

## Theoretische und experimentelle Hinweise auf einen neuen Typ spinbekoppelter Singulett-Spezies: isomere gemischvalente Komplexe mit verbrückendem Radikal anion-Liganden\*\*

Biprajit Sarkar, Srikanta Patra, Jan Fiedler,  
Raghavan B. Sunoj, Deepa Janardanan,  
Shaikh M. Mobin, Mark Niemeyer,  
Goutam Kumar Lahiri\* und Wolfgang Kaim\*

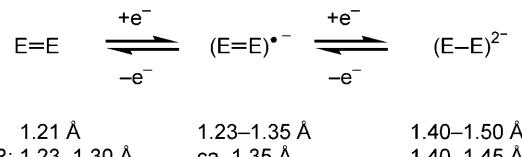
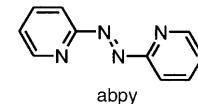
Singulett-Spezies, die sich aus eindeutig definierbaren Komponenten mit jeweils ungerader Elektronenzahl zusammensetzen, sind seit langem in Form antiferromagnetisch gekoppelter und ligandenverbrückter Übergangsmetallverbindungen  $(M^\cdot)(\mu\text{-}L)(M^\cdot)$  mit  $d^{2n+1}$ -Konfiguration bekannt, den typischen Vertretern für das als „Superaustausch“ bezeichnete Verhalten.<sup>[1]</sup> Vor kurzem<sup>[2]</sup> wurde auch die umgekehrte Situation  $(L^\cdot)(M)(L^\cdot)$  mit einem verbrückenden diamagnetischen Übergangsmetallzentrum beschrieben und mit dem Begriff „Singulett-Diradikal“ versehen. Wir stellen nun als weitere Alternative das System (1) vor mit einer starken intramolekularen Wechselwirkung zwischen einem verbrückenden Radikal anion-Liganden  $\mu\text{-}L^\cdot$  und zwei gemischvalent konfigurierten Metallatomen.



Hinweise auf die Formulierung (1) ergeben sich aus Strukturbestimmungen und damit verbundenen DFT-Rechnungen. Strukturkriterien werden zunehmend herangezogen, um die Oxidationszustände „nicht-unschuldiger“ Liganden<sup>[3]</sup> in Koordinationsverbindungen und damit implizit die Valenzen der Metallzentren festzulegen. Bekannte Beispiele sind die zweizähnigen 1,2-Dioxolen-Chelatliganden  $Q/Q^{+}/Q^{2-}$ , für die Struktur-Valenz-Korrelationen aufgestellt und ange-

wendet wurden,<sup>[4,5]</sup> oder auch einfache zweiatomige Liganden wie das potentiell verbrückende Redoxsystem  $O_2/O_2^{+}/O_2^{2-}$ , ein Lehrbuchbeispiel.<sup>[6]</sup> Mit dem letztgenannten System verwandt über die Beziehung  $O \doteq NR$  sind organische Azo-Verbindungen  $(NR)_2$ , die in der *E*-Konfiguration als reduzierbare doppelt zweizähnige Brücken fungieren können, wenn es sich bei R um koordinationsfähige Gruppen wie 2-Pyridyl handelt, d.h., wenn  $(NR)_2$  beispielsweise 2,2'-Azobispyridin (abpy) ist.<sup>[7]</sup> Diese Verbindung wurde zuerst von Lever et al. als stark  $\pi$ -akzeptierender, aber sonst normaler Brückenligand beschrieben;<sup>[7b]</sup> ein besonderes Merkmal ihrer Komplexe ist der relativ kurze Metall-Metall-Abstand von etwa 5 Å.<sup>[7a,c,e]</sup>

Wie beim  $O_2^{n-}$ -System<sup>[6]</sup> führt auch bei abpy die Elektronenaufnahme zu einer deutlichen Verlängerung der zentralen Bindung von Doppelbindungs- werten um etwa 1.25 Å über ca. 1.35 Å in den Radikal anionen<sup>[8]</sup> zu etwa 1.42 Å oder mehr für die Einfachbindungen in den zweielektronenreduzierten Formen (Schema 1).<sup>[9]</sup> Auch wenn die Koordination von  $\pi$ -rückbindenden Metallzentren



**Schema 1.** Bindungslängen in  $E_2^{n-}$ -Systemen.

bereits eine messbare Verlängerung der Doppelbindung relativ zu der im freien Liganden bewirken kann,<sup>[7a]</sup> ist die durch sukzessive Elektronenaufnahme hervorgerufene Bindungsverlängerung doch so groß und durch ergänzende spektroskopische Informationen<sup>[8]</sup> bestätigt, dass sie als Aussage über den Bindungszustand generell geeignet ist.

