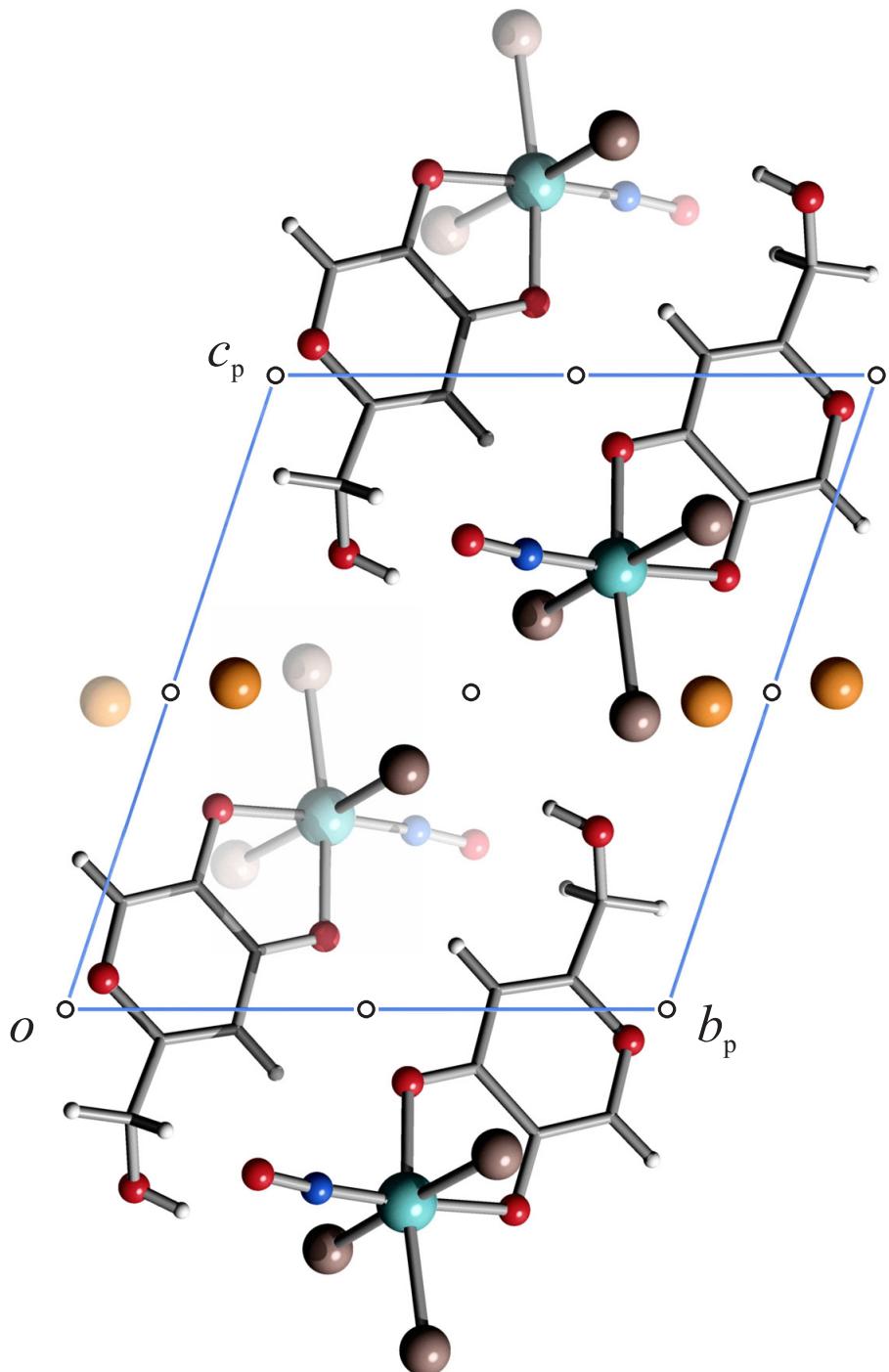


Abbildung 6.9: Die Kristallstruktur von **12** in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Blick entlang $[\bar{1}00]$. Die Symmetriesymbole von $P\bar{1}$ sind eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Brom (rosa-braun, groß), Kalium (orange-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

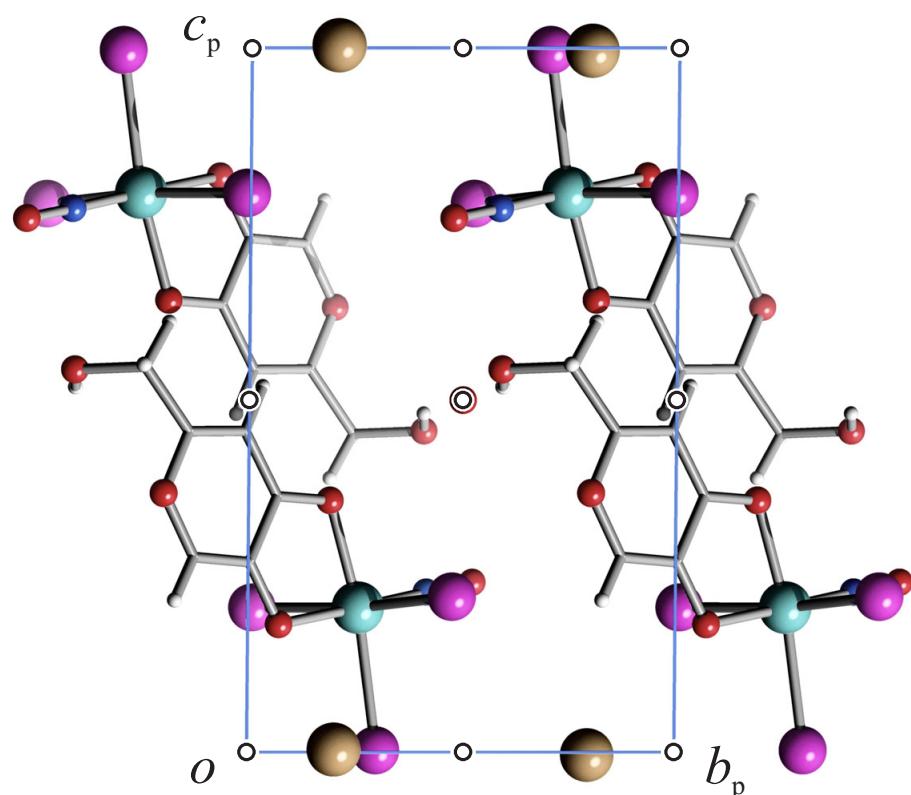


Abbildung 6.10: Die Kristallstruktur von **13** in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Blick entlang $[\bar{1}00]$. Die Symmetriesymbole von $P\bar{1}$ sind eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Cäsium (braun, groß), Iod (violett, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

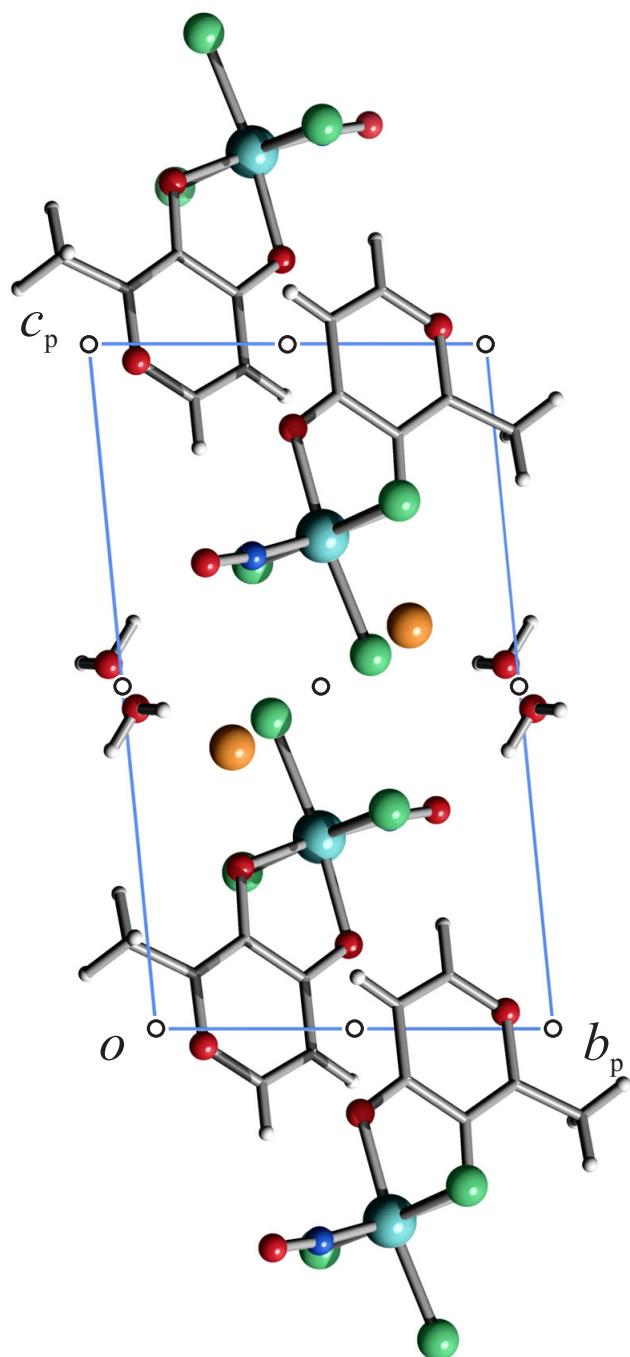


Abbildung 6.11: Die Kristallstruktur von **14** in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Blick entlang $[\bar{1}00]$. Die Symmetriesymbole von $P\bar{1}$ sind eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Chlor (grün, groß), Kalium (orange-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

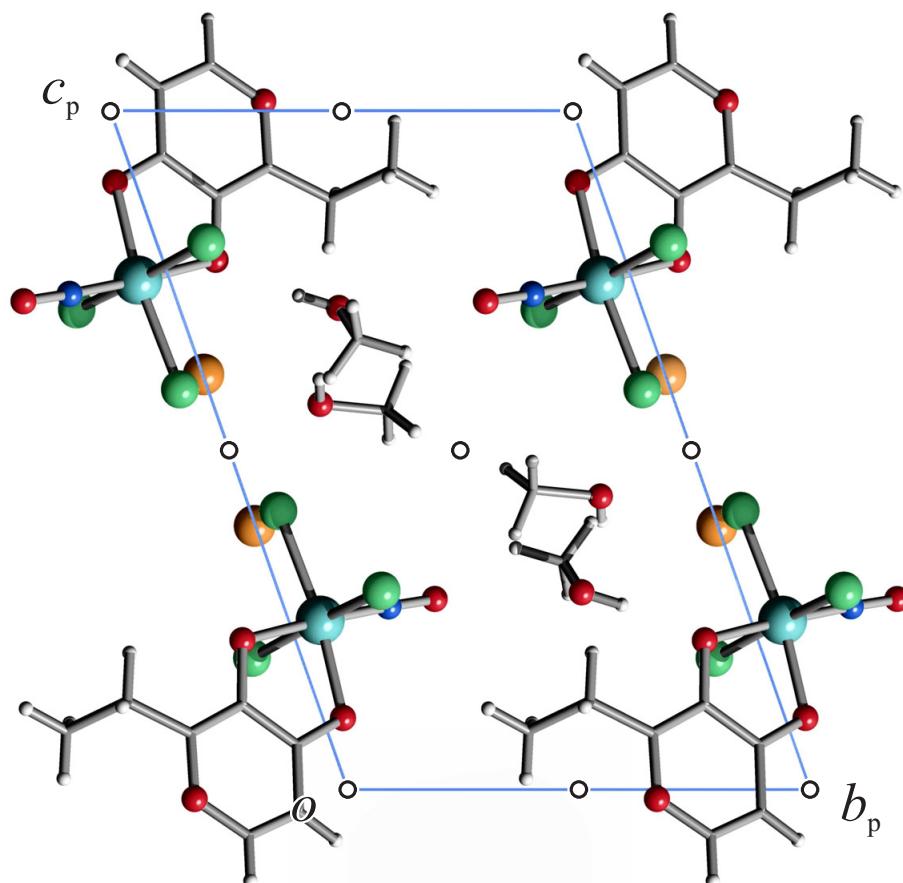


Abbildung 6.12: Die Kristallstruktur von **16** in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Blick entlang $[\bar{1}00]$. Die Symmetriesymbole von $P\bar{1}$ sind eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Chlor (grün, groß), Kalium (orange-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

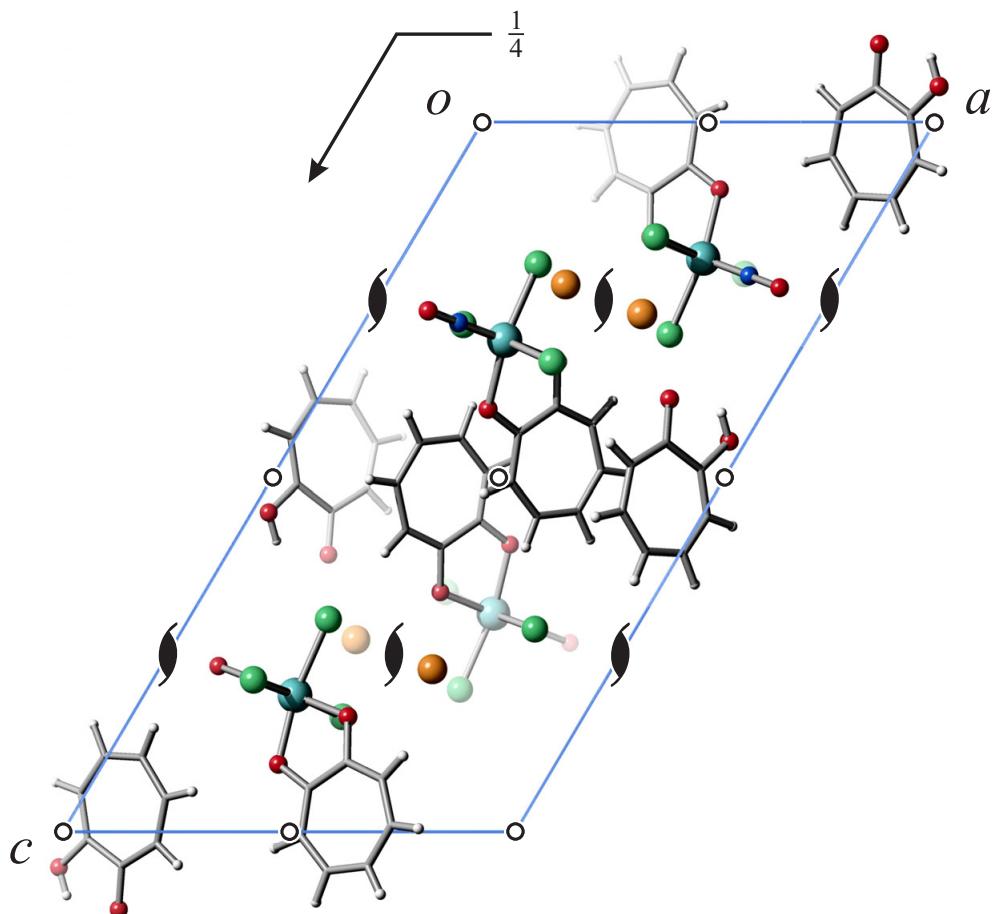


Abbildung 6.13: Die Kristallstruktur von **18** in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit Blick entlang $[0\bar{1}0]$. Die Symmetriesymbole von $P2_1/c$ sind eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Chlor (grün, groß), Kalium (orange-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

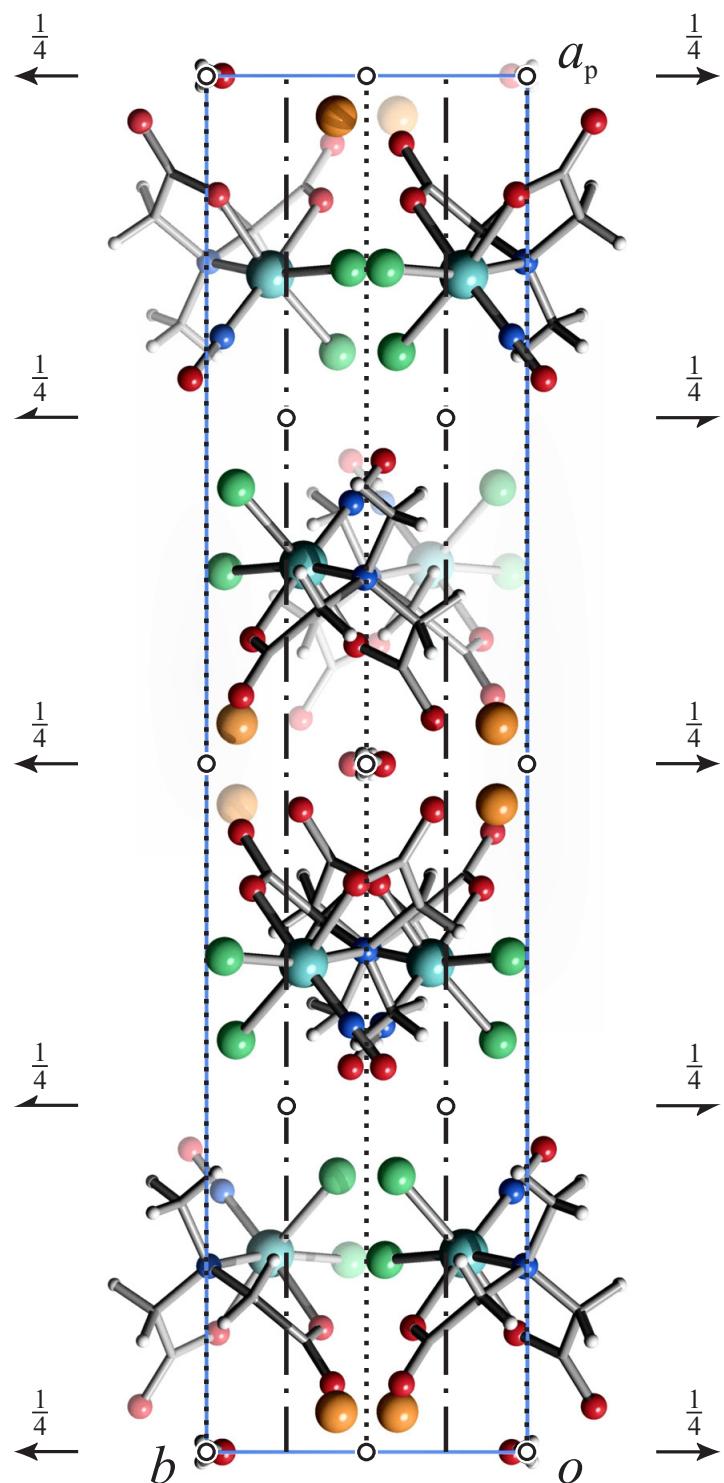


Abbildung 6.14: Die Kristallstruktur von **21** in der Raumgruppe $C2/c$ mit Blick entlang $[00\bar{1}]$. Die Symmetriesymbole von $C2/c$ sind eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Chlor (grün, groß), Kalium (orange-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

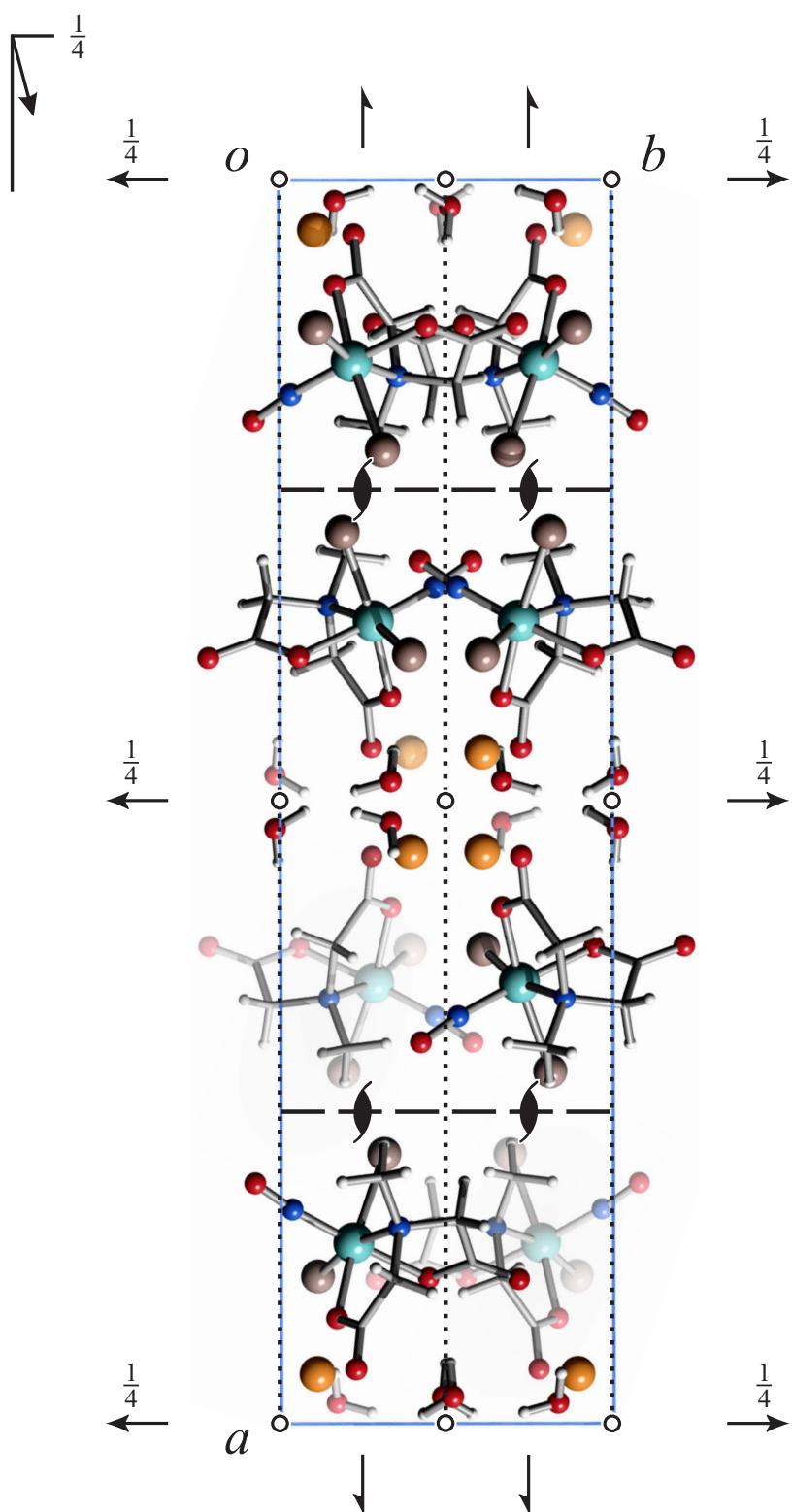


Abbildung 6.15: Die Kristallstruktur von **22** in der Raumgruppe *Pbcn* mit Blick entlang $[00\bar{1}]$. Die Symmetriesymbole von *Pbcn* sind eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Brom (rosa-braun, groß), Kalium (orange-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

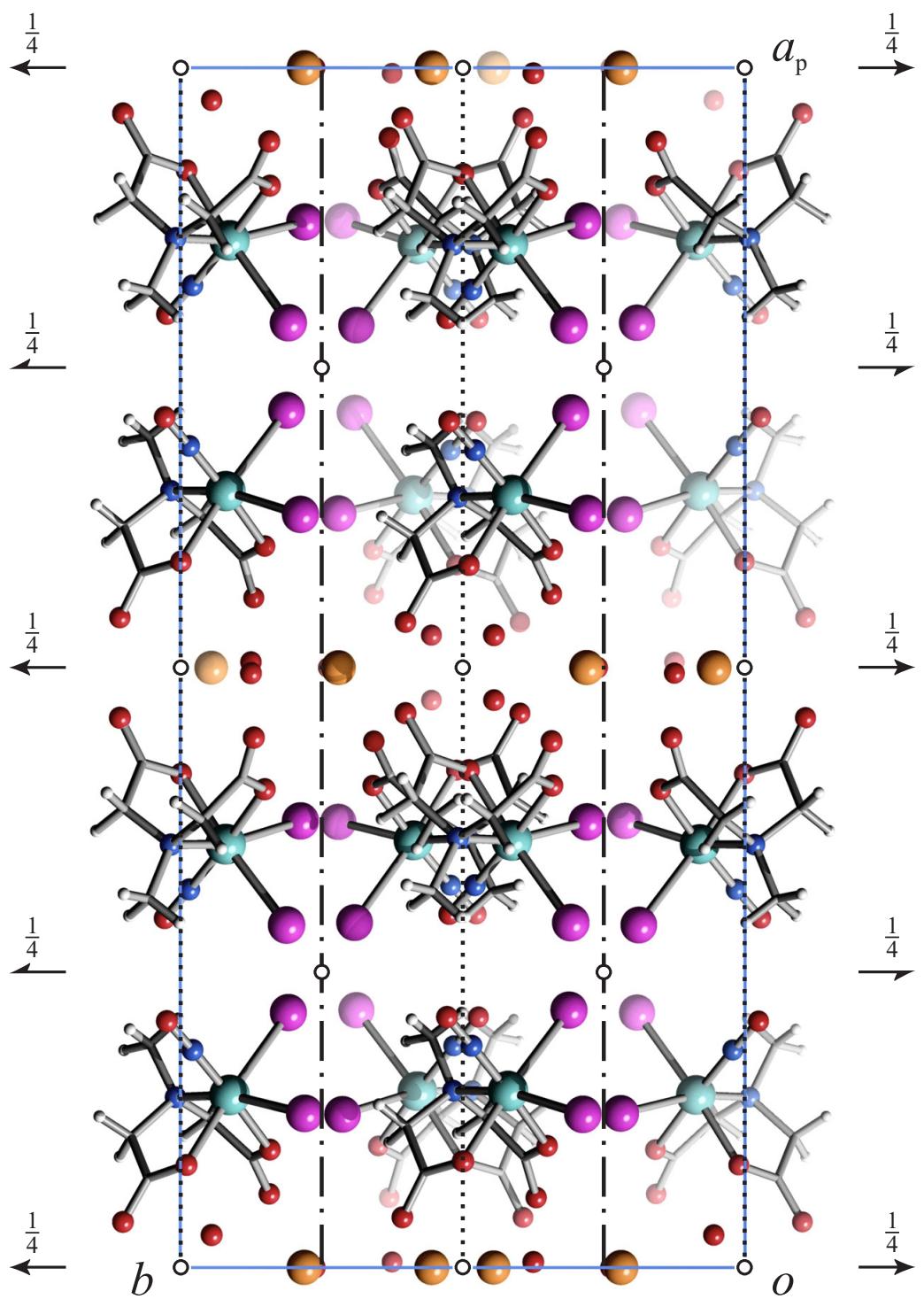


Abbildung 6.16: Die Kristallstruktur von **23** in der Raumgruppe $C2/c$ mit Blick entlang $[00\bar{1}]$. Die Symmetriesymbole von $C2/c$ sind eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Iod (violett, groß), Kalium (orange-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

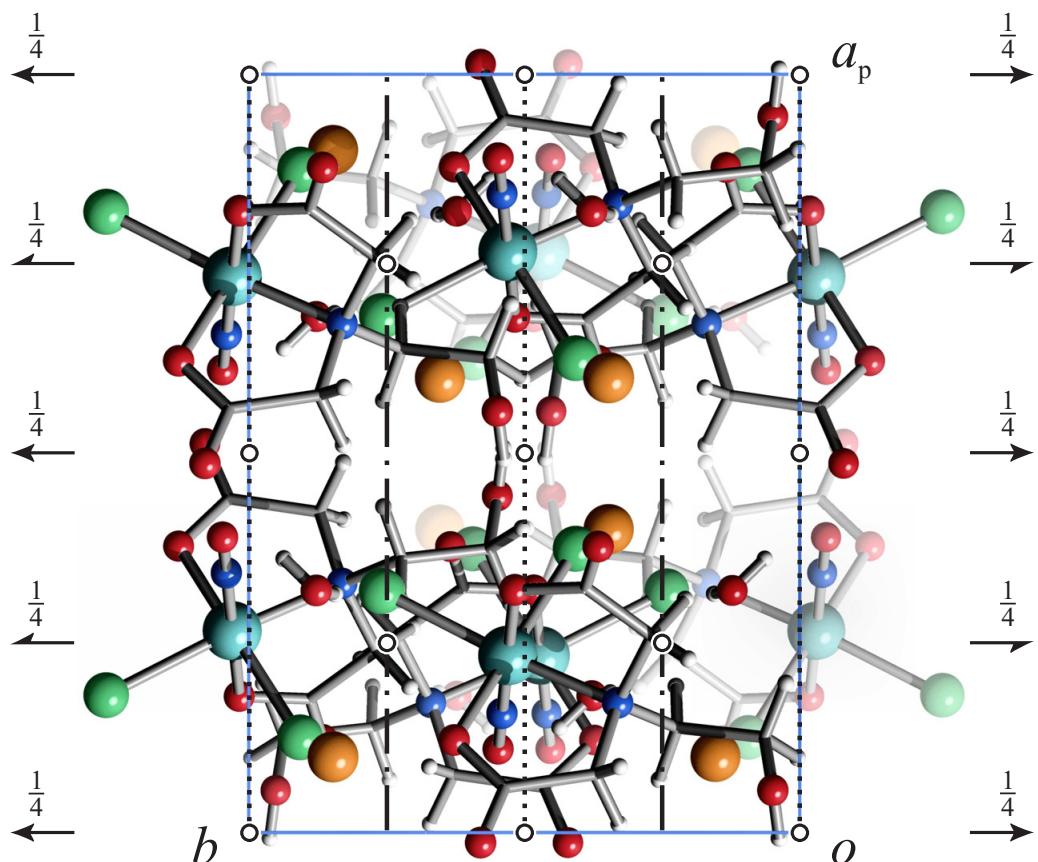


Abbildung 6.17: Die Kristallstruktur von **24** in der Raumgruppe $C2/c$ mit Blick entlang $[00\bar{1}]$. Die Symmetriesymbole von $C2/c$ sind eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Chlor (grün, groß), Kalium (orange-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

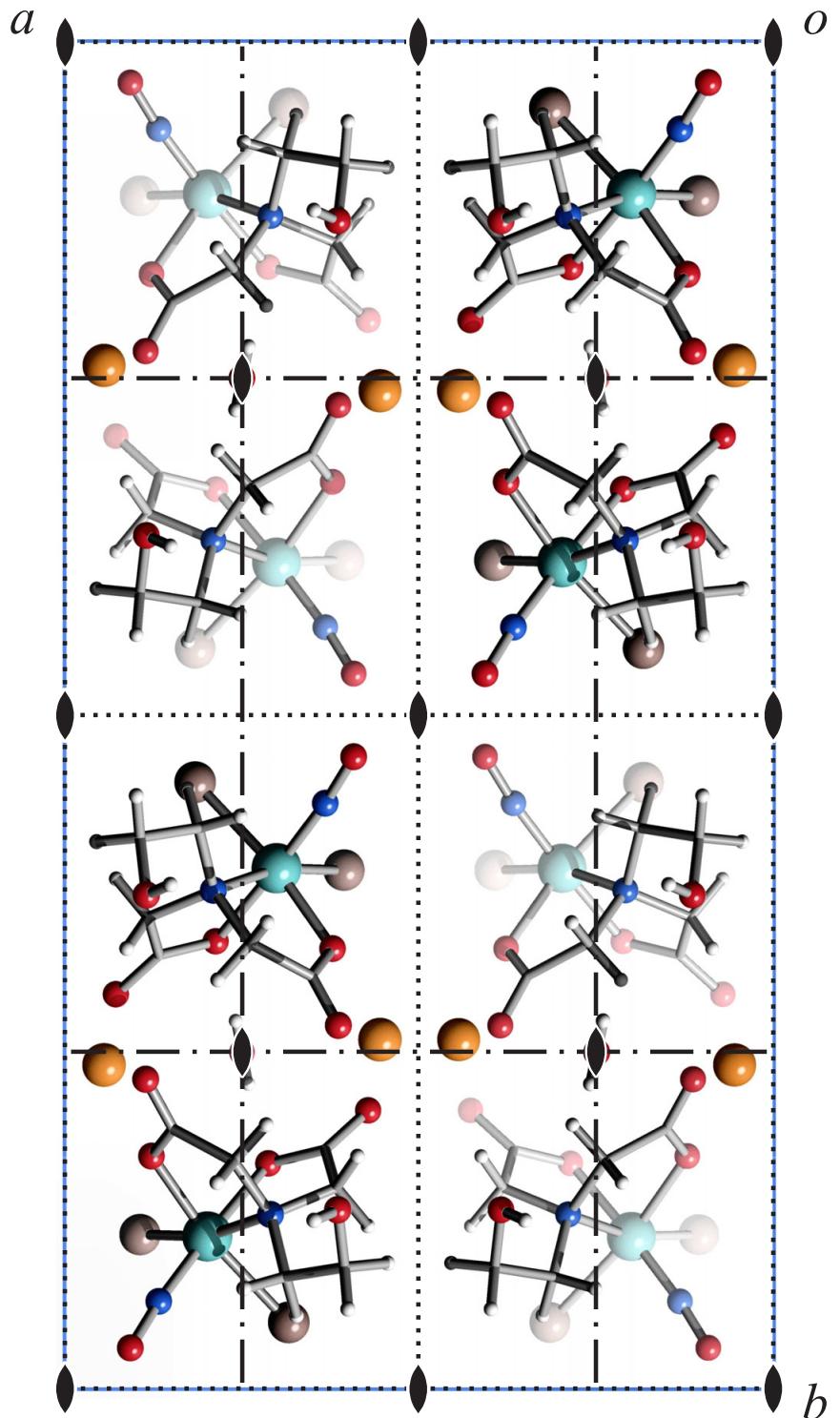


Abbildung 6.18: Die Kristallstruktur von **25** in der Raumgruppe *Ccc2* mit Blick entlang [00 $\bar{1}$]. Die Symmetriesymbole von *Ccc2* sind eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Brom (rosa-braun, groß), Kalium (orange-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

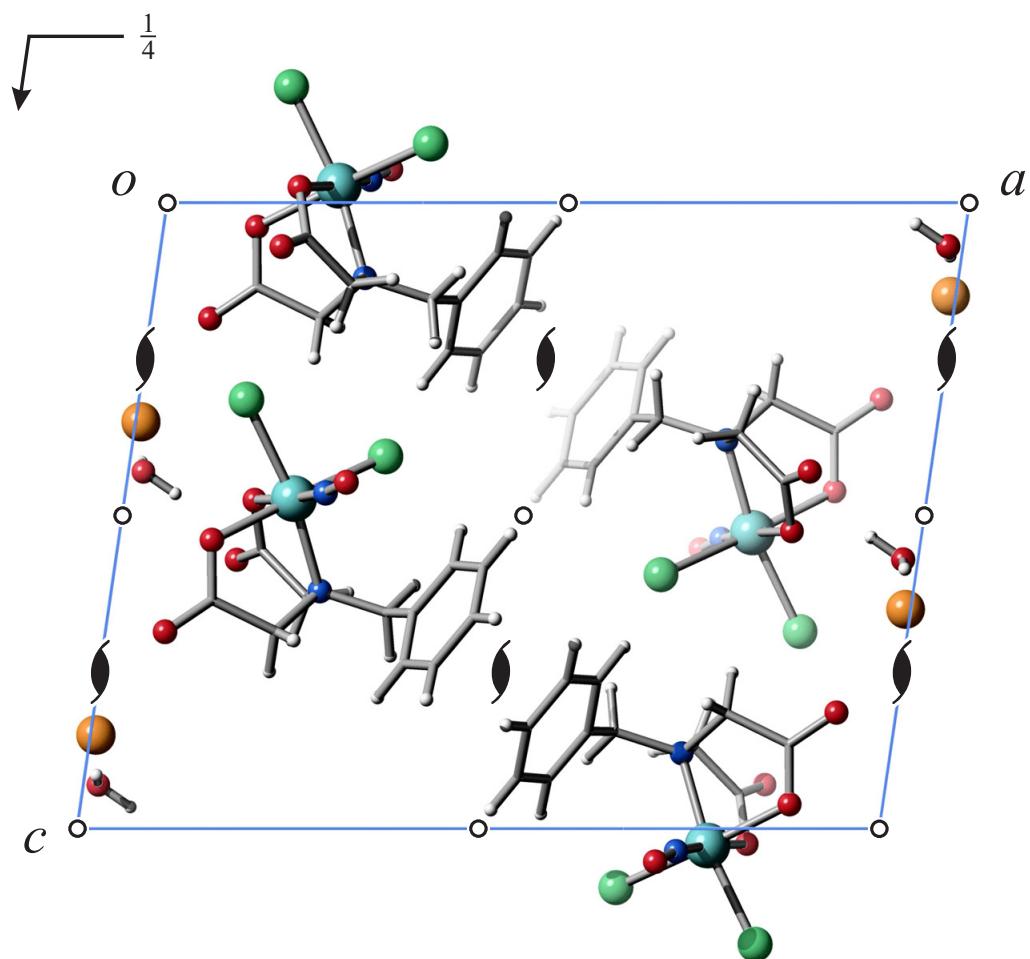


Abbildung 6.19: Die Kristallstruktur von **27** in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit Blick entlang $[0\bar{1}0]$. Die Symmetriesymbole von $P2_1/c$ sind eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Chlor (grün, groß), Kalium (orange-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

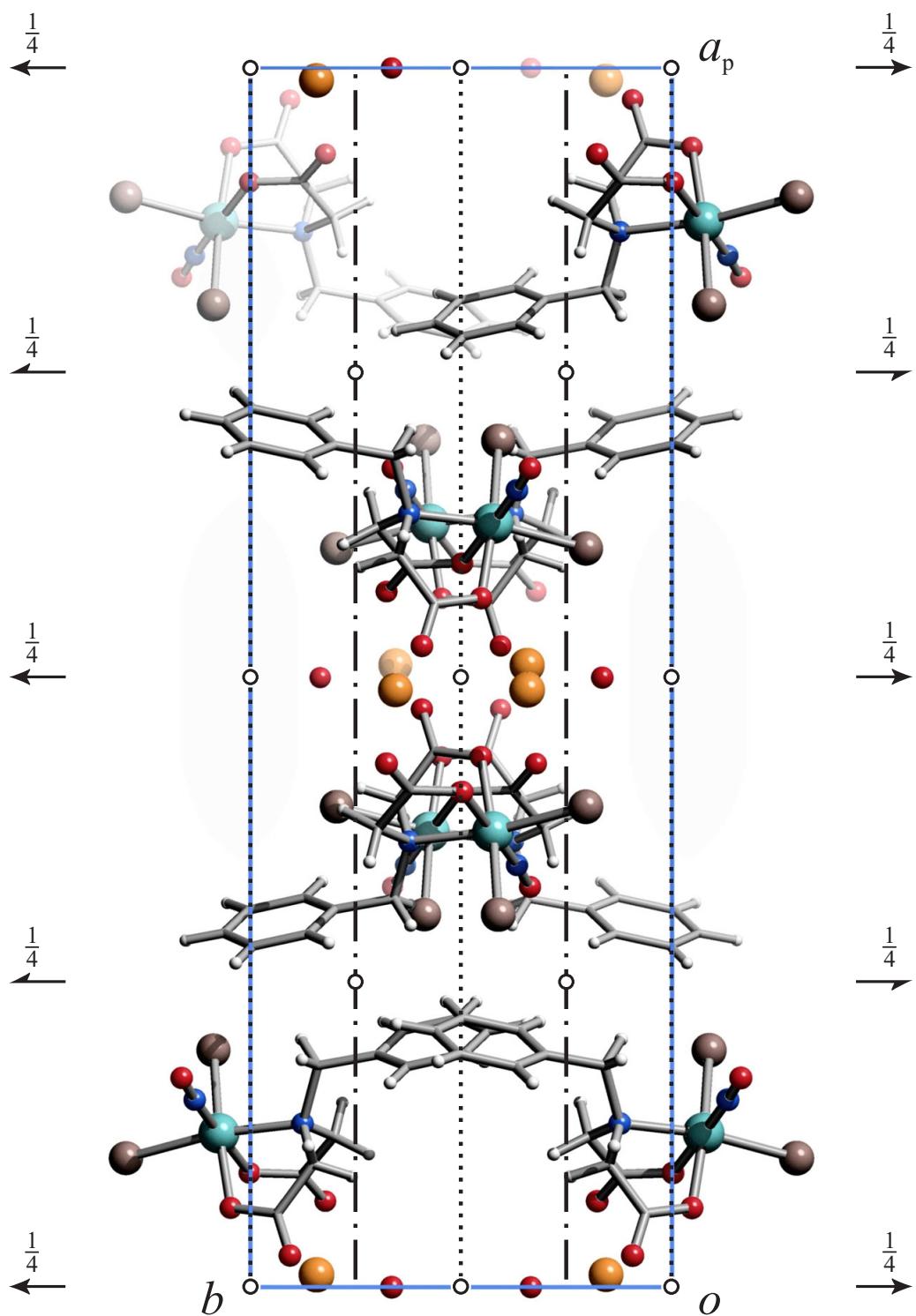


Abbildung 6.20: Die Kristallstruktur von **28** in der Raumgruppe $C2/c$ mit Blick entlang $[00\bar{1}]$. Die Symmetriesymbole von $C2/c$ sind eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Brom (rosa-braun, groß), Kalium (orange-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