Auf der Suche nach ungewöhnlichen gemischvalenten Konfigurationen in Verbindungen von Ruthenium oder anderen Platinmetallen<sup>[10]</sup> haben wir  $[(\mu\text{-}abpy)\{Ru(acac)_2\}_2]$  aus abpy<sup>[7]</sup> und der Neutralverbindung  $[Ru(acac)_2(CH_3CN)_2]$  ( $acac^- = 2,4\text{-Pentandionat}$ ) hergestellt,<sup>[11]</sup> die *meso*- und *rac*-Isomere<sup>[12]</sup> chromatographisch getrennt und sie durch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie<sup>[13]</sup> sowie kristallstrukturanalytisch identifiziert (Abbildung 1, Tabelle 1).<sup>[14]</sup>

Die Moleküle zeigen die erwartete „S-Frame“-Konfiguration<sup>[7a]</sup> mit unterschiedlicher Verdrehung des doppelt zweizähnigen abpy-Liganden; der C-N-N-C-Torsionswinkel beträgt 26.1° im *rac*-Isomer, aber nur 15.5 und 0.0° für die beiden kristallographisch unabhängigen Moleküle der *meso*-Form. Erwartungsgemäß<sup>[7a]</sup> sind die Bindungen der Metallionen zu den stärker  $\pi$ -akzeptierenden Azo-N-Atomen kürzer (ca. 1.965 Å) als zu den Pyridin-N-Atomen (durchschnittlich 2.010 Å). Bemerkenswert ist jedoch insbesondere, dass die zentralen N-N-Bindungen deutlich verlängert sind: auf 1.372(4) Å im *rac*-Isomer und auf 1.374(11) und 1.352(17) Å in der *meso*-Form; die benachbarten C-N-Bindungen wiederum sind etwas verkürzt: auf ca. 1.395 Å. Der Durchschnitts-

[\*] S. Patra, Prof. Dr. R. B. Sunoj, D. Janardanan, S. M. Mobin, Prof. Dr. G. K. Lahiri

Department of Chemistry

Indian Institute of Technology – Bombay

Powai, Mumbai-400076 (Indien)

Fax: (+91)22-2572-3480

E-mail: lahiri@chem.iitb.ac.in

Dr. B. Sarkar, Priv.-Doz. Dr. M. Niemeyer, Prof. Dr. W. Kaim

Institut für Anorganische Chemie

Universität Stuttgart

Pfaffenwaldring 55, 70550 Stuttgart (Deutschland)

Fax: (+49) 711-685-4165

E-mail: kaim@iac.uni-stuttgart.de

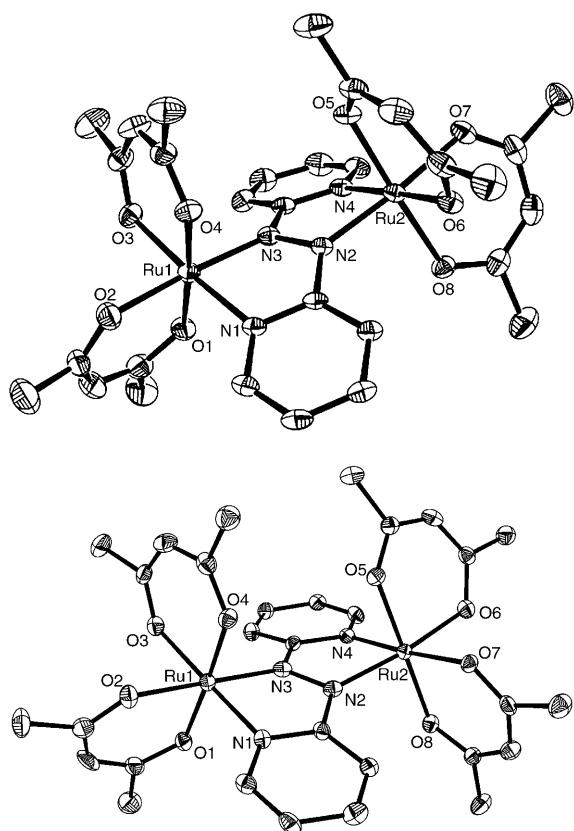
Dr. J. Fiedler

J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry

Academy of Sciences of the Czech Republic

Dolejškova 3, 18223 Prag (Tschechien)

[\*\*] Diese Arbeit wurde durch folgende Institutionen gefördert: DFG, DAAD (Deutschland), DST (Neu Delhi, Indien) und GACR (Tschechien; Projekt-Nr. 203/03/0821).