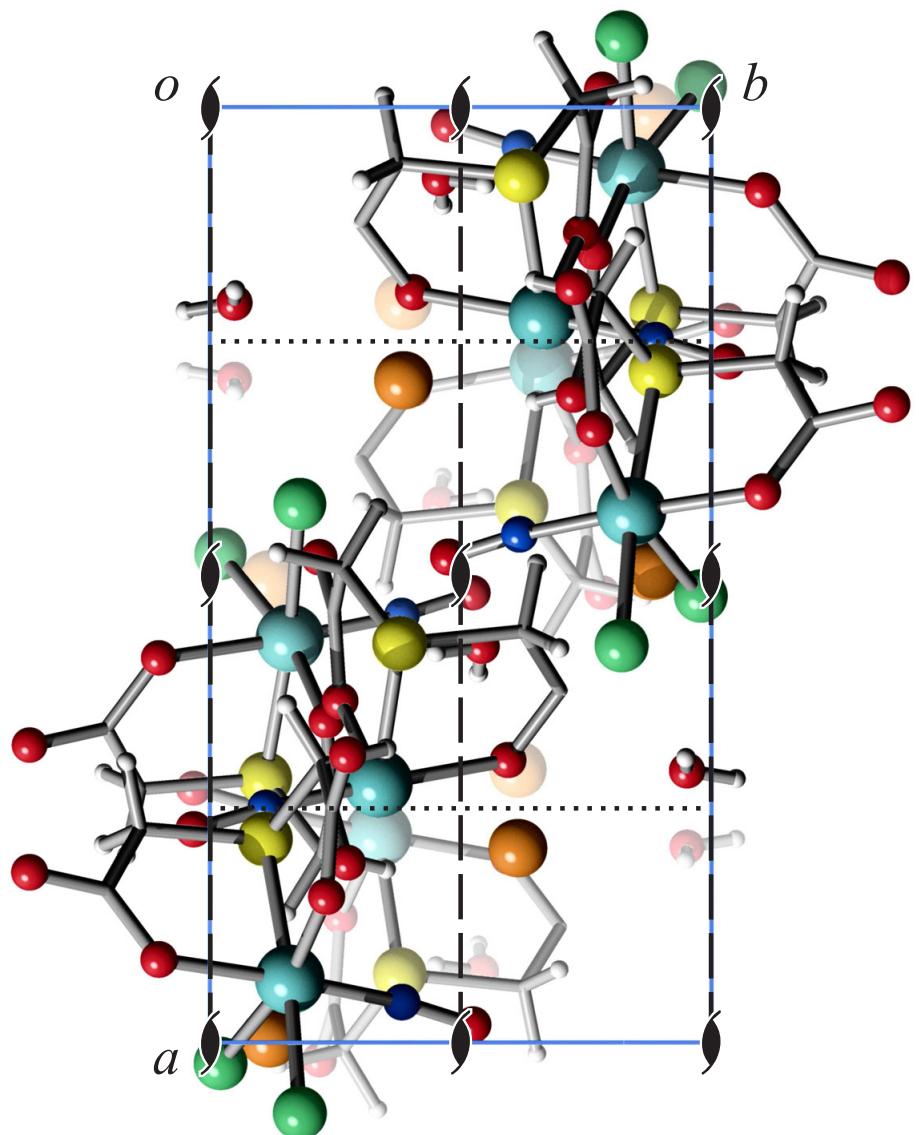


Abbildung 6.21: Die Kristallstruktur von **30** in der Raumgruppe $Pca2_1$ mit Blick entlang $[00\bar{1}]$. Die Symmetriesymbole von $Pca2_1$ sind eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Chlor (grün, groß), Kalium (orange-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Schwefel (gelb, groß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

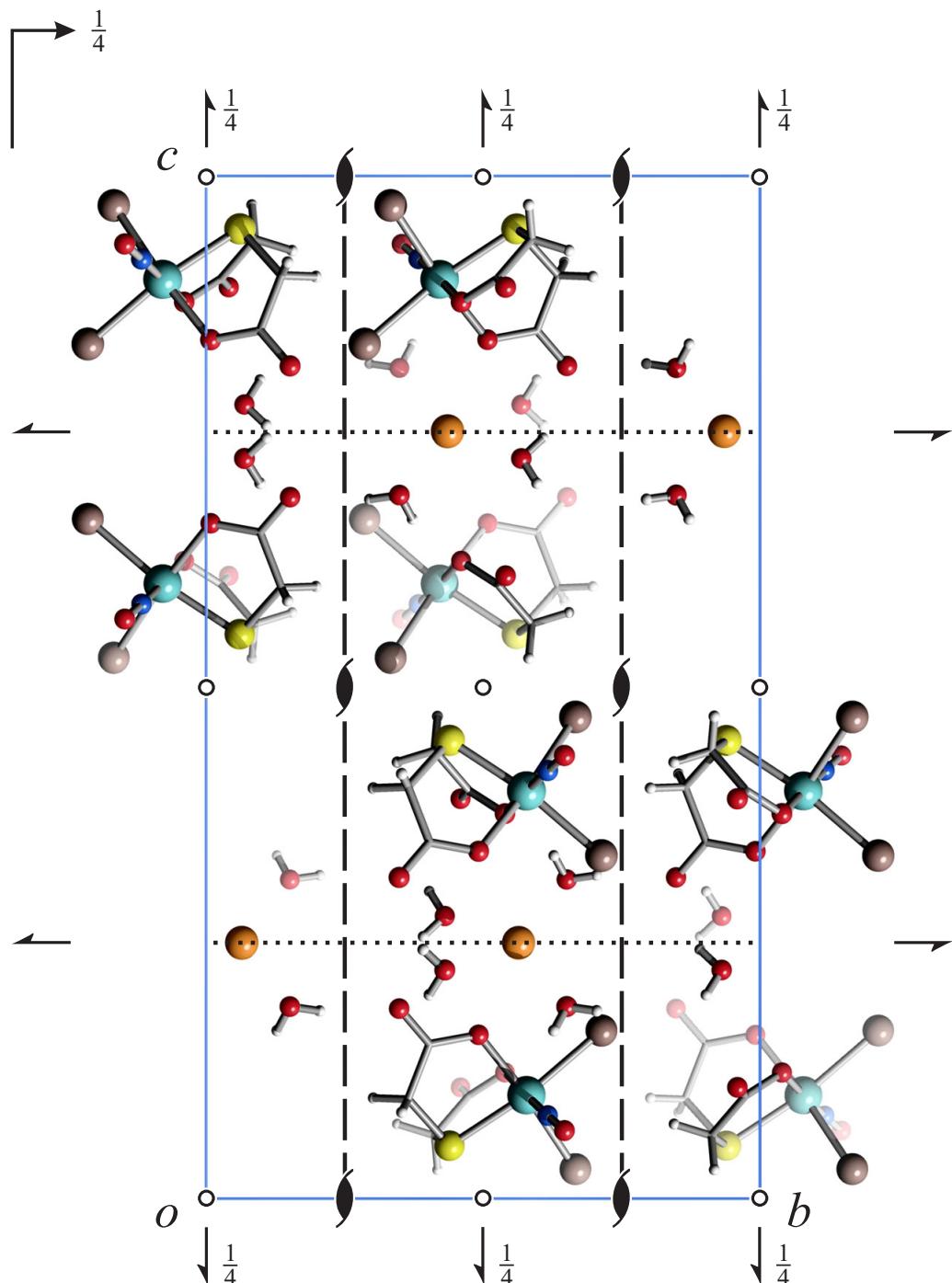


Abbildung 6.22: Die Kristallstruktur von **31** in der Raumgruppe $Pbca$ mit Blick entlang $[\bar{1}00]$. Die Symmetriesymbole von $Pbca$ sind eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Brom (rosa-braun, groß), Kalium (orange-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Schwefel (gelb, groß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

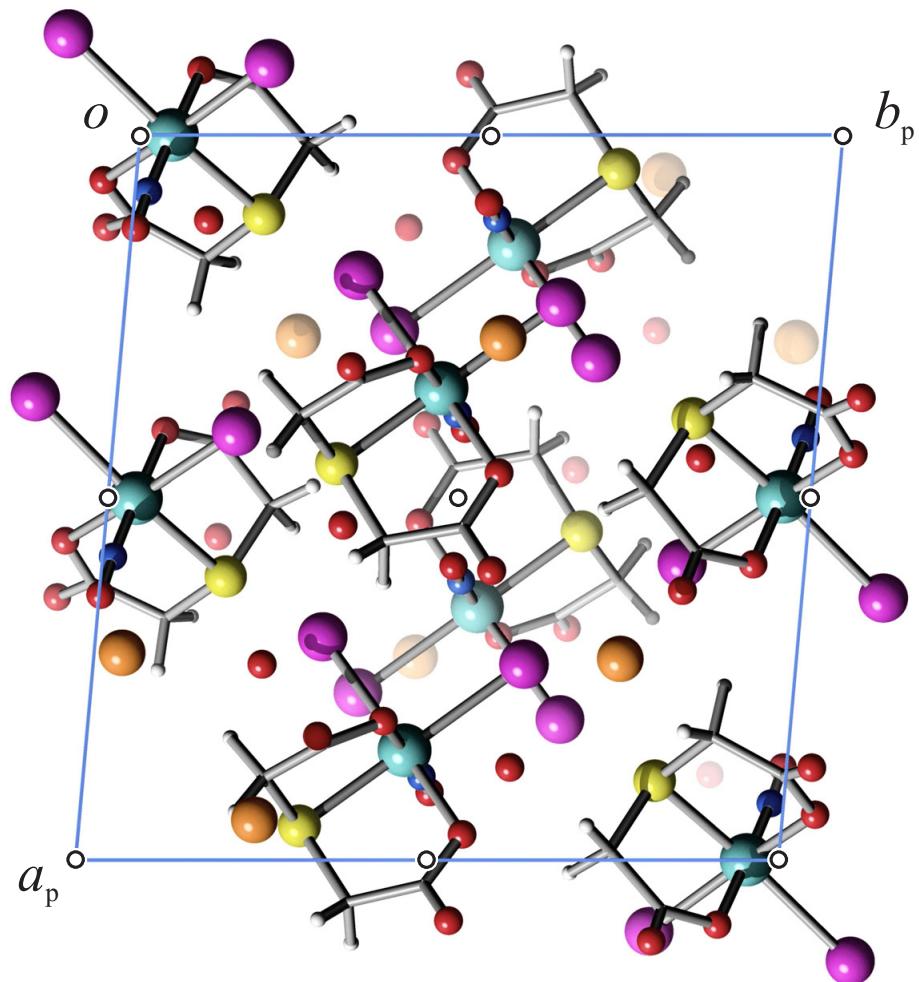


Abbildung 6.23: Die Kristallstruktur von **32** in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Blick entlang $[00\bar{1}]$. Die Symmetriesymbole von $P\bar{1}$ sind eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Iod (violett, groß), Kalium (orange-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Schwefel (gelb, groß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

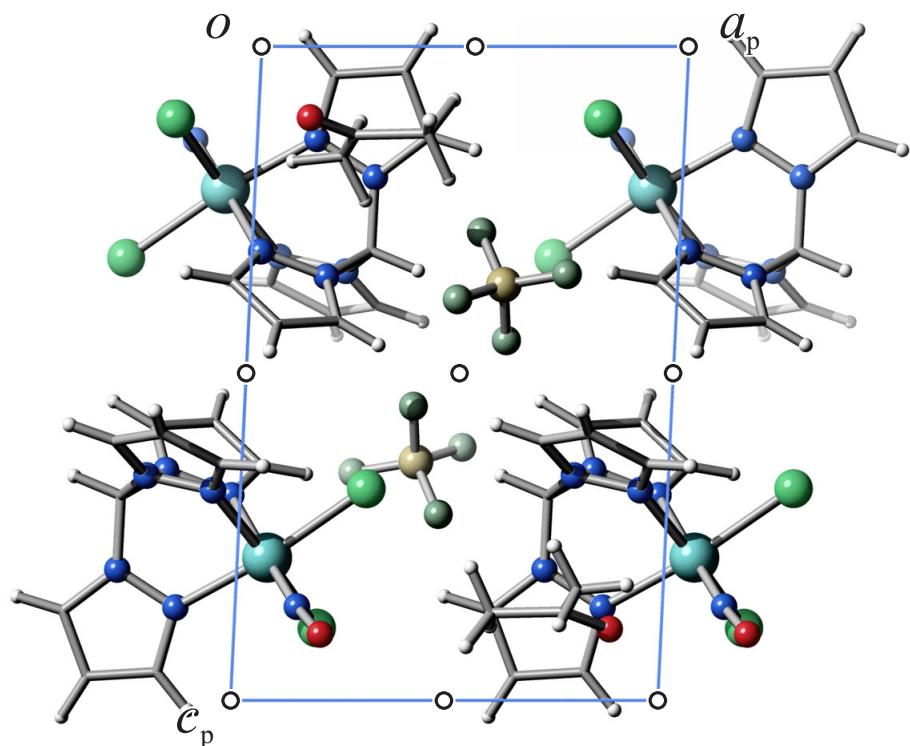


Abbildung 6.24: Die Kristallstruktur von **34** in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Blick entlang $[0\bar{1}0]$. Die Symmetriesymbole von $P\bar{1}$ sind eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Chlor (grün, groß), Bor (graubraun, mittelgroß), Fluor (graugrün, mittelgroß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

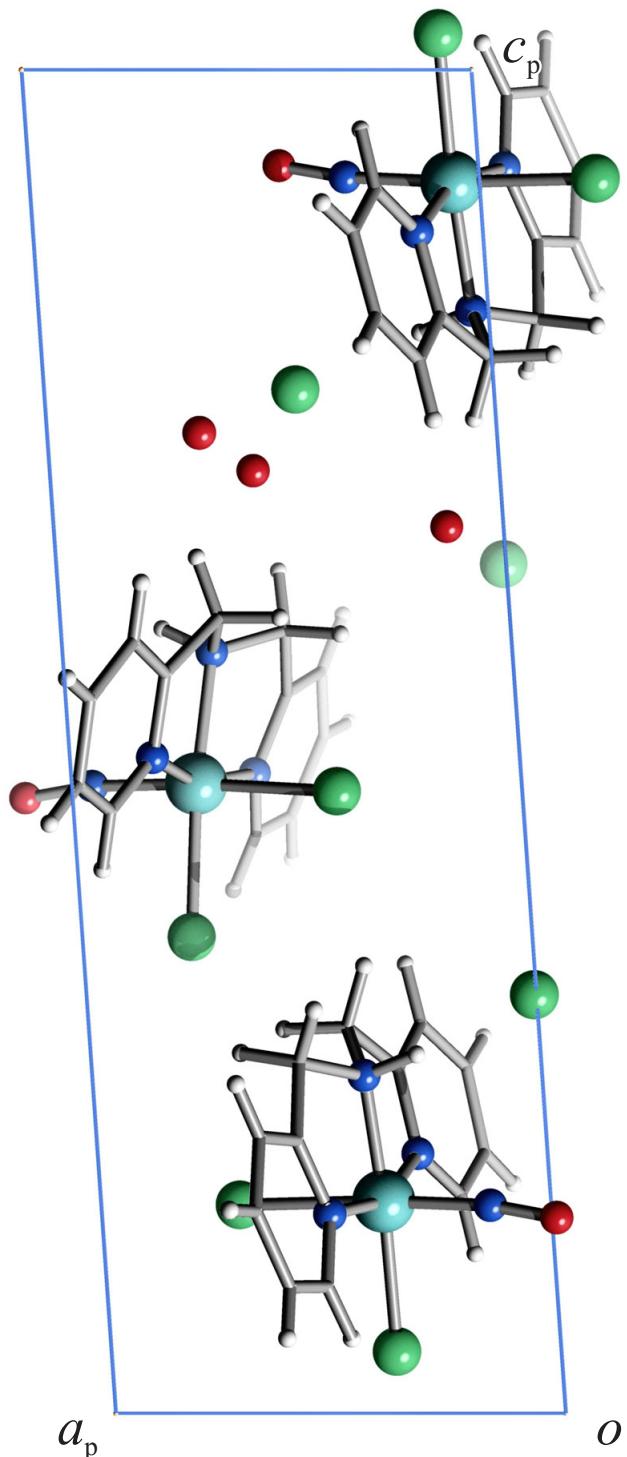


Abbildung 6.25: Die Kristallstruktur von **36** in der Raumgruppe $P1$ mit Blick entlang $[0\bar{1}0]$. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Chlor (grün, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

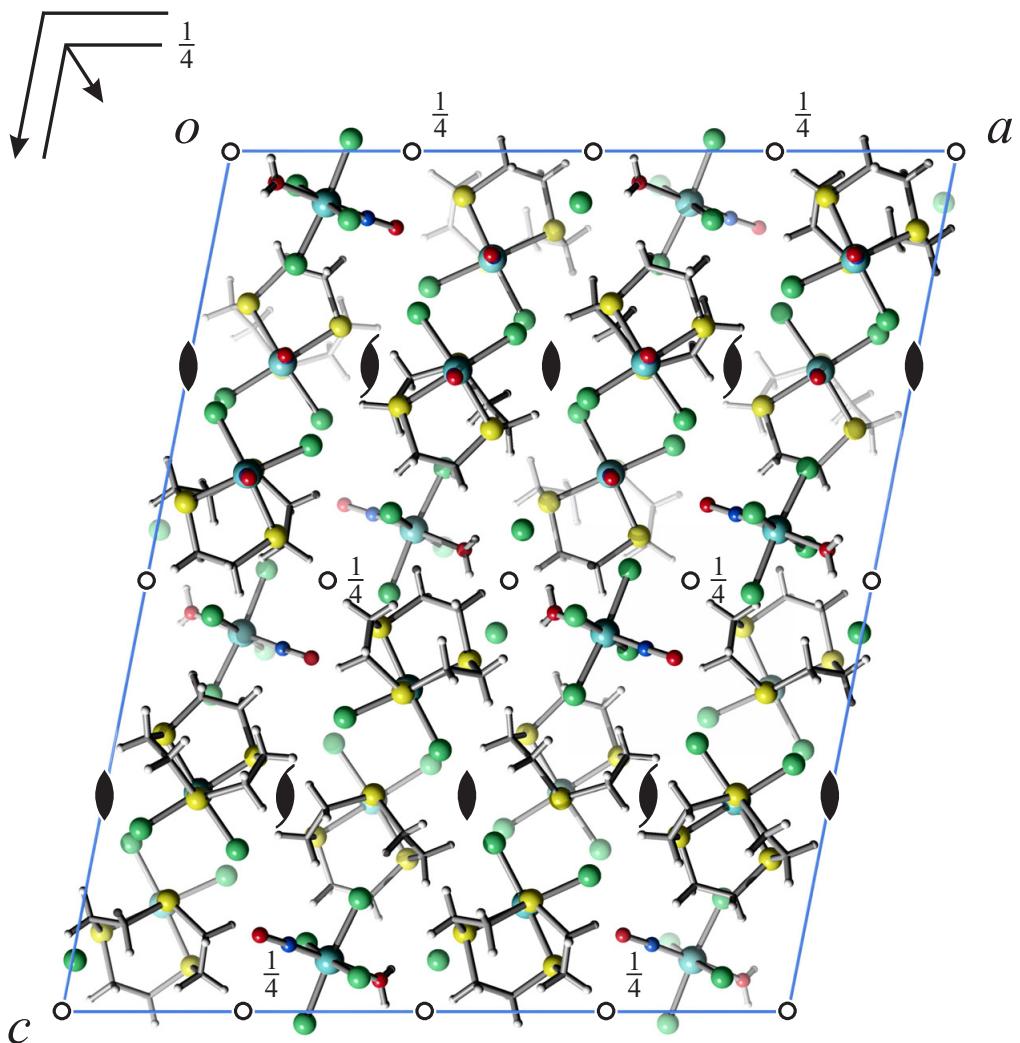


Abbildung 6.26: Die Kristallstruktur von **38** in der Raumgruppe $C2/c$ mit Blick entlang $[0\bar{1}0]$. Die Symmetriesymbole von $C2/c$ sind eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Chlor (grün, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Schwefel (gelb, groß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

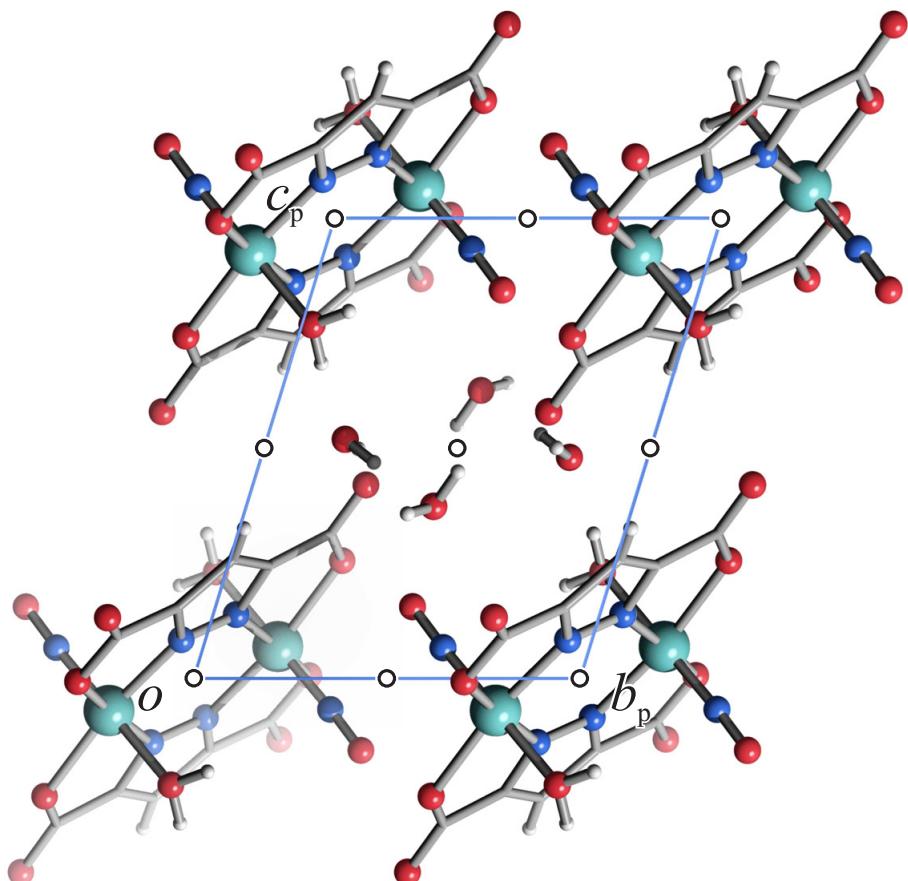


Abbildung 6.27: Die Kristallstruktur von **42** in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Blick entlang $[\bar{1}00]$. Die Symmetriesymbole von $P\bar{1}$ sind eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

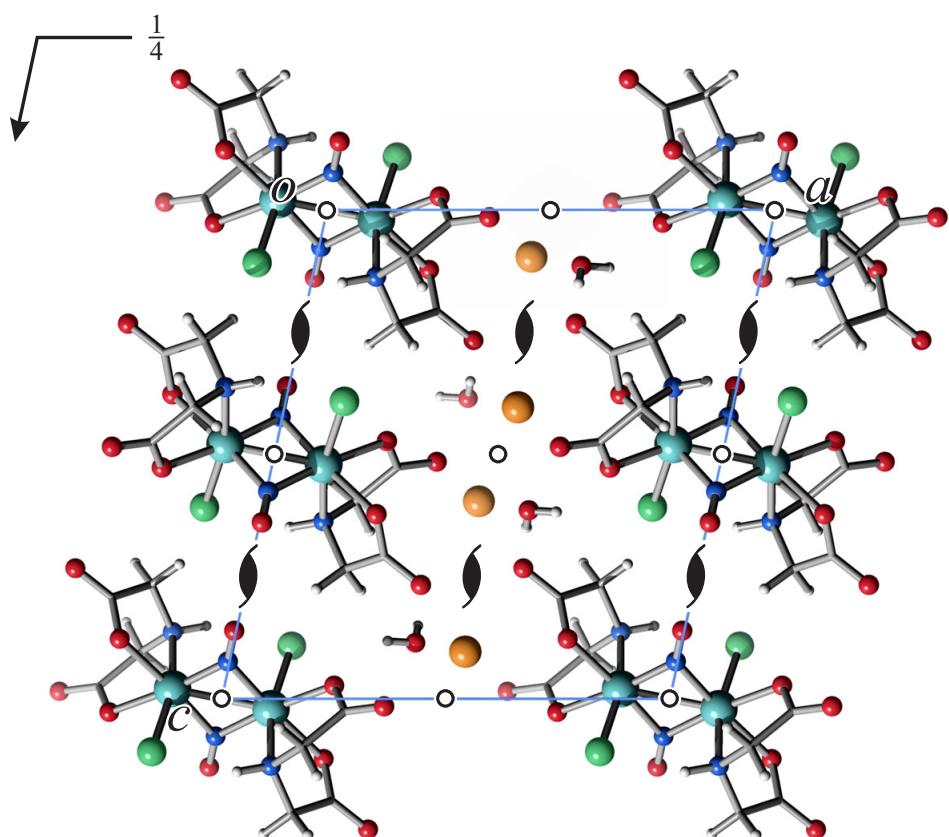


Abbildung 6.28: Die Kristallstruktur von **43** in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit Blick entlang $[0\bar{1}0]$. Die Symmetriesymbole von $P2_1/c$ sind eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Chlor (grün, groß), Kalium (orange-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

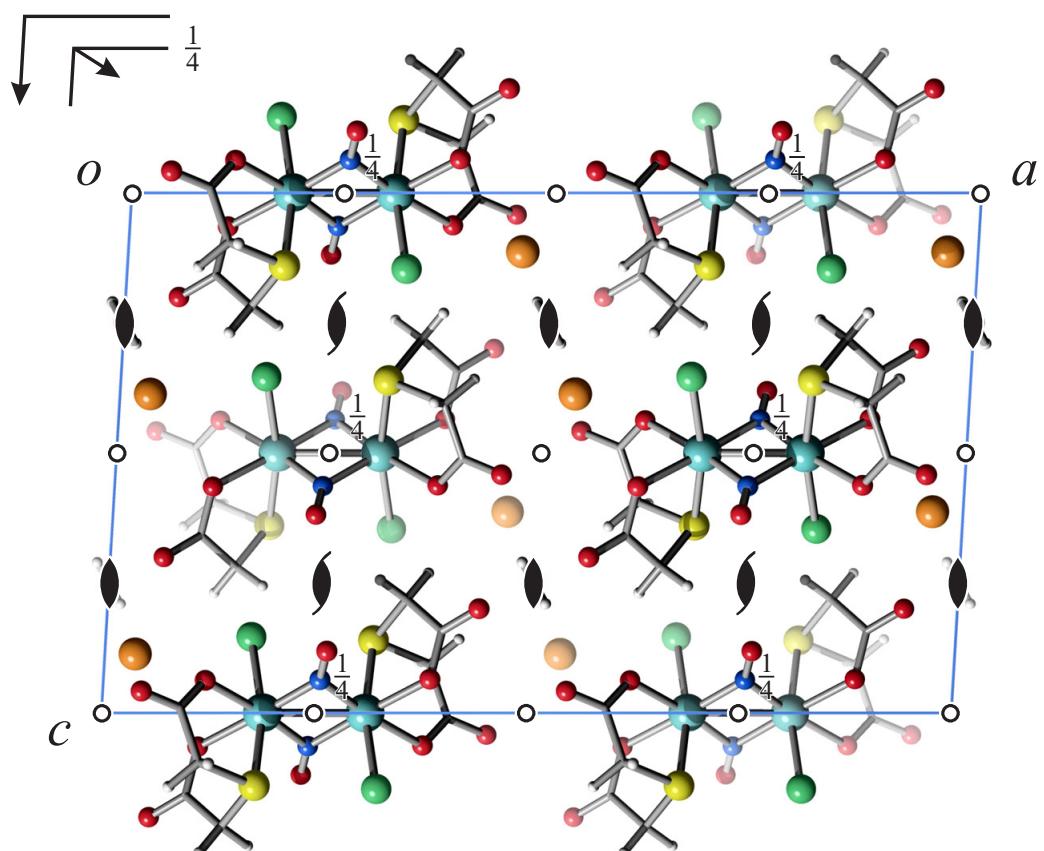


Abbildung 6.29: Die Kristallstruktur von **45** in der Raumgruppe $C2/c$ mit Blick entlang $[0\bar{1}0]$. Die Symmetriesymbole von $C2/c$ sind eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Chlor (grün, groß), Kalium (orange-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Schwefel (gelb, groß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

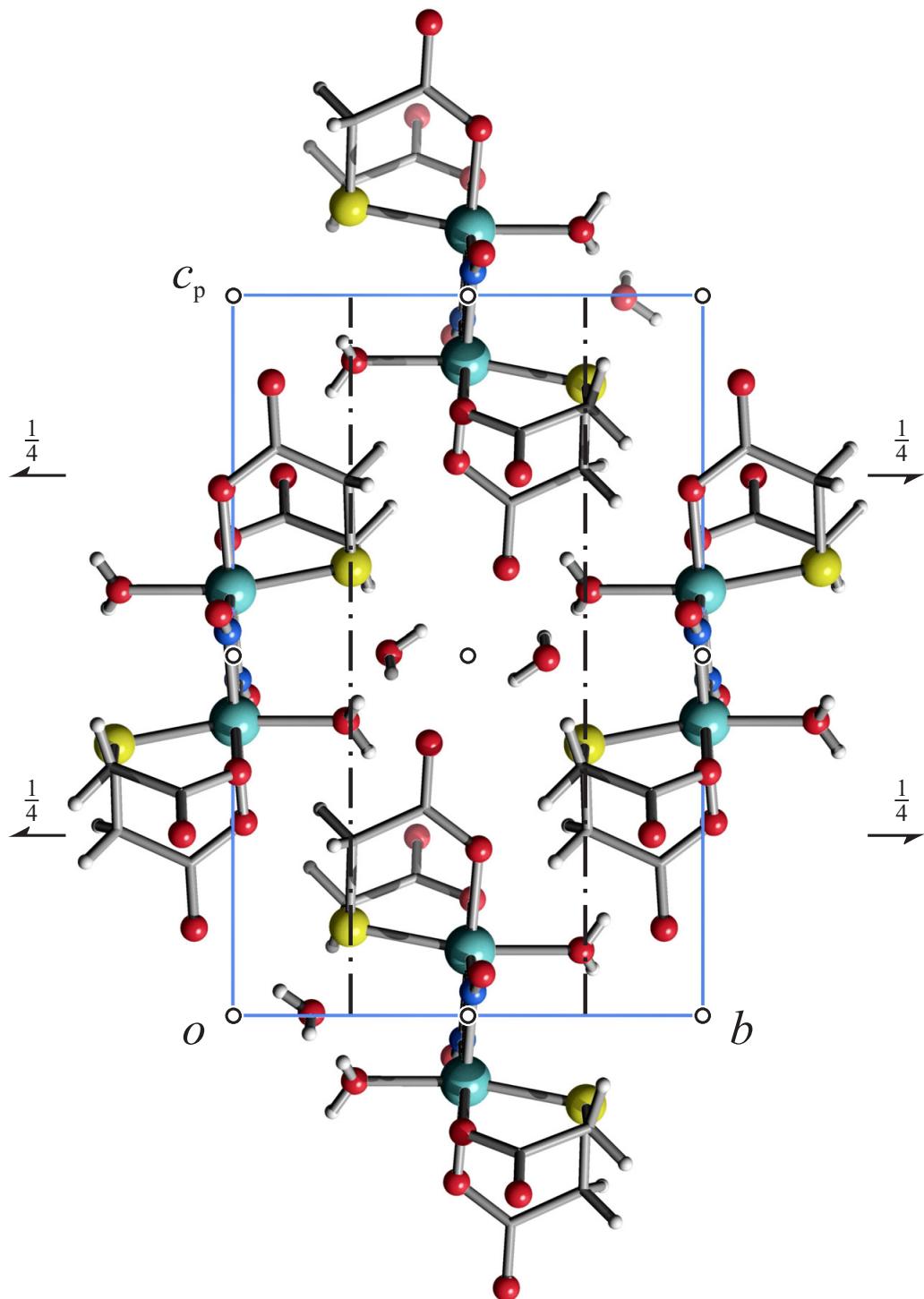


Abbildung 6.30: Die Kristallstruktur von **47** in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit Blick entlang $[\bar{1}00]$. Die Symmetriesymbole von $P2_1/n$ sind eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Schwefel (gelb, groß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

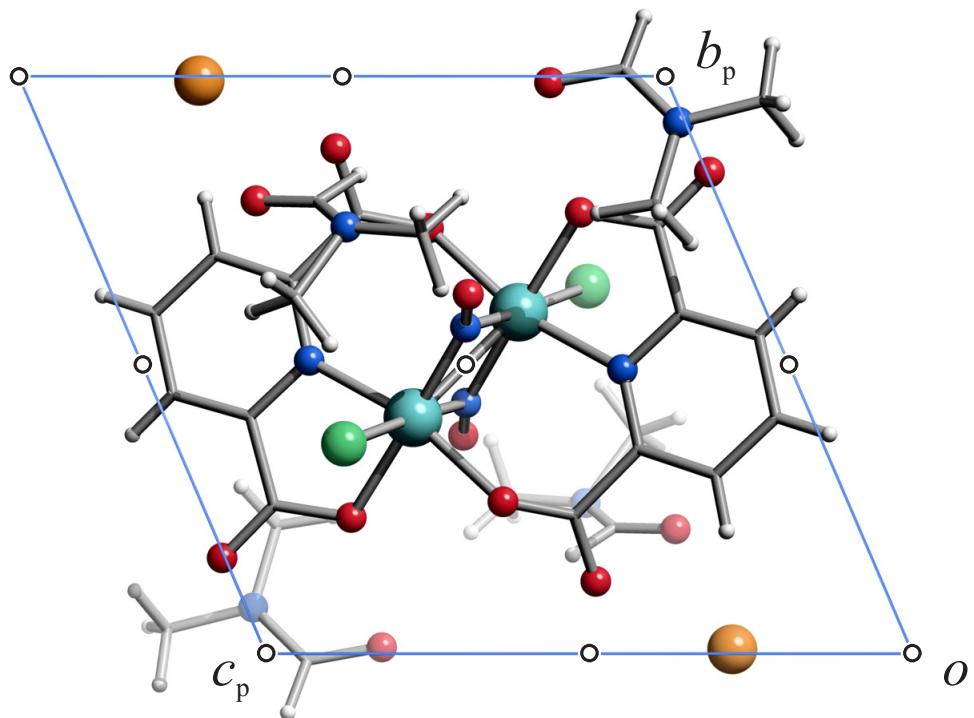


Abbildung 6.31: Die Kristallstruktur von **48** in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Blick entlang $[\bar{1}00]$. Die Symmetriesymbole von $P\bar{1}$ sind eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Chlor (grün, groß), Kalium (orange-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

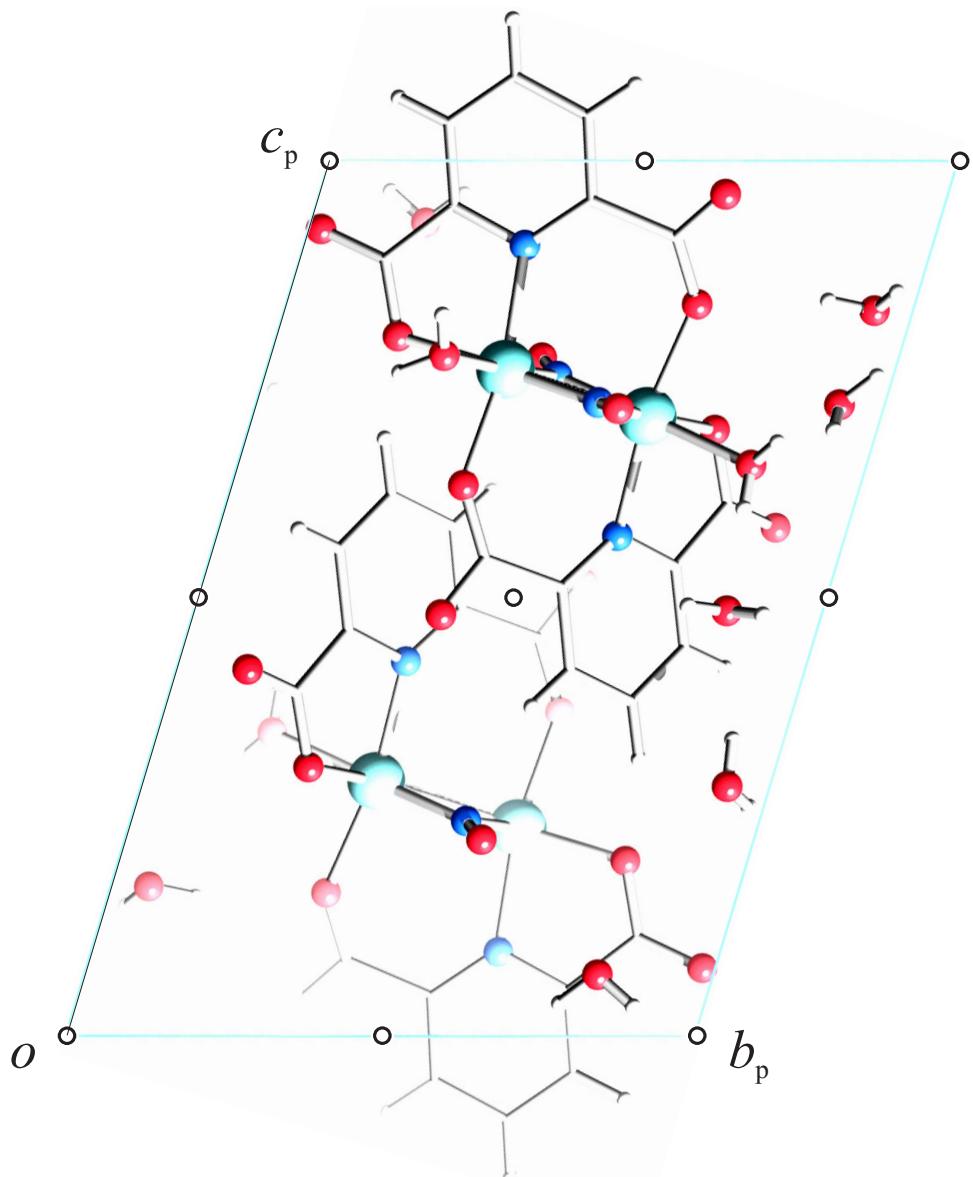


Abbildung 6.32: Die Kristallstruktur von **50** in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Blick entlang $[\bar{1}00]$. Die Symmetriesymbole von $P\bar{1}$ sind eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

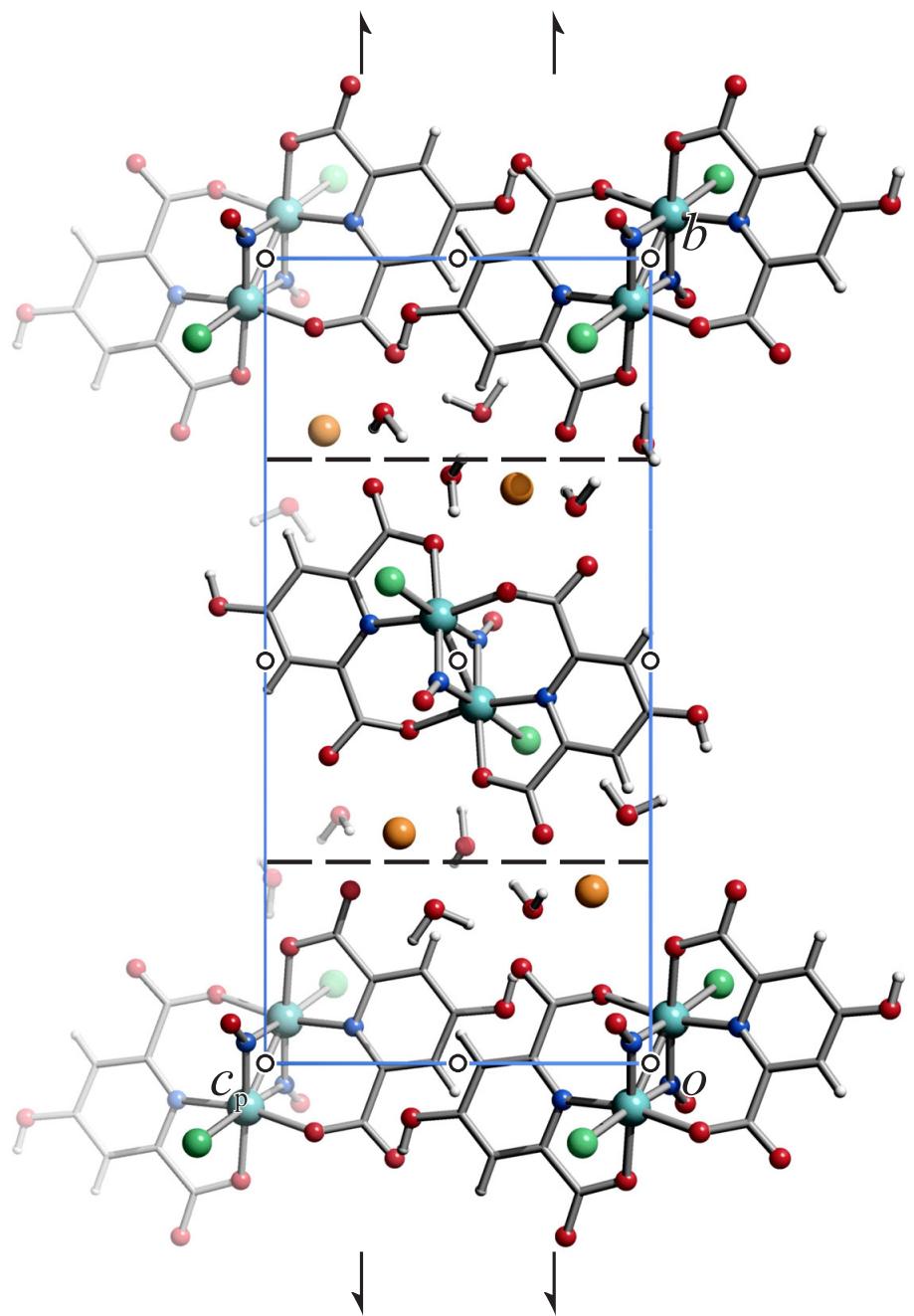


Abbildung 6.33: Die Kristallstruktur von **51** in der Raumgruppe $P2_1/c$ mit Blick entlang $[\bar{1}00]$. Die Symmetriesymbole von $P2_1/c$ sind eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Chlor (grün, groß), Kalium (orange-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