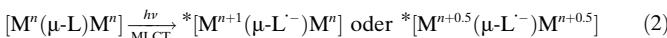


**Abbildung 1.** Molekülstrukturen des *rac*-Isomers (oben) und einer der *meso*-Formen (unten) von  $[(\mu\text{-abpy})\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}_2]$  in den jeweiligen Kris- tallen.

wert von 1.366 Å für den N-N-Abstand liegt im selben Bereich wie der Abstand in einem strukturell und elektro- nisch wohldefinierten Dikupfer(I)-Komplex mit dem Radikal anion des eng verwandten Liganden abcp ( $=2,2'$ -Bis(5-chloropyrimidin); 1.345(7) Å).<sup>[8]</sup> Eine auf 1.5 verringerte Bindungsordnung ist auch gut vereinbar mit der erleichterten Verdrillung entlang des zentralen CNNC-Gerüsts von verbrückendem abpy.

Der abpy-Ligand und verwandte Brückenliganden bilden Zweikernkomplexe mit vergleichsweise kurzen Metall-Metall-Abständen von etwa 5 Å.<sup>[7a,c]</sup> Die ungewöhnlich<sup>[7a,c]</sup> kurzen Ru-Ru-Abstände, die im hier vorgestellten Komplex für *rac*- (4.664 Å) und *meso*-Formen (4.698 und 4.780 Å)

gefunden werden, sind teilweise eine Folge der CNNC-Verdrillung. Die Strukturdaten belegen somit klar das Vorliegen eines einelektronenreduzierten (radikal anionischen) Brückenliganden, was notwendigerweise zu einer Ru<sup>II</sup>Ru<sup>III</sup>-Formulierung der Metallzentren führt. Da die Strukturdaten und spektroskopischen Befunde für diese diamagnetischen Verbindungen eine symmetrische Struktur belegen, ist die Verbindung im Sinne eines Klasse-III-Systems zu beschreiben (Valenzdelokalisierung, Ru<sup>2.5</sup>Ru<sup>2.5</sup>),<sup>[15]</sup> bei dem in Einklang mit dem beobachteten Diamagnetismus eine starke antiferromagnetische Kopplung zwischen metall- und ligandzentrierten Spins vorliegt. Wie früher schon angemerkt,<sup>[7d]</sup> können gemischtvalente Komplexe mit verbrückenden Radikal anion-Liganden als Metall-Ligand-Charge-Transfer (MLCT)-angeregte Zustände (2) symmetrischer Zweikernkomplexe angenommen werden.<sup>[16]</sup>



Reversible Oxidations- und Reduktionsprozesse beider isomerer (*meso* und *rac*) Formen von  $[(\mu\text{-abpy})\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}_2]$  treten bei 0.05 bzw.  $-1.03$  V gegen die Normal-Kalomelelektrode in  $\text{CH}_3\text{CN}/0.1\text{M Et}_4\text{NClO}_4$  auf, was zu einer sehr großen Komproportionierungskonstante  $K_c$  von  $10^{18.3}$  führt. Die Reduktion liefert „radikalartige“<sup>[17a]</sup> EPR-Signale bei  $g = 1.990$ , was auf eine Konfiguration  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{abpy}^{\cdot-})\text{Ru}^{\text{II}}]$  hinweist, die Oxidation dagegen für Ru<sup>III</sup> typische EPR-Signale<sup>[17b]</sup> bei  $g = 2.25, 2.14$  und  $1.98$  (*rac*-Isomer) bzw.  $g = 2.35, 2.15$  und  $1.81$  (*meso*-Isomer), vereinbar mit den Formulierungen  $[\text{Ru}^{\text{III}}(\text{abpy}^{\cdot-})\text{Ru}^{\text{III}}]$  und  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{abpy})\text{Ru}^{\text{III}}]$ . Das Fehlen einer Absorptionsbande im nahen Infrarot, wie sie für konventionelle gemischtvalente Komplexe erwartet wird,<sup>[10,12,15]</sup> deutet auf die Radikal anion-Form hin, entsprechend einer metallzentrierten Elektronenübertragung innerhalb des Redoxsystems  $[(\mu\text{-abpy})\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}_2]^{\cdot+}/[(\mu\text{-abpy})\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}_2]/[(\mu\text{-abpy})\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}_2]^-$  und in Einklang mit einer Beschreibung  $[\text{Ru}^{2.5}(\text{abpy}^{\cdot-})\text{Ru}^{2.5}]$  für die Neutralform.