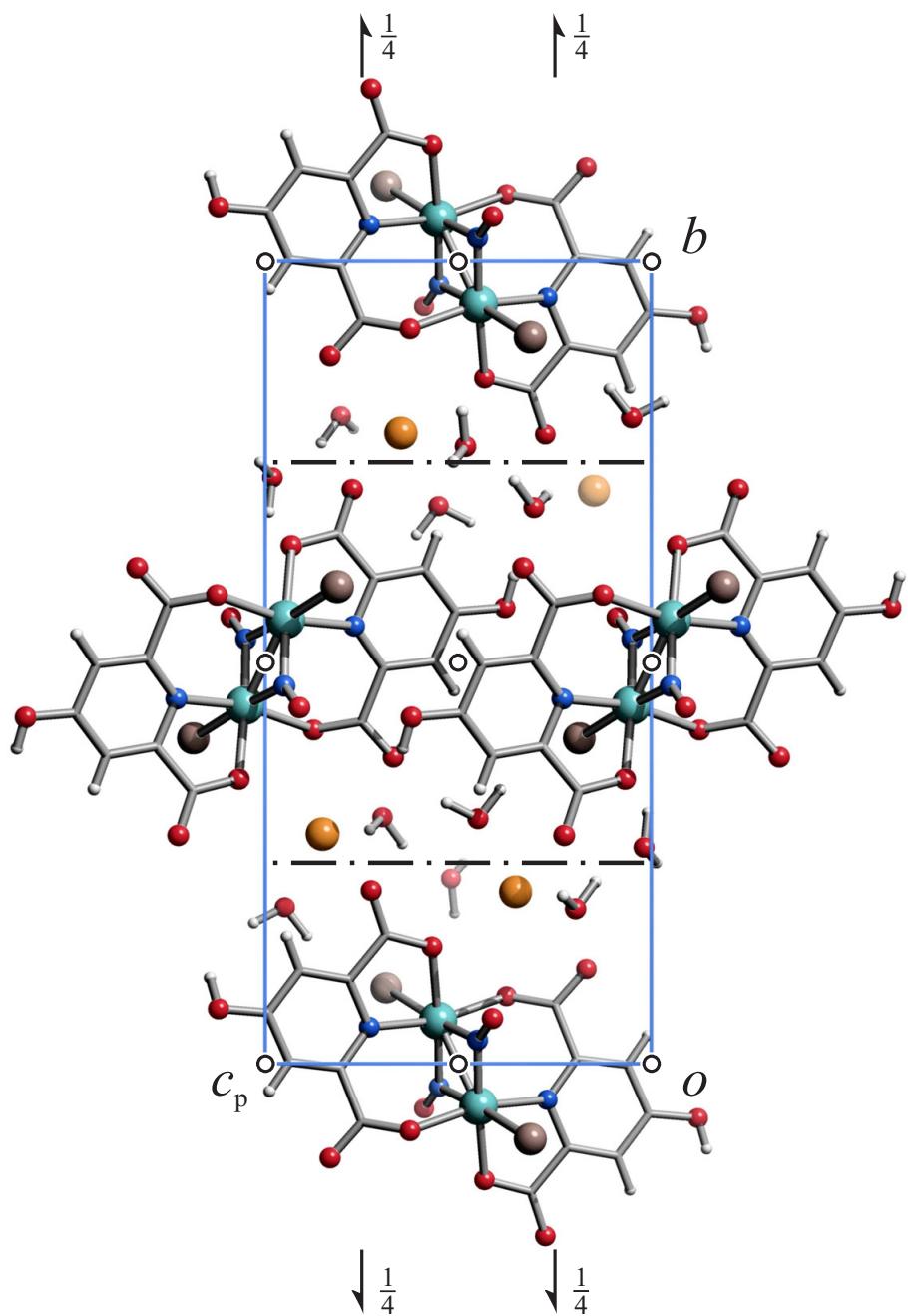


Abbildung 6.34: Die Kristallstruktur von **52** in der Raumgruppe $P2_1/n$ mit Blick entlang $\bar{1}00$. Die Symmetriesymbole von $P2_1/n$ sind eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Brom (rosa-braun, groß), Kalium (orange-braun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

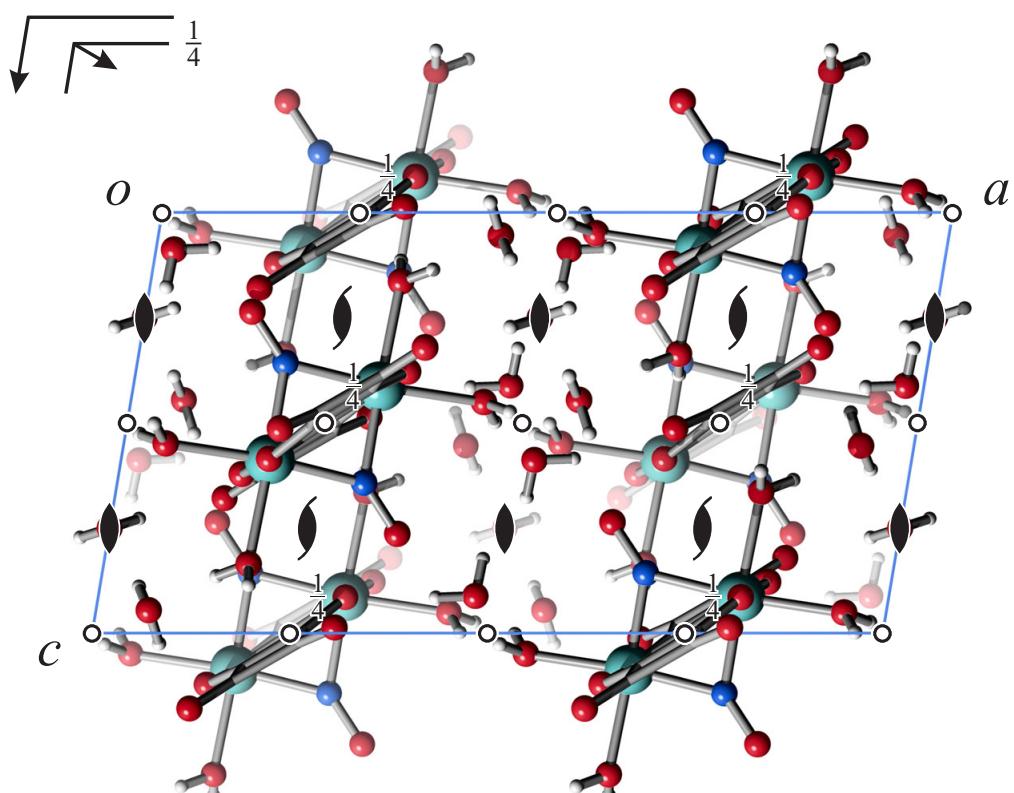


Abbildung 6.35: Die Kristallstruktur von **53** in der Raumgruppe $C2/c$ mit Blick entlang $[0\bar{1}0]$. Die Symmetriesymbole von $C2/c$ sind eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Kohlenstoff (graue Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

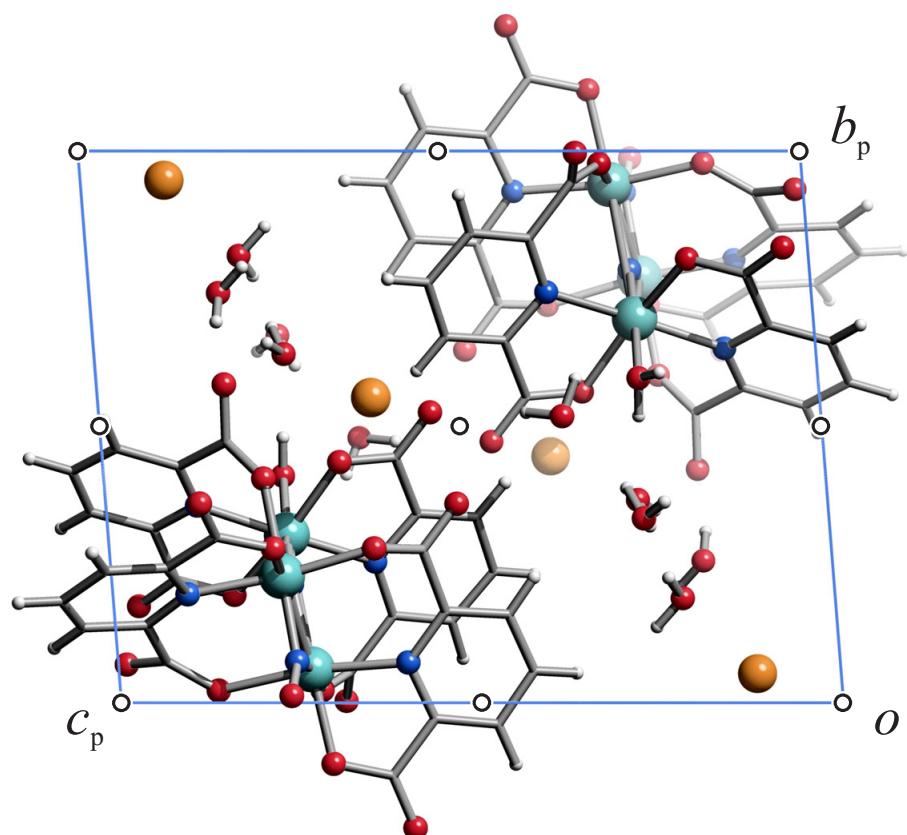


Abbildung 6.36: Die Kristallstruktur von **54** in der Raumgruppe $P\bar{1}$ mit Blick entlang $[\bar{1}00]$. Die Symmetriesymbole von $P\bar{1}$ sind eingezeichnet. Atome (in Kugeldarstellung): Ruthenium (türkisfarben, groß), Kalium (orangebraun, groß), Kohlenstoff (grau, als Gerüstecke), Sauerstoff (rot, mittelgroß), Stickstoff (blau, mittelgroß), Wasserstoff (hellgrau, klein).

6.2 Angaben zu den Strukturbestimmungen

Tabelle 6.1: Angaben zu den Strukturbestimmungen von [Ru(NO)Cl₂(L-his)] (**1**), [Ru(NO)Br₂(L-his)] (**2**) und [Ru(NO)I₂(L-his)] (**3**).

	1	2	3
Summenformel	C ₆ H ₈ Cl ₂ N ₄ O ₃ Ru	C ₆ H ₈ Br ₂ N ₄ O ₃ Ru	C ₆ H ₈ I ₂ N ₄ O ₃ Ru
<i>M</i> _r /g mol ⁻¹	356.13	445.05	539.03
Kristallsystem	orthorhombisch	orthorhombisch	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	<i>P</i> 2 ₁ 2 ₁ 2 ₁
<i>a</i> /Å	8.2018(2)	8.1453(2)	8.1325(2)
<i>b</i> /Å	10.7487(4)	11.0112(2)	11.4640(3)
<i>c</i> /Å	12.9690(3)	13.2144(4)	13.4868(4)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	90	90	90
$\gamma/^\circ$	90	90	90
<i>V</i> /Å ³	1143.33(6)	1185.19(5)	1257.39(6)
<i>Z</i>	4	4	4
ρ_{ber} /g cm ⁻³	2.069	2.494	2.847
μ/mm^{-1}	1.835	8.063	6.156
Kristallgröße/mm	0.15 × 0.14 × 0.13	0.05 × 0.04 × 0.04	0.17 × 0.08 × 0.06
Temperatur/K	200(2)	200(2)	200(2)
Diffaktometer	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK _α	MoK _α	MoK _α
Anode	Drehanode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmleistung/kW	3.025	3.025	3.025
θ -Bereich/°	3.50–27.53	3.47–27.49	3.42–27.50
Reflexe für Metrik	1475	9295	10197
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.578–0.788	0.494–0.724	0.424–0.691
gem. Reflexe	8537	12879	15549
unabh. Reflexe	2596	2692	2866
<i>R</i> _{int}	0.0377	0.0343	0.0420
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0467	0.0417	0.0358
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	2351	2537	2619
<i>x, y</i> (Wichtung)	0.0212, 0.0586	0, 0.3501	0.0184, 0.6193
Verfeinerung	a	b	c
Extinktionsparameter	–	–	0.00272(15)
Flack-Parameter	−0.03(3)	0.017(7)	−0.01(2)
Parameter	146	146	147
restraints	0	0	0
<i>R</i> (<i>F</i> _{obs})	0.0272	0.0239	0.0258
<i>R</i> _w (<i>F</i> ²)	0.0531	0.0450	0.0482
<i>S</i> (goodness of fit)	1.055	1.086	1.078
<i>shift/error</i> _{max}	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å ^{−3}	0.518	0.482	0.760
min. Restdichte/e Å ^{−3}	−0.809	−0.699	−0.654

^a Die Lagen der an Kohlenstoff und Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet und die Temperaturfaktoren auf ein gemeinsames *U*_{iso} (0.032(4) Å²) verfeinert.

^b Die Lagen der an Kohlenstoff und Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet und die Temperaturfaktoren auf ein gemeinsames *U*_{iso} (0.034(4) Å²) verfeinert.

^c Die Lagen der an Kohlenstoff und Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet und die Temperaturfaktoren auf ein gemeinsames *U*_{iso} (0.035(6) Å²) verfeinert.

6 Anhang

Tabelle 6.2: Angaben zu den Strukturbestimmungen von [Ru(NO)Cl₂(rac-dap)] (**4**), [Ru(NO)Br₃(rac-dapH)] · H₂O (**6**) und [Ru(NO)I₂(rac-dap)] (**7**).

	4	6	7
Summenformel	C ₃ H ₇ Cl ₂ N ₃ O ₃ Ru	C ₃ H ₁₀ Br ₃ N ₃ O ₄ Ru	C ₃ H ₇ I ₂ N ₃ O ₃ Ru
M _r /g mol ⁻¹	305.09	492.94	487.99
Kristallsystem	monoklin	triklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P $\bar{1}$	Pna2 ₁
a/Å	6.5310(3)	6.8671(3)	10.4619(4)
b/Å	12.4611(5)	7.0683(3)	13.6174(5)
c/Å	10.2292(4)	12.7281(5)	7.2803(3)
$\alpha/^\circ$	90	85.713(3)	90
$\beta/^\circ$	90.043(3)	81.165(3)	90
$\gamma/^\circ$	90	75.208(2)	90
V/Å ³	832.49(6)	589.83(4)	1037.18(7)
Z	4	2	4
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	2.434	2.776	3.125
μ/mm^{-1}	2.494	11.484	7.441
Kristallgröße/mm	0.055 × 0.045 × 0.01	0.13 × 0.07 × 0.03	0.13 × 0.03 × 0.025
Temperatur/K	200(2)	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK _α	MoK _α	MoK _α
Anode	Drehanode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmleistung/kW	3.025	3.025	3.025
θ -Bereich/°	3.27–27.54	3.24–27.55	3.17–27.48
Reflexe für Metrik	7698	10443	7476
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.726–0.975	0.502–0.709	0.481–0.830
gem. Reflexe	10551	9976	9371
unabh. Reflexe	1904	2667	2322
R_{int}	0.0450	0.0271	0.0413
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0388	0.0298	0.0433
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	1577	2331	2025
x, y (Wichtung)	0.0231, 1.1081	0.0404, 2.3313	0.0255, 0
Verfeinerung	a	b	c
Extinktionsparameter	–	–	–
Flack-Parameter	–	–	0.42(3) ^c
Parameter	110	136	111
restraints	0	3	1
$R(F_{\text{obs}})$	0.0301	0.0352	0.0294
$R_w(F^2)$	0.0623	0.0921	0.0587
S (goodness of fit)	1.062	1.064	1.055
shift/error _{max}	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	0.888	1.388	1.139
min. Restdichte/e Å ⁻³	−0.753	−1.435	−1.072

^a Die Lagen der an Kohlenstoff und Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet und die Temperaturfaktoren auf ein gemeinsames U_{iso} (0.023(4) Å²) verfeinert.

^b Die Lagen der an Kohlenstoff und Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. Die O–H- und H···H-Abstände des Kristallwassermoleküls wurden auf 0.66(1) Å bzw. das 1.57fache dieses Wertes verfeinert. Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames U_{iso} (0.058(7) Å²).

^c Die Lagen der an Kohlenstoff und Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet und die Temperaturfaktoren auf ein gemeinsames U_{iso} (0.021(6) Å²) verfeinert. Der Flack-Parameter weicht mit 0.42(3) deutlich von null ab und zeigt an, dass ein Enantiomerengemisch vorliegt.

6 Anhang

Tabelle 6.3: Angaben zu den Strukturbestimmungen von [Ru(NO)Br₂(L-met)] (**8**), K[Ru(NO)Cl₃(koj)] (**10**) und K[Ru(NO)Br₃(koj)] (**12**).

	8	10	12
Summenformel	C ₅ H ₁₀ Br ₂ N ₂ O ₃ RuS	C ₆ H ₅ Cl ₃ KNO ₅ Ru	C ₆ H ₅ Br ₃ KNO ₅ Ru
M _r /g mol ⁻¹	439.10	417.63	551.01
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	triklin
Raumgruppe	P2 ₁ 2 ₁ 2 ₁	P $\bar{1}$	P $\bar{1}$
a/Å	7.7294(2)	6.7023(2)	6.9336(2)
b/Å	10.9532(2)	9.6661(4)	10.0417(3)
c/Å	14.0157(4)	10.7942(5)	10.7088(4)
$\alpha/^\circ$	90	71.876(2)	71.257(2)
$\beta/^\circ$	90	84.927(3)	85.771(2)
$\gamma/^\circ$	90	73.877(2)	73.162(2)
V/Å ³	1186.59(5)	638.47(5)	675.64(4)
Z	4	2	2
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	2.458	2.172	2.708
μ/mm^{-1}	8.216	2.186	10.344
Kristallgröße/mm	0.20 × 0.14 × 0.05	0.10 × 0.04 × 0.01	0.19 × 0.12 × 0.03
Temperatur/K	200(2)	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmleistung/kW	3.025	3.025	3.025
θ -Bereich/°	3.23–27.49	3.16–27.47	3.25–27.54
Reflexe für Metrik	9574	9218	10492
Absorptionskorrektur	multi-scan	–	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.367–0.663	–	0.326–0.733
gem. Reflexe	14403	5469	12162
unabh. Reflexe	2692	2897	3071
R_{int}	0.0339	0.0311	0.0272
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0352	0.0410	0.0273
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	2506	2465	2807
x, y (Wichtung)	0.0152, 1.6069	0.0257, 0.4998	0.0172, 1.4557
Verfeinerung	a	b	c
Extinktionsparameter	0.0058(4)	–	–
Flack-Parameter	0.018(10)	–	–
Parameter	150	155	155
restraints	0	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0284	0.0288	0.0245
$R_w(F^2)$	0.0618	0.0679	0.0579
S (goodness of fit)	1.073	1.025	1.062
shift/error _{max}	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	0.729	0.841	1.058
min. Restdichte/e Å ⁻³	−0.684	−0.867	−0.891

^a Die Lagen der an Kohlenstoff und Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet und die Temperaturfaktoren auf ein gemeinsames U_{iso} (0.075(8) Å²) verfeinert.

^b Die Lagen der an Kohlenstoff und Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet und die Temperaturfaktoren auf ein gemeinsames U_{iso} (0.039(4) Å²) verfeinert.

^c Die Lagen der an Kohlenstoff und Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet und die Temperaturfaktoren auf ein gemeinsames U_{iso} (0.049(6) Å²) verfeinert.

6 Anhang

Tabelle 6.4: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $\text{Cs}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_3(\text{koj})] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**13**), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{mal})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**14**) und $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_3(\text{emal})] \cdot 2 \text{ MeOH}$ (**16**).

	13	14	16
Summenformel	$\text{C}_6\text{H}_6\text{CsI}_3\text{NO}_{5.50}\text{Ru}$	$\text{C}_6\text{H}_7\text{Cl}_3\text{KNO}_5\text{Ru}$	$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{KNO}_6\text{Ru}$
$M_f/\text{g mol}^{-1}$	794.80	419.65	479.74
Kristallsystem	triklin	triklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	7.8612(2)	7.1833(4)	6.7568(2)
$b/\text{\AA}$	7.9748(2)	7.8359(5)	9.5188(4)
$c/\text{\AA}$	13.6169(4)	12.7020(8)	14.4818(7)
$\alpha/^\circ$	87.5966(15)	92.792(3)	107.444(2)
$\beta/^\circ$	73.3794(17)	96.437(4)	95.268(3)
$\gamma/^\circ$	83.2348(15)	111.740(4)	102.945(3)
$V/\text{\AA}^3$	812.27(4)	656.77(7)	853.25(6)
Z	2	2	2
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	3.250	2.122	1.867
μ/mm^{-1}	8.884	2.125	1.653
Kristallgröße/mm	$0.39 \times 0.16 \times 0.12$	$0.33 \times 0.16 \times 0.08$	$0.23 \times 0.05 \times 0.02$
Temperatur/K	200(2)	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK_α	MoK_α	MoK_α
Anode	Drehanode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmleistung/kW	3.025	3.025	3.025
θ -Bereich/°	3.50–27.51	3.28–27.54	3.15–27.43
Reflexe für Metrik	10988	47007	14917
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	–
Transmissionsfaktoren	0.130–0.344	0.574–0.844	–
gem. Reflexe	16216	13860	7237
unabh. Reflexe	3706	2971	3853
R_{int}	0.0463	0.0365	0.0388
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0323	0.0319	0.0555
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	3403	2505	3099
x, y (Wichtung)	0.0156, 2.1904	0.0334, 0.6173	0.0237, 0.8016
Verfeinerung	a	b	c
Extinktionsparameter	0.0040(2)	–	–
Flack-Parameter	–	–	–
Parameter	158	163	196
restraints	0	3	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0243	0.0311	0.0362
$R_w(F^2)$	0.0586	0.0750	0.0784
S (goodness of fit)	1.058	1.101	1.065
$\text{shift/error}_{\text{max}}$	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/e \AA^{-3}	1.622	0.530	0.646
min. Restdichte/e \AA^{-3}	−0.759	−0.803	−0.696

^a Die Lagen der an Kohlenstoff und Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet und die Temperaturfaktoren auf ein gemeinsames U_{iso} (0.061(8) \AA^2) verfeinert. Die Wasserstoffatome des Kristallwassermoleküls wurden nicht berücksichtigt, das entsprechende Sauerstoffatom wurde isotrop verfeinert.

^b Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. Die O–H- und H···H-Abstände des Kristallwassermoleküls wurden auf 0.89(1) \AA bzw. das 1.57fache dieses Wertes verfeinert. Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames U_{iso} (0.069(5) \AA^2).

^c Die Lagen der an Kohlenstoff und Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet und die Temperaturfaktoren auf ein gemeinsames U_{iso} (0.055(4) \AA^2) verfeinert.

6 Anhang

Tabelle 6.5: Angaben zu den Strukturbestimmungen von K[Ru(NO)Cl₃(trop)] · tropH (**18**), K[Ru(NO)Cl₂(mida)] · 0.5 H₂O (**21**) und K[Ru(NO)Br₂(mida)] · 2 H₂O (**22**).

	18	21	22
Summenformel	C ₁₄ H ₁₁ Cl ₃ KNO ₅ Ru	C ₅ H ₈ Cl ₂ KN ₂ O _{5.50} Ru	C ₅ H ₁₁ Br ₂ KN ₂ O ₇ Ru
M _r /g mol ⁻¹	519.76	395.20	511.15
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	P2 ₁ /c	C2/c	Pbcn
a/Å	12.8550(3)	28.2438(5)	29.7867(5)
b/Å	7.16880(10)	6.43210(10)	7.95080(10)
c/Å	23.4233(4)	13.2528(2)	11.7818(2)
α/°	90	90	90
β/°	120.5750(10)	101.9859(9)	90
γ/°	90	90	90
V/Å ³	1858.45(6)	2355.11(7)	2790.26(8)
Z	4	8	8
ρ _{ber} /g cm ⁻³	1.858	2.229	2.434
μ/mm ⁻¹	1.523	2.149	7.174
Kristallgröße/mm	0.24 × 0.15 × 0.09	0.18 × 0.05 × 0.04	0.05 × 0.04 × 0.03
Temperatur/K	200(2)	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK _α	MoK _α	MoK _α
Anode	Drehanode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmleistung/kW	3.025	3.025	3.025
θ-Bereich/°	3.25–27.67	3.18–31.12	3.17–27.51
Reflexe für Metrik	29675	4031	188801
Absorptionskorrektur	multi-scan	–	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.709–0.872	–	0.464–0.806
gem. Reflexe	31563	7185	58656
unabh. Reflexe	4283	3764	3212
R _{int}	0.0398	0.0226	0.0732
Mittelwert σ(I)/I	0.0265	0.0367	0.0291
Reflexe mit I ≥ 2σ(I)	3614	3151	2653
x, y (Wichtung)	0.0216, 1.3248	0.0336, 0.5305	0.0311, 6.1928
Verfeinerung	a	b	c
Extinktionsparameter	–	–	–
Flack-Parameter	–	–	–
Parameter	228	156	178
restraints	0	1	7
R(F _{obs})	0.0250	0.0266	0.0318
R _w (F ²)	0.0584	0.0672	0.0711
S (goodness of fit)	1.054	1.053	1.049
shift/error _{max}	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	0.512	0.769	0.983
min. Restdichte/e Å ⁻³	−0.458	−0.787	−0.529

^a Die Lagen der an Kohlenstoff und Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet und die Temperaturfaktoren auf ein gemeinsames U_{iso} (0.044(2) Å²) verfeinert.

^b Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. Der O–H-Abstand des Kristallwassermoleküls wurde auf 0.73(1) Å verfeinert. Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames U_{iso} (0.035(2) Å²).

^c Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. Die O–H- und H···H-Abstände der Kristallwassermoleküle wurden auf 0.86(1) Å bzw. das 1.57fache dieses Wertes verfeinert, wobei der H921···O42-Abstand auf 2.04(3) Å fixiert wurde. Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames U_{iso} (0.047(4) Å²).

6 Anhang

Tabelle 6.6: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{mida})] \cdot 1.25 \text{ H}_2\text{O}$ (**23**), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{heida})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**24**) und $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{heida})] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**25**).

	23	24	25
Summenformel	$\text{C}_5\text{H}_{9.50}\text{I}_2\text{KN}_2\text{O}_{6.25}\text{Ru}$	$\text{C}_6\text{H}_{11}\text{Cl}_2\text{KN}_2\text{O}_7\text{Ru}$	$\text{C}_6\text{H}_{10}\text{Br}_2\text{KN}_2\text{O}_{6.50}\text{Ru}$
$M_f/\text{g mol}^{-1}$	591.62	434.24	514.15
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$C2/c$	$C2/c$	$Ccc2$
$a/\text{\AA}$	29.6906(6)	12.5420(2)	13.8646(3)
$b/\text{\AA}$	13.8261(3)	9.07830(10)	26.3699(6)
$c/\text{\AA}$	13.8354(2)	23.9648(4)	7.8097(2)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	98.1188(13)	94.6689(10)	90
$\gamma/^\circ$	90	90	90
$V/\text{\AA}^3$	5622.58(18)	2719.58(7)	2855.29(12)
Z	16	8	8
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	2.796	2.121	2.392
μ/mm^{-1}	5.821	1.879	7.009
Kristallgröße/mm	$0.27 \times 0.035 \times 0.03$	$0.14 \times 0.11 \times 0.10$	$0.17 \times 0.14 \times 0.11$
Temperatur/K	200(2)	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK_α	MoK_α	MoK_α
Anode	Drehanode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmleistung/kW	3.025	3.025	3.025
θ -Bereich/°	3.26–27.51	3.41–27.48	3.32–27.49
Reflexe für Metrik	27116	15122	13964
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.586–0.840	0.597–0.829	0.267–0.463
gem. Reflexe	48205	15130	16702
unabh. Reflexe	6422	3098	3255
R_{int}	0.0596	0.0270	0.0368
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0390	0.0255	0.0300
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	4821	2883	3044
x, y (Wichtung)	0.0149, 25.2582	0.0051, 5.7384	0.0185, 1.6800
Verfeinerung	a	b	c
Extinktionsparameter	–	–	–
Flack-Parameter	–	–	0.543(5) ^c
Parameter	317	181	175
restraints	0	3	3
$R(F_{\text{obs}})$	0.0289	0.0201	0.0220
$R_w(F^2)$	0.0611	0.0447	0.0453
S (goodness of fit)	1.038	1.050	1.069
$\text{shift/error}_{\text{max}}$	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/e \AA^{-3}	0.704	0.319	0.355
min. Restdichte/e \AA^{-3}	−0.873	−0.530	−0.628

^a Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet und die Temperaturfaktoren auf ein gemeinsames U_{iso} (0.034(3) \AA^2) verfeinert. Die Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle wurden nicht berücksichtigt.

^b Die Lagen der an Kohlenstoff und Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. Die O–H- und H···H-Abstände des Kristallwassermoleküls wurden auf 0.75(1) \AA bzw. das 1.57fache dieses Wertes verfeinert. Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames U_{iso} (0.0322(19) \AA^2).

^c Die Lagen der an Kohlenstoff und Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. Die O–H- und H···H-Abstände des Kristallwassermoleküls wurden auf 0.80(1) \AA bzw. das 1.57fache dieses Wertes verfeinert. Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames U_{iso} (0.033(3) \AA^2). Der Flack-Parameter weicht mit 0.543(5) deutlich von null ab und zeigt an, dass ein Enantiomerengemisch vorliegt.

6 Anhang

Tabelle 6.7: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{bzida})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**27**), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{bzida})] \cdot 0.5 \text{ H}_2\text{O}$ (**28**) und $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{tda})] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**30**).

	27	28	30
Summenformel	$\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{Cl}_2\text{KN}_2\text{O}_6\text{Ru}$	$\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Br}_2\text{KN}_2\text{O}_{5.50}\text{Ru}$	$\text{C}_4\text{H}_6\text{Cl}_2\text{KNO}_6\text{RuS}$
$M_f/\text{g mol}^{-1}$	480.30	560.22	407.23
Kristallsystem	monoklin	monoklin	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_1/c$	$C2/c$	$Pca2_1$
$a/\text{\AA}$	17.1221(5)	31.5277(11)	13.2788(2)
$b/\text{\AA}$	7.1263(3)	10.3574(4)	7.11970(10)
$c/\text{\AA}$	13.5033(5)	12.3660(3)	24.9008(5)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	98.192(2)	107.865(2)	90
$\gamma/^\circ$	90	90	90
$V/\text{\AA}^3$	1630.82(10)	3843.3(2)	2354.15(7)
Z	4	8	8
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1.956	1.936	2.298
μ/mm^{-1}	1.573	5.213	2.325
Kristallgröße/mm	$0.240 \times 0.175 \times 0.075$	$0.10 \times 0.08 \times 0.06$	$0.09 \times 0.04 \times 0.02$
Temperatur/K	200(2)	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK_α	MoK_α	MoK_α
Anode	Drehanode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmleistung/kW	3.025	3.025	3.025
θ -Bereich/°	3.24–27.51	3.31–27.55	3.18–27.49
Reflexe für Metrik	50823	36360	23628
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.621–0.889	0.486–0.731	0.660–0.955
gem. Reflexe	26478	28954	24872
unabh. Reflexe	3735	4407	5300
R_{int}	0.0579	0.0401	0.0392
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0393	0.0311	0.0383
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	2977	3449	4702
x, y (Wichtung)	0.0485, 7.1254	0.0934, 23.7176	0.0214, 0.3394
Verfeinerung	a	b	c
Extinktionsparameter	–	–	–
Flack-Parameter	–	–	–0.02(2)
Parameter	215	205	303
restraints	3	0	7
$R(F_{\text{obs}})$	0.0509	0.0497	0.0249
$R_w(F^2)$	0.1276	0.1637	0.0506
S (goodness of fit)	1.127	1.047	1.023
$\text{shift/error}_{\text{max}}$	0.001	0.002	0.001
max. Restdichte/e \AA^{-3}	2.683	2.479	0.463
min. Restdichte/e \AA^{-3}	–0.937	–0.612	–0.533

^a Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. Die O–H- und H···H-Abstände des Kristallwassermoleküls wurden auf 0.83(1) bzw. 1.31(1) Å fixiert. Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames U_{iso} (0.062(6) Å²)

^b Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet und die Temperaturfaktoren auf ein gemeinsames U_{iso} (0.058(6) Å²) verfeinert. Das Wasserstoffatom des Kristallwassermoleküls wurde nicht berücksichtigt.

^c Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. Die O–H- und H···H-Abstände der Kristallwassermoleküle wurden auf 0.72(1) Å bzw. das 1.57fache dieses Wertes verfeinert. Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames U_{iso} (0.047(3) Å²).

6 Anhang

Tabelle 6.8: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{Br}_2(\text{tda})] \cdot 2 \text{ H}_2\text{O}$ (**31**), $\text{K}[\text{Ru}(\text{NO})\text{I}_2(\text{tda})] \cdot 1.25 \text{ H}_2\text{O}$ (**32**) und $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{tpm})]\text{BF}_4 \cdot \text{Aceton}$ (**34**).

	31	32	34
Summenformel	$\text{C}_4\text{H}_8\text{Br}_2\text{KNO}_7\text{RuS}$	$\text{C}_4\text{H}_{6.50}\text{I}_2\text{KNO}_{6.25}\text{RuS}$	$\text{C}_{13}\text{H}_{16}\text{BCl}_2\text{F}_4\text{N}_7\text{O}_2\text{Ru}$
$M_r/\text{g mol}^{-1}$	514.16	594.63	561.11
Kristallsystem	orthorhombisch	triklin	triklin
Raumgruppe	$Pbca$	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	7.36680(10)	13.4971(2)	8.4074(3)
$b/\text{\AA}$	14.0628(2)	13.8068(4)	9.5010(3)
$c/\text{\AA}$	25.9622(4)	16.1768(4)	12.8658(5)
$\alpha/^\circ$	90	112.4159(11)	95.5262(11)
$\beta/^\circ$	90	102.1300(16)	92.0884(11)
$\gamma/^\circ$	90	90.0208(14)	96.6016(11)
$V/\text{\AA}^3$	2689.63(7)	2713.75(12)	1014.97(6)
Z	8	8	2
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	2.540	2.911	1.836
μ/mm^{-1}	7.591	6.177	1.098
Kristallgröße/mm	$0.21 \times 0.05 \times 0.02$	$0.10 \times 0.08 \times 0.04$	$0.12 \times 0.05 \times 0.03$
Temperatur/K	200(2)	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK_α	MoK_α	MoK_α
Anode	Drehanode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmleistung/kW	3.025	3.025	2.250
θ -Bereich/°	3.14–27.48	3.18–27.54	3.41–27.47
Reflexe für Metrik	28818	26788	10565
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.555–0.859	0.462–0.781	0.791–0.968
gem. Reflexe	29327	49570	15148
unabh. Reflexe	3085	12369	4580
R_{int}	0.0406	0.0398	0.0387
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0264	0.0455	0.0471
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	2694	7553	3780
x, y (Wichtung)	0.0198, 2.7933	0.0299, 11.2971	0.0267, 1.4831
Verfeinerung	a	b	c
Extinktionsparameter	0.00053(8)	—	—
Flack-Parameter	—	—	—
Parameter	169	587	274
restraints	6	0	0
$R(F_{\text{obs}})$	0.0222	0.0397	0.0370
$R_w(F^2)$	0.0499	0.0968	0.0825
S (goodness of fit)	1.065	1.028	1.037
$\text{shift/error}_{\text{max}}$	0.002	0.002	0.001
max. Restdichte/e \AA^{-3}	0.545	1.727	0.791
min. Restdichte/e \AA^{-3}	−0.564	−2.345	−0.705

^a Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. Die O–H- und H···H-Abstände der Kristallwassermoleküle wurden auf 0.78(1) Å bzw. das 1.57fache dieses Wertes verfeinert. Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames U_{iso} (0.052(4) Å²)

^b Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet und die Temperaturfaktoren auf ein gemeinsames U_{iso} (0.043(5) Å²) verfeinert. Die Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle wurden nicht berücksichtigt.

^c Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet und die Temperaturfaktoren auf ein gemeinsames U_{iso} (0.060(3) Å²) verfeinert.

6 Anhang

Tabelle 6.9: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{bpma})]\text{Cl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**36**), $[\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_2(\text{ttcn})][\text{Ru}(\text{NO})\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})]_{0.5}\text{Cl}_{0.5}$ (**38**) und $\{[\text{Ru}(\text{NO})(\text{H}_2\text{O})]_2(\mu\text{-pzdc})_2\} \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$ (**42**).

	36	38	42
Summenformel	$\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{Cl}_3\text{N}_4\text{O}_2\text{Ru}$	$\text{C}_{12}\text{H}_{26}\text{Cl}_9\text{N}_3\text{O}_4\text{Ru}_3\text{S}_6$	$\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_6\text{O}_{16}\text{Ru}_2$
$M_f/\text{g mol}^{-1}$	454.70	1090.98	676.41
Kristallsystem	triklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$C2/c$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	6.9999(2)	24.9553(6)	7.8919(3)
$b/\text{\AA}$	8.6905(3)	8.9598(3)	8.2076(2)
$c/\text{\AA}$	21.2760(7)	30.1279(8)	9.6122(3)
$\alpha/^\circ$	78.3730(15)	90	66.611(2)
$\beta/^\circ$	84.7043(17)	101.1075(15)	70.8559(18)
$\gamma/^\circ$	83.1068(19)	90	62.5874(18)
$V/\text{\AA}^3$	1255.46(7)	6610.2(3)	499.17(3)
Z	3	8	1
$\rho_{\text{ber}}/\text{g cm}^{-3}$	1.804	2.192	2.250
μ/mm^{-1}	1.425	2.488	1.611
Kristallgröße/mm	$0.17 \times 0.05 \times 0.02$	$0.12 \times 0.08 \times 0.08$	$0.15 \times 0.10 \times 0.09$
Temperatur/K	200(2)	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK_α	MoK_α	MoK_α
Anode	Drehanode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmleistung/kW	3.025	3.025	3.025
θ -Bereich/°	3.38–27.50	3.29–27.50	3.17–27.49
Reflexe für Metrik	25254	27051	6231
Absorptionskorrektur	–	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktoren	–	0.570–0.820	0.625–0.865
gem. Reflexe	10304	27122	8486
unabh. Reflexe	10304	7491	2257
R_{int}	0.0470	0.0799	0.0233
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0580	0.1036	0.0257
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	9007	4154	2135
x, y (Wichtung)	0.0260, 1.6338	0.0556, 0	0.0147, 1.0518
Verfeinerung	a	b	c
Extinktionsparameter	–	–	–
Flack-Parameter	–0.04(3)	–	–
Parameter	596	342	174
restraints	3	15	9
$R(F_{\text{obs}})$	0.0397	0.0535	0.0233
$R_w(F^2)$	0.0823	0.1357	0.0551
S (goodness of fit)	1.024	1.040	1.094
$shift/error_{\text{max}}$	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/e \AA^{-3}	0.848	1.854	0.687
min. Restdichte/e \AA^{-3}	–0.743	–1.202	–0.731

^a Die Lagen der an Kohlenstoff und Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet und die Temperaturfaktoren auf ein gemeinsames U_{iso} (0.042(3) \AA^2) verfeinert. Die Wasserstoffatome der Kristallwassermoleküle wurden nicht berücksichtigt.

^b Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. Die O–H- und H···H-Abstände des koordinierten Wassermoleküls wurden auf 0.86(1) \AA bzw. das 1.57fache dieses Wertes verfeinert. Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames U_{iso} (0.084(6) \AA^2).