Die Neutralverbindungen zeichnen sich durch sehr intensive Absorptionsbanden ( $\varepsilon = 29\,000\,\text{m}^{-1}\,\text{cm}^{-1}$ ) bei 835 (*rac*) bzw. 848 nm (*meso*) aus, welche sich MLCT/MMCT-Über- gängen zwischen einem metallzentrierten besetzten Molekül- orbital und dem abpy/Metall-gemischten untersten unbesetzten MO (LUMO) zuordnen lassen.

**Tabelle 1:** Vergleich experimenteller und mit der Dichtefunktionaltheorie<sup>[a]</sup> berechneter Strukturparameter<sup>[b]</sup> für die unterschiedlichen Isomere von  $[(\mu\text{-abpy})\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}_2]$ .

Parameter	Experiment <sup>[c]</sup>			DFT			
	<i>rac</i>	<i>meso</i> 1	<i>meso</i> 2	<sup>1</sup> <i>rac</i>	<sup>3</sup> <i>rac</i>	<sup>1</sup> <i>meso</i>	<sup>3</sup> <i>meso</i>
C-N-N-C	26.1	15.5	0.0				
N-N	1.372(4)	1.374(11)	1.352(17)				
C-N <sub>azo</sub>	1.390(5)	1.382(12)	1.420(12)				
	1.390(5)	1.391(12)					
Ru-N <sub>azo</sub>	1.963(3)	1.961(8)	1.962(9)				
	1.954(3)	1.997(8)					
Ru-N <sub>py</sub>	2.008(3)	1.995(8)	2.027(9)				
	2.007(3)	2.001(8)					

[a] Optimierte Parameter für Singulett- und Triplett-Zustände, B3LYP/SDD/6-31G\*. [b] Bindungslängen in Å, Torsionswinkel in Grad. [c] Zwei unabhängige Moleküle in der Elementarzelle des kristallinen *meso*-Isomers.

Für beide Isomere<sup>[18a]</sup> wurden DFT-Rechnungen auf dem B3LYP-Niveau durchgeführt. Die für die Singulett-Grundzustände erhaltenen Bindungsscharakteristika (Tabelle 1) stimmen gut mit den experimentellen Daten überein; zudem wurden energetisch relativ nahe liegende Tripletz-Zustände mit längeren N-N- und kürzeren C-N-Bindungen (Tabelle 1) ermittelt. Die größere Singulett-Tripletz-Aufspaltung (*rac*: 840 cm<sup>-1</sup>; *meso*: 1535 cm<sup>-1</sup>) für das *meso*-Isomer hängt mit der invariant coplanaren CNNC-Struktur zusammen. Als Energiedifferenz, jeweils zugunsten der *rac*-Form, ergab sich für die Singulett-Isomere 330 cm<sup>-1</sup> und für die Tripletz-Isomere 1026 cm<sup>-1</sup>.