^c Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. Die O–H- und H···H-Abstände der Kristallwassermoleküle und koordinierten Wassermoleküle wurden auf 0.83(1) \AA bzw. das 1.57fache dieses Wertes verfeinert. Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames U_{iso} (0.046(4) \AA^2).

6 Anhang

Tabelle 6.10: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $K_2[\{RuCl(ida)\}_2(\mu\text{-NO})_2] \cdot 2 H_2O$ (**43**), $K_2[\{RuCl(tda)\}_2(\mu\text{-NO})_2] \cdot H_2O$ (**45**) und $[\{Ru(H_2O)(tda)\}_2(\mu\text{-NO})_2] \cdot 2 H_2O$ (**47**).

	43	45	47
Summenformel	$C_8H_{14}Cl_2K_2N_4O_{12}Ru_2$	$C_8H_{10}Cl_2K_2N_2O_{11}Ru_2S_2$	$C_8H_{16}N_2O_{14}Ru_2S_2$
$M_r/g\ mol^{-1}$	709.47	725.54	630.49
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$	$C2/c$	$P2_1/n$
$a/\text{\AA}$	11.6941(4)	21.6236(9)	7.4273(2)
$b/\text{\AA}$	6.7684(3)	6.6521(3)	8.9196(3)
$c/\text{\AA}$	13.0515(6)	13.2687(5)	13.7351(5)
$\alpha/^\circ$	90	90	90
$\beta/^\circ$	102.1694(14)	93.342(2)	94.6886(15)
$\gamma/^\circ$	90	90	90
$V/\text{\AA}^3$	1009.82(7)	1905.36(14)	906.89(5)
Z	2	4	2
$\rho_{ber}/g\ cm^{-3}$	2.333	2.529	2.309
μ/mm^{-1}	2.239	2.581	1.972
KristallgröÙe/mm	$0.14 \times 0.04 \times 0.03$	$0.11 \times 0.03 \times 0.02$	$0.18 \times 0.05 \times 0.03$
Temperatur/K	200(2)	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmleistung/kW	3.025	3.025	3.025
θ -Bereich/°	3.19–27.39	3.20–30.13	3.23–27.48
Reflexe für Metrik	2437	2901	8431
Absorptionskorrektur	–	–	–
Transmissionsfaktoren	–	–	–
gem. Reflexe	4333	5148	3897
unabh. Reflexe	2290	2774	2063
R_{int}	0.0728	0.0352	0.0275
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0885	0.0515	0.0444
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	1521	2101	1530
x, y (Wichtung)	0.0219, 0	0.0567, 11.2257	0.0329, 0
Verfeinerung	a	b	c
Extinktionsparameter	–	–	–
Flack-Parameter	–	–	–
Parameter	144	137	141
restraints	3	2	6
$R(F_{obs})$	0.0356	0.0444	0.0282
$R_w(F^2)$	0.0717	0.1191	0.0717
S (goodness of fit)	0.940	1.037	1.042
$shift/error_{max}$	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å $^{-3}$	0.705	1.259	0.848
min. Restdichte/e Å $^{-3}$	−0.906	−1.398	−0.726

^a Die Lagen der an Kohlenstoff und Stickstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. Die O–H- und H···H-Abstände der Kristallwassermoleküle wurden auf 0.74(1) Å bzw. das 1.57fache dieses Wertes verfeinert. Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames U_{iso} (0.032(5) Å 2).

^b Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. Die O–H- und H···H-Abstände des Kristallwassermoleküls wurden auf 0.77(1) Å bzw. das 1.57fache dieses Wertes verfeinert. Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames U_{iso} (0.044(8) Å 2).

^c Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. Die O–H- und H···H-Abstände der Kristallwassermoleküle und koordinierten Wassermoleküle wurden auf 0.73(1) Å bzw. das 1.57fache dieses Wertes verfeinert. Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames U_{iso} (0.041(4) Å 2).

6 Anhang

Tabelle 6.11: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $K_2[\{RuCl\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 4 DMF$ (**48**), $[\{Ru(H_2O)\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-pydc})_2] \cdot 5 H_2O$ (**50**) und $K_2[\{RuCl\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-chelH})_2] \cdot 6 H_2O$ (**51**).

	48	50	51
Summenformel	$C_{26}H_{34}Cl_2K_2N_8O_{14}Ru_2$	$C_{14}H_{20}N_4O_{17}Ru_2$	$C_{14}H_{18}Cl_2K_2N_4O_{18}Ru_2$
$M_r/g mol^{-1}$	1033.85	718.48	881.56
Kristallsystem	triklin	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	9.7766(3)	7.4858(2)	6.2601(3)
$b/\text{\AA}$	10.4957(4)	10.8672(3)	20.8447(5)
$c/\text{\AA}$	10.6643(4)	15.0907(4)	11.7762(5)
$\alpha/^\circ$	66.0197(16)	72.8201(16)	90
$\beta/^\circ$	83.451(2)	85.8203(17)	122.0608(14)
$\gamma/^\circ$	78.450(2)	72.8557(17)	90
$V/\text{\AA}^3$	978.94(6)	1120.60(5)	1302.31(9)
Z	1	2	2
$\rho_{ber}/g cm^{-3}$	1.754	2.129	2.248
μ/mm^{-1}	1.192	1.443	1.777
KristallgröÙe/mm	$0.10 \times 0.05 \times 0.04$	$0.17 \times 0.09 \times 0.03$	$0.04 \times 0.03 \times 0.01$
Temperatur/K	200(2)	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK_α	MoK_α	MoK_α
Anode	Drehanode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmleistung/kW	3.025	3.025	3.025
θ -Bereich/°	3.28–27.53	3.16–27.52	3.40–27.50
Reflexe für Metrik	26063	15531	15399
Absorptionskorrektur	–	multi-scan	–
Transmissionsfaktoren	–	0.667–0.958	–
gem. Reflexe	8385	20408	5777
unabh. Reflexe	4460	5125	2977
R_{int}	0.0172	0.0294	0.0428
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0273	0.0314	0.0595
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	4071	4367	2314
x, y (Wichtung)	0.0478, 1.5875	0.0210, 1.5975	0.0395, 4.7875
Verfeinerung	a	b	c
Extinktionsparameter	–	–	–
Flack-Parameter	–	–	–
Parameter	248	378	211
restraints	0	22	8
$R(F_{obs})$	0.0334	0.0264	0.0441
$R_w(F^2)$	0.0918	0.0611	0.1053
S (goodness of fit)	1.077	1.044	1.053
$shift/error_{max}$	0.001	0.001	0.001
max. Restdichte/e Å ⁻³	1.560	0.966	1.286
min. Restdichte/e Å ⁻³	–1.099	–0.671	–1.092

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

^b Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. Die O–H- und H···H-Abstände der Kristallwassermoleküle und koordinierten Wassermoleküle wurden auf 0.79(1) Å bzw. das 1.57fache dieses Wertes verfeinert, wobei der H951···O82-Abstand auf 1.86(5) Å fixiert wurde. Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames U_{iso} (0.048(2) Å²).

^c Die Lagen der an Kohlenstoff und Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. Die O–H- und H···H-Abstände der Kristallwassermoleküle wurden auf 0.95(1) Å bzw. das 1.57fache dieses Wertes verfeinert, wobei die H931···O92- und H932···O12-Abstände auf 1.84(3) bzw. 1.93(3) Å fixiert wurden. Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames U_{iso} (0.033(6) Å²).

6 Anhang

Tabelle 6.12: Angaben zu den Strukturbestimmungen von $K_2[\{RuBr\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-chelH})_2] \cdot 6 H_2O$ (**52**), $\{Ru(H_2O)_2\}_2(\mu\text{-NO})_2(\mu\text{-sq})_2 \cdot 5 H_2O$ (**53**) und $K_2[Ru_3(H_2O)(\mu_3\text{-N})(\mu\text{-NO})(\mu\text{-pydc})_4] \cdot 5 H_2O$ (**54**).

	52	53	54
Summenformel	$C_{14}H_{18}Br_2K_2N_4O_{18}Ru_2$	$C_8H_{18}N_2O_{19}Ru_2$	$C_{28}H_{24}K_2N_6O_{23}Ru_3$
$M_r/g mol^{-1}$	970.48	648.38	1193.94
Kristallsystem	monoklin	monoklin	triklin
Raumgruppe	$P2_1/n$	$C2/c$	$P\bar{1}$
$a/\text{\AA}$	6.37530(10)	15.4056(5)	10.2255(2)
$b/\text{\AA}$	20.8252(5)	15.9976(6)	11.7904(3)
$c/\text{\AA}$	10.0264(2)	8.3057(3)	15.4174(4)
$\alpha/^\circ$	90	90	85.3464(12)
$\beta/^\circ$	90.6516(14)	99.471(2)	85.4476(14)
$\gamma/^\circ$	90	90	88.1918(16)
$V/\text{\AA}^3$	1331.09(5)	2019.06(12)	1846.20(8)
Z	2	4	2
$\rho_{ber}/g cm^{-3}$	2.421	2.133	2.148
μ/mm^{-1}	4.540	1.593	1.541
Kristallgröße/mm	$0.06 \times 0.05 \times 0.03$	$0.115 \times 0.115 \times 0.02$	$0.13 \times 0.08 \times 0.02$
Temperatur/K	200(2)	200(2)	200(2)
Diffraktometer	KappaCCD	KappaCCD	KappaCCD
Strahlung	MoK α	MoK α	MoK α
Anode	Drehanode	Drehanode	Drehanode
Aufnahmleistung/kW	3.025	3.025	3.025
θ -Bereich/°	3.57–27.49	3.27–27.53	3.20–27.56
Reflexe für Metrik	29390	18948	24183
Absorptionskorrektur	multi-scan	multi-scan	multi-scan
Transmissionsfaktoren	0.648–0.873	0.740–0.969	0.785–0.970
gem. Reflexe	16168	15796	33788
unabh. Reflexe	3035	2304	8437
R_{int}	0.0326	0.0373	0.0360
Mittelwert $\sigma(I)/I$	0.0266	0.0269	0.0384
Reflexe mit $I \geq 2\sigma(I)$	2830	2007	7086
x, y (Wichtung)	0.0445, 7.5835	0.0310, 6.8158	0.0240, 3.4770
Verfeinerung	a	b	c
Extinktionsparameter	—	—	—
Flack-Parameter	—	—	—
Parameter	211	171	597
restraints	11	17	18
$R(F_{obs})$	0.0359	0.0289	0.0308
$R_w(F^2)$	0.0981	0.0706	0.0718
S (goodness of fit)	1.067	1.101	1.053
$shift/error_{max}$	0.001	0.002	0.002
max. Restdichte/e Å ⁻³	1.213	1.049	1.443
min. Restdichte/e Å ⁻³	−1.346	−0.858	−0.941

^a Die Lagen der an Kohlenstoff und Sauerstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. Die O–H- und H···H-Abstände der Kristallwassermoleküle wurden auf 0.92(1) Å bzw. das 1.57fache dieses Wertes verfeinert, wobei die H911···O12- und H912···O93-Abstände auf 1.99(5) bzw. 1.93(5) Å fixiert wurden. Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames U_{iso} (0.033(5) Å²).

^b Die O–H- und H···H-Abstände des Kristallwassermoleküls mit dem Sauerstoffatom O93 wurden auf 0.93(1) Å bzw. das 1.57fache dieses Wertes verfeinert, wobei die H931···O5- und H932···O1-Abstände auf 1.92(4) bzw. 2.23(4) Å fixiert wurden. Die O–H- und H···H-Abstände der übrigen Kristallwassermoleküle wurden auf 0.77(1) Å bzw. das 1.57fache dieses Wertes verfeinert. Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames U_{iso} (0.074(6) Å²).

^c Die Lagen der an Kohlenstoff gebundenen Wasserstoffatome wurden berechnet. Die O–H- und H···H-Abstände der Kristallwassermoleküle und des koordinierten Wassermoleküls wurden auf 0.82(1) Å bzw. das 1.57fache dieses Wertes verfeinert. Die Verfeinerung aller Wasserstoffatome erfolgte auf ein gemeinsames U_{iso} (0.044(3) Å²).

7 Literaturverzeichnis

- [1] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441–451.
- [2] A. L. Allred, E. G. Rochow, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1958**, *5*, 264–268.
- [3] J. A. McCleverty, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 403–418.
- [4] L. J. Ignarro, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1882–1892.
- [5] D. E. Koshland, *Science* **1992**, *258*, 1861.
- [6] J. S. Stamler, D. J. Singel, J. Loscalzo, *Science* **1992**, *258*, 1898–1902.
- [7] E. Culotta, D. E. Koshland, *Science* **1992**, *258*, 1862–1865.
- [8] L. J. Ignarro, *Hypertension* **1990**, *16*, 477–483.
- [9] A. Calver, J. Collier, P. Vallance, *Exp. Physiol.* **1993**, *78*, 303–326.
- [10] S. H. Snyder, D. S. Bredt, *Sci. Am.* **1992**, *266*, 68–77.
- [11] F. Murad, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1856–1868.
- [12] R. F. Furchtgott, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 1870–1880.
- [13] C. Janiak, T. M. Klapötke, H.-J. Meyer, *Moderne Anorganische Chemie*, 2. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2003**.
- [14] G. J. Southan, C. Szabó, *Biochem. Pharmacol.* **1996**, *51*, 383–394.
- [15] K. Shibuki, D. Okada, *Nature* **1991**, *349*, 326–328.
- [16] K. Karidi, A. Garoufis, A. Tsipis, N. Hadjiliadis, H. den Dulk, J. Reedijk, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2005**, 1176–1187.
- [17] J. M. Slocik, R. E. Shepherd, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *311*, 80–94.
- [18] S. P. Fricker, E. Slade, N. A. Powell, O. J. Vaughan, G. R. Henderson, B. A. Murrer, I. L. Megson, S. K. Bisland, F. W. Flitney, *Br. J. Pharmacol.* **1997**, *122*, 1441–1449.
- [19] N. A. Davies, M. T. Wilson, E. Slade, S. P. Fricker, B. A. Murrer, N. A. Powell, G. R. Henderson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1997**, 47–48.
- [20] J. H. Enemark, R. D. Feltham, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, *13*, 339–406.

- [21] G. Stochel, A. Wanat, E. Kuliś, Z. Stasicka, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 203–220.
- [22] P. C. Ford, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 190–200.
- [23] P. C. Ford, S. Wecksler, *Coord. Chem. Rev.* **2005**, *249*, 1382–1395.
- [24] P. C. Ford, J. Bourassa, K. Miranda, B. Lee, I. Lorkovic, S. Boggs, S. Kudo, L. Laverman, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *171*, 185–202.
- [25] A. K. Patra, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7363–7365.
- [26] M. J. Rose, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 5342–5343.
- [27] G. M. Halpenny, M. M. Olmstead, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6601–6606.
- [28] O. Nováková, J. Kašpáriková, O. Vrána, P. M. van Vliet, J. Reedijk, V. Brabec, *Biochemistry* **1995**, *34*, 12369–12378.
- [29] W. Peti, T. Pieper, M. Sommer, B. K. Keppler, G. Giester, *Eur. J. Inorg. Chem.* **1999**, *1999*, 1551–1555.
- [30] B. K. Keppler, W. Rupp, U. M. Juhl, H. Endres, R. Niebl, W. Balzer, *Inorg. Chem.* **1987**, *26*, 4366–4370.
- [31] B. K. Keppler, W. Rupp, *J. Cancer Res. Clin. Oncol.* **1986**, *111*, 166–168.
- [32] F. Kratz, B. K. Keppler, M. Hartmann, L. Messori, M. R. Berger, *Met.-Based Drugs* **1996**, *3*, 15–23.
- [33] E. Alessio, G. Balducci, A. Lutman, G. M. M. Calligaris, W. M. Attia, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *203*, 205–217.
- [34] F. G. Vilchez, R. Vilaplana, G. Blasco, L. Messori, *J. Inorg. Biochem.* **1998**, *71*, 45–51.
- [35] R. A. Vilaplana, F. González-Vilchez, E. Gutierrez-Puebla, C. Ruiz-Valero, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *224*, 15–18.
- [36] M. J. Clarke, F. Zhu, D. R. Frasca, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2511–2534.
- [37] J. M. Slocik, M. S. Ward, K. V. Somayajula, R. E. Shepherd, *Transition Met. Chem.* **2001**, *26*, 351–364.
- [38] U. Hauser, V. Oestreich, H. D. Rohrweck, *Z. Phys. A* **1977**, *280*, 17–25.
- [39] H. Zöllner, T. Woike, W. Krasser, S. Haussühl, *Z. Kristallogr.* **1989**, *188*, 139–153.
- [40] H. Zöllner, W. Krasser, T. Woike, S. Haussühl, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *161*, 497–501.
- [41] M. D. Carducci, M. R. Pressprich, P. Coppens, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 2669–2678.

- [42] T. Woike, W. Kirchner, H. Kim, S. Haussühl, V. Rusanov, V. Angelov, S. Ormandjiev, T. Bonchev, A. N. F. Schroeder, *Hyperfine Interact.* **1993**, *77*, 265–275.
- [43] C. Terrire, O. R. Nascimento, I. J. Moraes, E. E. Castellano, O. E. Piro, J. A. Güida, P. J. Aymonino, *Solid State Commun.* **1990**, *73*, 481–486.
- [44] P. Coppens, D. V. Fomitchev, M. D. Carducci, K. Culp, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 865–872.
- [45] A. Zangl, P. Klüfers, D. Schaniel, T. Woike, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2009**, 1034–1045.
- [46] D. Schaniel, B. Cormary, I. Malfant, L. Valade, T. Woike, B. Delley, K. W. Krämer, H.-U. Güdel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3717–3724.
- [47] D. Schaniel, T. Woike, B. Delley, C. Boskovic, D. Biner, K. W. Krämer, H.-U. Güdel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 1164–1170.
- [48] D. Schaniel, T. Woike, C. Boskovic, H.-U. Güdel, *Chem. Phys. Lett.* **2004**, *390*, 347–351.
- [49] S. Ferlay, H. W. Schmalle, G. Francese, H. Stoeckli-Evans, M. Imlau, D. Schaniel, T. Woike, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3500–3506.
- [50] Y. Morioka, A. Ishikawa, H. Tomizawa, E. Miki, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 781–786.
- [51] C. Kim, I. Novozhilova, M. S. Goodman, K. A. Bagley, P. Coppens, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 5791–5795.
- [52] K. Ookubo, Y. Morioka, H. Tomizawa, E. Miki, *J. Mol. Struct.* **1996**, *379*, 241–247.
- [53] T. Woike, H. Zöllner, W. Krasser, S. Haussühl, *Solid State Commun.* **1990**, *73*, 149–152.
- [54] J. A. Güida, O. E. Piro, P. J. Aymonino, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4113–4116.
- [55] O. Crichton, A. J. Rest, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1977**, 986–993.
- [56] D. V. Fomitchev, T. R. Furlani, P. Coppens, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 1519–1526.
- [57] O. Crichton, A. J. Rest, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 202–207.
- [58] O. Crichton, A. J. Rest, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 208–215.
- [59] M. Imlau, S. Haussühl, T. Woike, R. Schieder, V. Angelov, R. A. Rupp, K. Schwarz, *Appl. Phys. B* **1999**, *68*, 877–885.
- [60] F. Bottomley, P. S. White, M. Mukaida, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1982**, *38*, 2674–2676.
- [61] J. L. Hubbard, A. Morneau, R. M. Burns, C. R. Zoch, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 9176–9180.
- [62] M. Pearsal, M. Gembicky, P. Dominiak, A. Larsen, P. Coppens, *Acta Crystallogr., Sect. E* **2007**, *63*, m2596.

- [63] H. Nagao, N. Nagao, Y. Yukawa, D. Ooyama, Y. Sato, T. Oosawa, H. Kuroda, F. S. Howell, M. Mukaida, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1999**, *72*, 1273–1284.
- [64] J. R. Norton, J. P. Collman, G. Dolcetti, W. T. Robinson, *Inorg. Chem.* **1972**, *11*, 382–388.
- [65] H.-C. Böttcher, M. Graf, K. Merzweiler, C. Wagner, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *628*, 144–150.
- [66] B. F. G. Johnson, P. R. Raithby, C. Zuccaro, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 99–104.
- [67] T. Chihara, K. Sawamura, H. Ogawa, Y. Wakatsuki, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1994**, 1179–1180.
- [68] J. P. Attard, B. F. G. Johnson, J. Lewis, J. M. Mace, P. R. Raithby, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1985**, 1526–1528.
- [69] L. Scoles, B. T. Sterenberg, K. A. Udachin, A. J. Carty, *Chem. Commun.* **2002**, 320–321.
- [70] T. Chihara, K. Sawamura, H. Ikezawa, H. Ogawa, Y. Wakatsuki, *Organometallics* **1996**, *15*, 415–423.
- [71] D. Ooyama, N. Nagao, H. Nagao, Y. Sugimoto, F. S. Howell, M. Mukaida, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *261*, 45–52.
- [72] G. Von Poelhsitz, R. C. de Lima, R. M. Carlos, A. G. Ferreira, A. A. Batista, A. S. de Araujo, J. Ellena, E. E. Castellano, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2896–2909.
- [73] F. Abraham, G. Nowogrocki, S. Sueur, C. Brémard, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1983**, *39*, 838–841.
- [74] S. J. Hodge, L.-S. Wang, M. A. Khan, V. G. Young, G. B. Richter-Addo, *Chem. Commun.* **1996**, 2283–2284.
- [75] L. F. Szczepura, J. G. Muller, C. A. Bessel, R. F. See, T. S. Janik, M. R. Churchill, K. J. Takeuchi, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 859–869.
- [76] D. Cremer, J. A. Pople, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 1354–1358.
- [77] D. Siri, A. Gaudel-Siri, P. Tordo, *THEOCHEM* **2002**, *582*, 171–185.
- [78] J. C. A. Boeyens, *J. Chem. Crystallogr.* **1978**, *8*, 317–320.
- [79] T. Kožár, I. Tvaroška, *Theor. Chim. Acta* **1979**, *53*, 9–19.
- [80] W. S. Sheldrick, R. Exner, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *195*, 1–9.
- [81] T. Steiner, *Cryst. Rev.* **1996**, *6*, 1–57.
- [82] M. C. Etter, J. C. MacDonald, J. Bernstein, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1990**, *46*, 256–262.
- [83] J. Bernstein, R. E. Davis, L. Shimoni, N.-L. Chang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1995**, *34*, 1555–1573.

- [84] T. A. Balakaeva, A. V. Churakov, M. G. Ezernitskaya, L. G. Kuz'mina, B. V. Lokshin, I. A. Efimenko, *Russ. J. Coord. Chem.* **1999**, *25*, 579–583.
- [85] W. S. Sheldrick, R. Exner, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *386*, 375–387.
- [86] G. A. Burdock, M. G. Soni, I. G. Carabin, *Regul. Toxicol. Pharm.* **2001**, *33*, 80–101.
- [87] J. Lokaj, J. Kožíšek, B. Koreň, M. Uher, V. Vrábel, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1991**, *47*, 193–194.
- [88] R. Harada, M. Iwasaki, *Agric. Biol. Chem.* **1983**, *47*, 2921–2922.
- [89] K. H. Thompson, C. A. Barta, C. Orvig, *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35*, 545–556.
- [90] M. C. S. Alonso, L. L. Zamora, J. M. Calatayud, *Anal. Chim. Acta* **2001**, *438*, 157–163.
- [91] A. F. A. Peacock, M. Melchart, R. J. Deeth, A. Habtemariam, S. Parsons, P. J. Sadler, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2601–2613.
- [92] M. Melchior, S. J. Rettig, B. D. Liboiron, K. Thompson, V. G. Yuen, J. H. McNeill, C. Orvig, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 4686–4690.
- [93] C. D. Katsetos, J. Savory, M. M. Herman, R. M. Carpenter, A. Frankfurter, C. D. Hewitt, M. R. Willis, *Neuropathol. Appl. Neurobiol.* **1990**, *16*, 511–528.
- [94] M. A. Jakupc, B. K. Keppler, *Met. Ions Biol. Syst.* **2004**, *42*, 525–462.
- [95] R. S. Harvey, D. M. Reffitt, L. A. Doig, J. Meenan, R. D. Ellis, R. P. H. Thompson, J. J. Powell, *Aliment. Pharmacol. Ther.* **1998**, *12*, 845–848.
- [96] J. Burgess, J. Fawcett, D. R. Russell, R. C. Hider, M. B. Hossain, C. R. Stoner, D. van der Helm, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1996**, *52*, 2917–2920.
- [97] G. Capper, L. C. Carter, D. L. Davies, J. Fawcett, D. R. Russell, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1996**, 1399–1403.
- [98] D. C. Kennedy, A. Wu, B. O. Patrick, B. R. James, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 6529–6535.
- [99] S. D. Brown, J. Burgess, J. Fawcett, S. A. Parsons, D. R. Russell, E. Waltham, *Acta Crystallogr., Sect. C* **1995**, *51*, 1335–1338.
- [100] G. Huber, *Angew. Chem.* **1951**, *63*, 501–508.
- [101] H. Shimanouchi, Y. Sasada, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1973**, *29*, 81–90.
- [102] R. Shiono, *Acta Crystallogr.* **1961**, *14*, 42–47.
- [103] M. Melchart, A. Habtemariam, S. Parsons, S. A. Moggach, P. J. Sadler, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 3020–3028.
- [104] A. Zangl, P. Klüfers, *unveröffentlichte Ergebnisse*.

- [105] M. Videla, J. S. Jacinto, R. Baggio, M. T. Garland, P. Singh, W. Kaim, L. D. Slep, J. A. Olabe, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 8608–8617.
- [106] L. D. Field, B. A. Messerle, L. Soler, I. E. Buys, T. W. Hambley, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 1959–1965.
- [107] R. M. Hartshorn, R. Zibaseresht, *ARKIVOC* **2006**, *3*, 104–126.
- [108] F. Laurent, E. Plantalech, B. Donnadieu, A. Jiménez, F. Hernández, M. Martínez-Ripoll, M. Biner, A. Llobet, *Polyhedron* **1999**, *18*, 3321–3331.
- [109] N. E. Katz, I. Romero, A. Llobet, T. Parella, J. Benet-Buchholz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 272–277.
- [110] S. Bham bri, A. Bishop, N. Kaltsoyannis, D. A. Tocher, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1998**, 3379–3390.
- [111] A. Llobet, D. J. Hodgson, T. J. Meyer, *Inorg. Chem.* **1990**, *29*, 3760–3766.
- [112] M. Fajardo, A. de la Hoz, E. Diéz-Barra, F. A. Jalón, A. Otero, A. Rodríguez, J. Tejeda, D. Belletti, M. Lanfranchi, M. A. Pellinghelli, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 1935–1939.
- [113] D. C. Wilson, J. H. Nelson, *J. Organomet. Chem.* **2003**, *682*, 272–289.
- [114] E. Iengo, E. Zangrando, E. Baiutti, F. Munini, E. Alessio, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1019–1031.
- [115] S. P. Foxon, C. Metcalfe, H. Adams, M. Webb, J. A. Thomas, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 409–416.
- [116] S. Bham bri, D. A. Tocher, *Polyhedron* **1996**, *15*, 2763–2770.
- [117] C. Metcalfe, H. Adams, I. Haq, J. A. Thomas, *Chem. Commun.* **2003**, 1152–1153.
- [118] N. E. Katz, F. Fagalde, N. D. L. de Katz, M. G. Mellace, I. Romero, A. Llobet, J. Benet-Buchholz, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3019–3023.
- [119] D. H. Gibson, J. Wu, M. S. Mashuta, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 309–319.
- [120] C. Landgrafe, W. S. Sheldrick, *J. Chem. Soc., Dalton. Trans.* **1994**, 1885–1893.
- [121] A. F. Hill, N. W. Alcock, J. C. Cannadine, G. R. Clark, *J. Organomet. Chem.* **1992**, *426*, C40–C43.
- [122] B. Serli, E. Zangrando, T. Gianferrara, C. Scolaro, P. J. Dyson, A. Bergamo, E. Alessio, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 3423–3434.
- [123] S. R. Cooper, *Acc. Chem. Res.* **1988**, *21*, 141–146.
- [124] S. Baitalik, U. Flörke, K. Nag, *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *337*, 439–449.
- [125] A. Domenicano, A. Vaciago, C. A. Coulson, *Acta Crystallogr., Sect. B* **1975**, *31*, 221–234.

- [126] S. I. Gorelsky, A. B. P. Lever, *Int. J. Quant. Chem.* **2000**, *80*, 636–645.
- [127] S. I. Gorelsky, S. C. da Silva, A. B. P. Lever, D. W. Franco, *Inorg. Chim. Acta* **2000**, *300*–*302*, 698–708.
- [128] T. Woike, W. Krasser, P. S. Bechthold, S. Haussühl, *Phys. Rev. Lett.* **1984**, *53*, 1767–1770.
- [129] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, 5. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, New York, **1995**.
- [130] P. Coppens, I. Novozhilova, A. Kovalevski, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 861–884.
- [131] J. A. Güida, O. E. Piro, P. S. Schaiquevich, P. J. Aymonino, *Solid State Commun.* **1997**, *101*, 471–475.
- [132] M. Barth, X. Kästele, P. Klüfers, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 1353–1359.
- [133] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 102. Aufl., Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2007**.
- [134] M. W. Wong, R. H. Nobes, W. J. Bouma, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 2971–2979.
- [135] K. Jones, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, 2. Aufl., Pergamon, Oxford, **1973**.
- [136] M. W. Siegel, R. J. Celotta, J. L. Hall, J. Levine, R. A. Bennett, *Phys. Rev. A* **1972**, *6*, 607–631.
- [137] D. Teillet-Billy, F. Fiquet-Fayard, *J. Phys. B* **1977**, *10*, L111–L117.
- [138] G. B. Richter-Addo, P. Legzdins, J. Burstyn, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 857–860.
- [139] T. W. Hayton, P. Legzdins, W. B. Sharp, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 935–992.
- [140] G. B. Richter-Addo, R. Legzdins, *Metal Nitrosyls*, Oxford University Press, Oxford, **1992**.
- [141] D. V. Fomitchev, P. Coppens, *Comments Inorg. Chem.* **1999**, *21*, 131–148.
- [142] D. Guenzburger, A. Garnier, J. Danon, *Inorg. Chim. Acta* **1977**, *21*, 119–131.
- [143] M. Barth, Dissertation, Ludwig-Maximilians-Universität München, **2005**.
- [144] H. E. Gottlieb, V. Kotlyar, A. Nudelman, *J. Org. Chem.* **1997**, *62*, 7512–7515.
- [145] Jeol USA Inc., Delta NMR Processing and Control Software, Version 4.3.4, **1990–2005**.
- [146] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr., Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [147] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Crystallogr.* **1999**, *32*, 115–119.
- [148] Z. Otwinowski, W. Minor, *Methods Enzymol.* **1997**, *276*, 307–326.

- [149] G. M. Sheldrick, SADABS Version 2: Multi-Scan Absorption Correction Program, **2001**.
- [150] A. L. Spek, PLATON: A Multipurpose Crystallographic Tool, **2008**.
- [151] C. F. Macrae, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, G. P. Shields, R. Taylor, M. Towler, J. van de Streek, *J. Appl. Crystallogr.* **2006**, *39*, 453–457.
- [152] I. J. Bruno, J. C. Cole, P. R. Edgington, M. K. Kessler, C. F. Macrae, P. McCabe, J. Pearson, R. Taylor, *Acta Crystallogr., Sect. B* **2002**, *58*, 389–397.
- [153] R. Taylor, C. F. Macrae, *Acta Crystallogr., Sect. B* **2001**, *57*, 815–827.
- [154] E. Keller, SCHAKAL99: A Fortran Program for the Graphical Representation of Molecular and Crystallographic Models, **1999**.
- [155] C. K. Johnson, M. N. Burnett, L. J. Farrugia, ORTEP-III: Thermal Ellipsoid Plot Program for Crystal Structure Illustrations, **1999**.
- [156] H. D. Flack, *Acta Crystallogr., Sect. A* **1983**, *39*, 876–881.
- [157] A. L. Rockwood, P. Haimi, *J. Am. Soc. Mass Spectrom.* **2006**, *17*, 415–419.
- [158] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, J. A. Pople, Gaussian 03, Revision C.02, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2004**.
- [159] D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuß, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123–141.
- [160] T. H. Dunning, P. J. Hay, *Modern Theoretical Chemistry*, 3. Aufl., Bd. 3, Plenum, New York, **1976**.
- [161] U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, P. Schwerdtfeger, R. M. Pitzer, *Mol. Phys.* **1993**, *78*, 1211–1224.
- [162] W. Küchle, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 7535–7542.
- [163] T. Leininger, A. Nicklass, H. Stoll, M. Dolg, P. Schwerdtfeger, *J. Chem. Phys.* **1996**, *105*, 1052–1059.

- [164] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **1988**, *37*, 785–789.
- [165] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, *58*, 1200–1211.
- [166] P. J. Stephens, F. J. Devlin, C. F. Chabalowski, M. J. Frisch, *J. Phys. Chem.* **1994**, *98*, 11623–11627.
- [167] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [168] B. Miehlich, A. Savin, H. Stoll, H. Preuss, *Chem. Phys. Lett.* **1989**, *157*, 200–206.
- [169] R. Ditchfield, W. J. Hehre, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1971**, *54*, 724–728.
- [170] W. J. Hehre, R. Ditchfield, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1972**, *56*, 2257–2261.
- [171] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Mol. Phys.* **1974**, *27*, 209–214.
- [172] P. C. Hariharan, J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **1973**, *28*, 213–222.
- [173] J.-P. Blaudeau, M. P. McGrath, L. A. Curtiss, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 5016–5021.
- [174] M. M. Franci, W. J. Pietro, W. J. Hehre, J. S. Binkley, D. J. DeFrees, J. A. Pople, M. S. Gordon, *J. Chem. Phys.* **1982**, *77*, 3654–3665.
- [175] R. C. Binning, L. A. Curtiss, *J. Comput. Chem.* **1990**, *11*, 1206–1216.
- [176] V. A. Rassolov, J. A. Pople, M. A. Ratner, T. L. Windus, *J. Chem. Phys.* **1998**, *109*, 1223–1229.
- [177] V. A. Rassolov, M. A. Ratner, J. A. Pople, P. C. Redfern, L. A. Curtiss, *J. Comput. Chem.* **2001**, *22*, 976–984.
- [178] M. J. Frisch, J. A. Pople, J. S. Binkley, *J. Chem. Phys.* **1984**, *80*, 3265–3269.
- [179] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [180] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 1396.
- [181] A. D. McLean, G. S. Chandler, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 5639–5648.
- [182] R. Krishnan, J. S. Binkley, R. Seeger, J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 650–654.
- [183] A. J. H. Wachters, *J. Chem. Phys.* **1970**, *52*, 1033–1036.
- [184] P. J. Hay, *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 4377–4384.
- [185] K. Raghavachari, G. W. Trucks, *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 1062–1065.
- [186] L. A. Curtiss, M. P. McGrath, J.-P. Blaudeau, N. E. Davis, R. C. Binning, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1995**, *103*, 6104–6113.
- [187] M. P. McGrath, L. Radom, *J. Chem. Phys.* **1991**, *94*, 511–516.
- [188] T. Clark, J. Chandrasekhar, G. W. Spitznagel, P. von Ragué Schleyer, *J. Comput. Chem.* **1983**, *4*, 294–301.

Danksagung

Herrn Prof. Dr. Peter Klüfers danke ich für die freundliche Aufnahme in seinen Arbeitskreis, die interessante interdisziplinäre Themenstellung, den großzügig gewährten wissenschaftlichen Freiraum und die hervorragenden Arbeitsbedingungen.

Frau Lida Holowatyj-den Toom danke ich für ihre Hilfe bei allen organisatorischen Dingen, das Korrekturlesen von Publikationen sowie ihre herzliche und stets hilfsbereite Art.

Frau Christine Neumann danke ich für die Hilfe im Laboralltag, die wertvollen praktischen Tipps und das Messen zahlreicher NMR-Spektren.

Herrn Xaver Kästele danke ich für das Bestellen von Artikeln, die bereitwillige und gründliche Einweisung in neue Geräte, die wichtigen Hinweise zur Laborsicherheit und die Hilfe bei der Einhaltung von Sicherheitsvorschriften.

Ich danke Sandra Albrecht für alle Chemikalienbestellungen und Kristallmessungen sowie für die geduldige und gründliche Einführung in die Praxis des Kristallaufsetzens.

Großer Dank gilt den Mitarbeitern der Analytik, insbesondere Peter Mayer, Christine Neumann, Prof. Dr. K. Karaghiosoff, Dr. Peter Mayer, Armin Andres, Dr. Werner Spahl, Helmut Hartl, Andreas Sattler, Gertraud Käser und Robert Eicher für das zuverlässige und engagierte Messen meiner Proben.

Ich danke allen Mitarbeitern des AK Klüfers für die kollegiale Atmosphäre und die schöne Zeit: Sandra Albrecht, Thorsten Allscher, Richard Betz, Dr. Hans-Christian Böttcher, Natascha Ghaschghaie, Helene Giglmeier, Kathrin Gilg, David Heß, Sarah Illi, Xaver Kästele, Tobias Kerscher, Philipp Lorenz, Dr. Peter Mayer, Tobias Mayer, Christine Neumann, Maximilian Pfister, Moritz Reichvilser, Felix Roeßner, Johanna Schulten, Thomas Schwarz, Martin Steinborn und Xaver Wurzenberger.

Allen Ehemaligen, die ich noch kennenlernen durfte, danke ich für die gemeinsame Zeit: Dr. Martin Freytag, Dr. Yvonne Arendt, Dr. Michael Barth, Daniel Benker, Anna Filser, Dr. Matthias Hinrichs, Dr. Thomas Hoffmann, Dr. Johannes Ihringer, Dr. Eike Kaps, Dr. Florian Kopp, Maximiliane Korth, Dr. Oliver Labisch, Mihael SuhANJI, Beatrice Tremaggi und Dr. Constance Vogler.

Ich danke meinen Bachelorstudenten Tobias Mayer und Klaus Engelke für ihr Interesse und ihre Mitarbeit.

Dr. Alexander Bornschlegl danke ich für das Korrekturlesen dieser Arbeit!

Und *last but not least*: Ein herzliches Dankeschön an meine Familie sowie meinen Freund Alexander Bornschlegl und seine Familie für die ständige Unterstützung, Aufmunterung und Geduld!!!

Lebenslauf

Persönliche Daten

Name	Anna Katharina Zangl
Geburtsdatum	6. September 1978
Geburtsort	München
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig

Schulausbildung

09/1985 – 07/1989	Grundschule Berg-am-Laim, München
09/1989 – 06/1998	Michaeli-Gymnasium, München
26.06.1998	Abitur (Leistungskurse: Mathematik, Latein)

Hochschulausbildung

11/1998 – 05/2004	Diplomchemie-Studium an der TU München mit Vertiefungsfach „Analytische Chemie“
08/2003 – 05/2004	Diplomarbeit am Lehrstuhl für Bauchemie der TU München unter Anleitung von Prof. Dr. J. Plank, Thema: <i>Anorganisch-organische Kompositmaterialien auf der Basis von „Layered Double Hydroxides“ (LDHs)</i>
11.05.2004	Abschluss: Diplom-Chemikerin (univ.)
seit 07/2004	Anfertigung der vorliegenden Dissertation am Lehrstuhl für Bioanorganische Chemie und Koordinationschemie der LMU München unter Anleitung von Prof. Dr. P. Klüfers

Berufliche Erfahrungen

05/2001 – 07/2001	Studentische Hilfskraft am Anorganisch-Chemischen Institut der TU München, Betreuung des analytischen Grundpraktikums
seit 07/2004	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Department Chemie und Biochemie der LMU München

Publikationen und Posterpräsentationen

P. Klüfers, A. Zangl: Photoinduzierte Bindungsisomerie an Nitrosyl-Ruthenium-Komplexen mit {RuNO}⁶-Fragment, *GDCh-Wissenschaftsforum Chemie 2007*, Ulm, Deutschland (Poster).

P. Klüfers, A. Zangl: Carbonylchlorido[tris(2-aminoethyl)amine]ruthenium(II) chloride, *Acta Crystallogr., Sect. E 2007*, **63**, m3061.

P. Klüfers, A. Zangl: *trans*-Bis(2,2'-bipyridine)dichloridoruthenium(II), *Acta Crystallogr., Sect. E 2007*, **63**, m3088.

P. Klüfers, A. Zangl: Photoinduzierte Bindungsisomerie an Nitrosyl-Ruthenium-Komplexen mit {RuNO}⁶-Fragment, *14. Vortragstagung der Wöhler-Vereinigung für Anorganische Chemie 2008*, Garching, Deutschland (Poster).

A. Zangl, P. Klüfers, D. Schaniel, T. Woike: Photoinduced linkage isomerism of {RuNO}⁶ complexes with bioligands and related chelators, *J. Chem. Soc., Dalton Trans. 2009*, 1034–1045.

A. Zangl, P. Klüfers, D. Schaniel, T. Woike: Photoinduced linkage isomerism of binuclear bis(pyrazole-3,5-dicarboxylato)-bridged {RuNO}⁶ centres, *Inorg. Chem. Commun. 2009*, **12**, 1064–1066.