Die Wellenfunktionen wurden außerdem mithilfe der Natural-Bond-Orbital(NBO)-Methode analysiert, um die Besetzung der kritischen Orbitale und das Ausmaß der Elektronendelokalisierung zu untersuchen.<sup>[18f,g]</sup> Die berechneten Besetzungen für  $\pi_{(N=N)}$  betragen bei beiden Isomeren etwa 1.87 *e*, und  $\pi^*_{(N=N)}$  verfügt ebenfalls über eine erhebliche Population von 0.73 *e*. Die entsprechenden Werte für den Neutralliganden sind 1.90 und 0.16. Während die Besetzung des  $\pi$ -Orbitals also nahezu unverändert bleibt, nimmt die des  $\pi^*$ -Orbitals bei der Komplexbildung deutlich zu, was eine erhebliche Metall-Ligand-Ladungsverschiebung im Grundzustand anzeigt. Aus der NBO-Analyse berechnete Donor-Acceptor-Wechselwirkungsenergien legen nahe, dass der kumulative Effekt von Ligand-Metall-Elektronendonation und - $\pi$ -Rückbindung die Azo- gegenüber den Pyridyl-Stickstoffatomen etwas bevorzugt, was mit den experimentellen Unterschieden in den Ru-N-Bindungslängen in Einklang ist. Die berechnete starke Metall-Ligand-Elektronendonation zusammen mit einer erheblichen Population des  $\pi^*_{(N=N)}$ -Orbitals rechtfertigt klar die Formulierung des Brückenliganden als Radikal anion.

Struktur, spektroskopische Befunde und DFT-Rechnungen belegen demnach eindeutig, dass die neuen stereoisomeren Verbindungen *rac*- und *meso*-[ $(\mu\text{-abpy})\{\text{Ru}(\text{acac})_2\}_2$ ] als Komplexe mit einer Oxidationsstufenverteilung [Ru<sup>2.5</sup>-(abpy<sup>-</sup>)Ru<sup>2.5</sup>] formuliert werden müssen, was sie sowohl zu einer neuen Art unkonventioneller gemischvalenter Verbindungen als auch zu einem neuen Typ von Singulett-Spezies mit intramolekularer Metall/Ligand/Metall-Spin-Spin-Kopplung macht. Das Vorkommen von Radikal anionen als Liganden,<sup>[19]</sup> entweder in Form kleiner Moleküle wie O<sub>2</sub><sup>-</sup><sup>[6]</sup> oder CO<sub>2</sub><sup>-</sup><sup>[20]</sup> oder auch als größere Einheiten,<sup>[2,4,5]</sup> ist somit erweitert worden und hat zu neuartigen elektronischen Strukturen geführt, wobei mit [Ru(acac)<sub>2</sub>] ein relativ einfaches anorganisches Komplexfragment Verwendung fand. Die zusätzliche Komplikation und Herausforderung durch zwei trennbare Stereoisomere sollte weitere Untersuchungen zum Einfluss der Konfiguration auf intramolekulare Wechselwirkungen in derartigen unkonventionellen gemischvalenten Verbindungen anregen.

Eingegangen am 24. März 2005

Online veröffentlicht am 3. August 2005

**Stichwörter:** Azobispyridin · Brückenliganden · Gemischvalente Verbindungen · N-Liganden · Ruthenium

- [1] J. B. Goodenough, *Magnetism and the Chemical Bond*, Wiley Interscience, New York, **1963**.
- [2] a) D. Herebian, K. E. Wieghardt, F. Neese, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 10997; b) V. Bachler, G. Olbrich, F. Neese, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4179.
- [3] M. D. Ward, J. A. McCleverty, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 275.
- [4] S. Bhattacharya, P. Gupta, F. Basuli, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5810.
- [5] D. Herebian, E. Bothe, F. Neese, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9116.
- [6] F. A. Cotton, G. Wilkinson, C. A. Murillo, M. Bochmann, *Advanced Inorganic Chemistry*, 6. Aufl., Wiley, New York, **1999**, S. 468–471.
- [7] a) W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *219*–*221*, 463; b) D. A. Baldwin, A. B. P. Lever, R. V. Parish, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 107; c) H. Hartmann, T. Scheiring, J. Fiedler, W. Kaim, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *604*, 267; d) S. D. Ernst, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1520; e) C. S. Campos-Fernández, J. R. Galán-Mascáros, B. W. Smucker, K. R. Dunbar, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2003**, 988.
- [8] a) N. Doslik, T. Sixt, W. Kaim, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 2521; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 2403; b) W. Kaim, N. Doslik, S. Frantz, T. Sixt, M. Wanner, F. Baumann, G. Denninger, H.-J. Kümmeler, C. Duboc-Toia, J. Fiedler, S. Zalis, *J. Mol. Struct.* **2003**, *656*, 183.
- [9] D. Chan, L. Cronin, S. B. Duckett, P. Hupfield, R. N. Perutz, *New J. Chem.* **1998**, *22*, 511.
- [10] W. Kaim, A. Klein, M. Glöckle, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 755.
- [11] T. Kobayashi, Y. Nishina, K. G. Shimizu, G. P. Satô, *Chem. Lett.* **1988**, 1137.
- [12] Vgl. Isomere von  $[(\mu\text{-abpy})\{\text{Ru}(\text{bpy})_2\}_2]^{4+}$ : a) S. Ernst, V. Kasack, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1146; b) L. S. Kelso, D. A. Reitsma, F. R. Keene, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 5144; c) M. Heilmann, S. Frantz, W. Kaim, J. Fiedler, C. Duboc, *Inorg. Chim. Acta*, im Druck.
- [13]  $[\text{Ru}(\text{acac})_2(\text{CH}_3\text{CN})_2]$  (0.10 g, 0.26 mmol) und abpy (0.022 g, 0.12 mmol) wurden in 10 mL Ethanol vereint und 4 h in einer N<sub>2</sub>-Atmosphäre zum Rückfluss erhitzt. Die ursprünglich orangefarbene Lösung färbte sich dunkelbraun. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels wurde der Rückstand säulenchromatographisch getrennt (Kieselgel). Zunächst wurde mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN (10:1)  $[\text{Ru}(\text{acac})_3]$  eluiert. Mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN (5:1) erschien eine grüne Zone, welche die beiden Isomere enthielt. Die *rac*- und *meso*-Isomere wurden auf einer präparativen Kieselgel-Dünnichtplatte mit CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/CH<sub>3</sub>CN (7:1) als Laufmittel getrennt. *rac*-Isomer: 20 mg (20%); ber. für C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>Ru<sub>2</sub> (782.77): C 45.91, H 4.63, N 7.14; gef.: C 46.54, H 4.36, N 7.51; ESI-MS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): *m/z*: 783.08 [M<sup>+</sup>] (ber. 782.78). *meso*-Isomer: 25 mg (25%); ber.: C 45.91, H 4.63, N 7.14; gef.: C 45.62, H 4.99, N 7.28; ESI-MS (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>): *m/z*: 784.19 [M<sup>+</sup>] (ber. 782.78). <sup>1</sup>H-NMR { $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$ } für das *rac*-Isomer:  $\delta$  = 8.55 (d, *J* = 8.5 Hz, H3), 7.97 (d, *J* = 6.3 Hz, H6), 7.70 (t, *J* = 7.2 und 8.1 Hz, H4), 7.56 (t, *J* = 6.4 und 7.2 Hz, H5), 5.31 (s, CH(acac)), 4.74 (s, CH(acac)), 2.11 (s, CH<sub>3</sub>(acac)), 1.97 (s, CH<sub>3</sub>(acac)), 1.64 (s, CH<sub>3</sub>(acac)), 1.52 ppm (s, CH<sub>3</sub>(acac)). *meso*-Isomer:  $\delta$  = 8.32 (d, *J* = 5.1 Hz, H6), 8.26 (d, *J* = 8.4 Hz, H3), 7.75 (t, *J* = 6.9 und 7.2 Hz, H4), 7.44 (t, *J* = 6.3 und 6.6 Hz, H5), 5.47 (s, CH(acac)), 5.39 (s, CH(acac)), 2.28 (s, CH<sub>3</sub>(acac)), 2.09 (s, CH<sub>3</sub>(acac)), 1.78 (s, CH<sub>3</sub>(acac)), 1.69 ppm (s, CH<sub>3</sub>(acac)).
- [14] a) Einkristalle der Isomere von C<sub>30</sub>H<sub>36</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>Ru<sub>2</sub> ( $M_r$  = 782.77) wurden mit Mo<sub>Kα</sub>-Strahlung (0.71073 Å) untersucht. Die Strukturen wurden mit dem Programm paket SHELX-97<sup>[21]</sup> (SHELX-LXTL; kleinste Fehlerquadrate, volle Matrix) gelöst und verfeinert. Wasserstoffatome wurden in der Verfeinerung über das Riding-Modell berücksichtigt. CCDC 265479 und CCDC 266238

enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über [www.ccdc.cam.ac.uk/data\\_request/cif](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich. b) *rac*-Isomer: Einkristalle durch langsames Verdunsten einer Dichlormethan-Lösung,  $0.35 \times 0.30 \times 0.30$  mm, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 20.5490(10)$ ,  $b = 11.8440(8)$ ,  $c = 25.695(3)$  Å,  $\beta = 149.040(8)^\circ$ ,  $V = 3217.1(4)$  Å<sup>3</sup>,  $T = 293(2)$  K,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber}} = 1.616$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.993$  mm<sup>-1</sup>,  $2\theta_{\text{max}} = 49.86^\circ$ , 4898 unabhängige Reflexe ( $R(\text{int}) = 0.0000$ ),  $R1 = 0.0328$ ,  $wR2 = 0.0758$  [ $I > 2\sigma(I)$ ],  $R1 = 0.0431$ ,  $wR2 = 0.0814$  (alle Daten),  $\text{GOF}(F^2) = 1.044$ , Daten/Einschränkungen/Parameter 4898/0/397, größte Restelektronendichten 0.394 und  $-0.647$  e Å<sup>-3</sup>. c) *meso*-Isomer: Einkristalle durch langsames Verdunsten einer Acetonitril-Lösung,  $0.85 \times 0.85 \times 0.40$  mm, monoklin, Raumgruppe  $P2_1/c$ ,  $a = 26.296(9)$ ,  $b = 12.593(6)$ ,  $c = 15.018(7)$  Å,  $\beta = 104.20(4)^\circ$ ,  $V = 4821(4)$  Å<sup>3</sup>,  $T = 173(2)$  K,  $Z = 6$  (1.5 unabhängige Moleküle),  $\rho_{\text{ber}} = 1.618$  g cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.994$  mm<sup>-1</sup>,  $2\theta_{\text{max}} = 52.02^\circ$ , 9434 unabhängige Reflexe ( $R(\text{int}) = 0.0885$ ),  $R1 = 0.0852$ ,  $wR2 = 0.1947$  [für 6659 Reflexe mit  $I > 2\sigma(I)$ ],  $R1 = 0.1272$ ,  $wR2 = 0.2146$  (alle Daten),  $\text{GOF}(F^2) = 1.653$ , Daten/Einschränkungen/Parameter 9434/0/609, größte Restelektronendichten 9.556 und  $-2.613$  e Å<sup>-3</sup>.

- [15] a) C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, *30*, 1; b) D. E. Richardson, H. Taube, *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *60*, 107; c) R. J. Crutchley, *Adv. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 273; d) W. Kaim, A. Klein, M. Glöckle, *Acc. Chem. Res.* **2000**, *33*, 755; e) K. D. Demadis, C. M. Hartshorn, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2655.
- [16] Für eine Diskussion organischer Systeme vgl. J. V. Lockard, J. I. Zink, A. E. Konradsson, M. N. Weaver, S. F. Nelsen, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13471.
- [17] a) W. Kaim, S. Ernst, V. Kasack, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 173; b) S. Patra, B. Sarkar, S. M. Mobin, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6469.
- [18] a) Die DFT-Rechnungen wurden mit dem Gaussian-98-Programmpaket<sup>[18b]</sup> unter Verwendung des SDD-Basisatzes<sup>[18c]</sup> für Ru und des 6-31G<sup>\*</sup>-Basisatzes für die anderen Elemente durchgeführt (Hybrid-Hartree-Fock-DFT-Ansatz, B3LYP).<sup>[18d,e]</sup> Die optimierten Geometrien wurden für die NBO-Analyse mit dem Programm NBO 3.1,<sup>[18f,g]</sup> implementiert in Gaussian 98, herangezogen. b) Gaussian 98 (Revision A.11), M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery, R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, J. A. Pople, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, **2002**; c) D. Andrae, U. Häußermann, M. Dolg, H. Stoll, H. Preuss, *Theor. Chim. Acta* **1990**, *77*, 123; d) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648; e) C. Lee, Y. Wang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785; f) NBO Version 3.1, E. D. Glendening, A. E. Reed, J. E. Carpenter, F. Weinhold; g) A. E. Reed, L. A. Curtiss, F. Weinhold, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 899.
- [19] W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* **1987**, *76*, 187.
- [20] I. Castro-Rodríguez, H. Nakai, L. N. Zakharov, A. L. Rheingold, K. Meyer, *Science* **2004**, *305*, 1757.
- [21] G. M. Sheldrick, *SHELX-97 Program for Crystal Structure Solution and Refinement*, Universität Göttingen, Göttingen, **1997**.