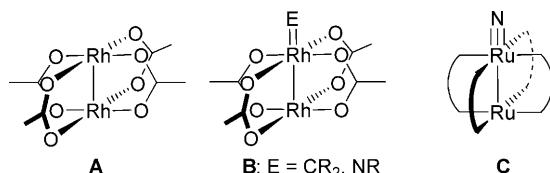


Delokalisierte Metall-Metall- und Metall-Ligand-Mehrfachbindungen in einer linearen Ru–Ru≡N-Einheit: Verlängerung einer normalerweise kurzen Ru≡N-Bindung**

József S. Pap, Serena DeBeer George und John F. Berry*

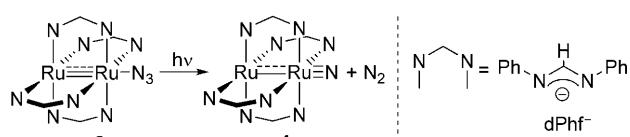
Zweikernige Komplexe mit Metall-Metall-Bindungen, z.B. $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (Schema 1, **A**), zeichnen sich durch ihre Fähig-



Schema 1. Struktur des Katalysators $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (**A**), der formulierten Zwischenstufe (**B**) und der zweikernigen Ru-Modellverbindung (**C**).

keit aus, direkte Funktionalisierungen von C-H-Bindungen zu katalysieren,^[1] indem sie den Transfer von Carben- oder Nitrengruppen (CR₂ bzw. NR) auf organische Substrate vermitteln.^[1] Es wird vermutet, dass die katalytisch aktiven Zwischenstufen dieser C-H-Aktivierungen sowohl eine Metall-Metall-Bindung als auch eine Metall-Ligand-Mehrfachbindung aufweisen, so wie in **B** (Schema 1). Trotz vieler mechanistischer Untersuchungen war es bisher aber nicht gelungen, eine Spezies wie **B** zu isolieren und zu charakterisieren.^[2] Um ein M–M≡E-Metall/Metall-Ligand-System mit Mehrfachbindungen zu synthetisieren, haben wir einen Ru–Ru≡N-Nitridokomplex **C** gewählt (Schema 1), der in dieser Form bislang nicht bekannt war. Die Synthese dieser Spezies sollte durch thermische oder photolytische Zersetzung des entsprechenden $[\text{Ru}_2\text{N}_3]$ -Azidokomplexes gelingen.^[3] Diese Herangehensweise ist attraktiv, weil präparativ nützliche $[\text{Ru}_2(\text{Ligand})_4\text{X}]$ -Komplexe gut bekannt sind^[4] und weil Ru einkernige Ru^{VI}-Nitridokomplexe stabilisieren kann,^[5] die als geeignete Beispiele für Vergleiche mit **C** dienen können.

Für die Synthese verwendeten wir den bereits beschriebenen Azidokomplex $[\text{Ru}_2(\text{dPhf})_4\text{N}_3]$ (**2**, dPhf[−] ist *N,N'*-Diphenylformamidinat(−))^[6] als Ausgangsverbindung für die Photoreaktion (Schema 2), da er intensive Absorptionsban-



Schema 2. Synthese von **1** ausgehend von **2**.

den bei 520 nm und 660 nm aufweist.^[6] Der Nitridokomplex, $[\text{Ru}_2(\text{dPhf})_4\text{N}]$ (**1**), wurde als Monokation in MALDI-TOF-Experimenten mit **2** nachgewiesen. Bei niedriger Laserleistung wurde nur ein Satz von Signalen detektiert, der um 984.1 amu zentriert ist und die charakteristische Isotopenverteilung der natürlichen Ru-Isotope aufweist; wir ordnen diese Signale der Spezies $[\text{2} - \text{N}_3]^+$ zu. Bei höherer Laserleistung zeigt sich ein neuer Satz von Signalen, der um 14 amu zu höheren Massen verschoben ist und den wir eindeutig der Spezies **1**⁺ (998.1 amu) zuschreiben. Die Zuordnung wird durch das berechnete Isotopenmuster untermauert.^[7]

Aufgrund seines Quartett-Grundzustandes zeigt **2** ein ausgeprägtes $S = 3/2$ -Signal ($g_{\text{eff}} = 4.22$) im X-Band-EPR-Spektrum bei 8 K. Die Photolyse von **2** bei −40 °C erzeugt ein neues, scharfes $S = 1/2$ -EPR-Signal, das von einer hochreaktiven Spezies herrühren muss, da es bei dieser Temperatur schnell abnimmt. Durch Photolyse von gefrorenen Proben von **2** in CH_2Cl_2 bei 77 K konnten wir die Ausbeute dieser neuen Spezies maximieren und die mit ihrer Bildung einhergehende Farbveränderung von Violett nach Rosa verfolgen (UV/Vis-Spektren siehe Hintergrundinformationen). Das neue axiale EPR-Signal (Abbildung 1) zeigt eindeutig eine $S = 1/2$ -Spezies, bei der es sich vermutlich um das Photo-oxidationsprodukt $[\text{Ru}_2(\text{dPhf})_4\text{N}]$ (**1**) handelt, da die Photo-oxidation formal zwei Elektronen von der Ru₂-Einheit abzieht und somit nur ein ungepaartes Elektron in einem Ru₂-δ*-Orbital verweilt. Simulation der EPR-Daten ergab die g-Tensorkomponenten $g_{\perp} = 2.189$ und $g_{\parallel} = 1.900$, übereinstimmend mit einer axialen Molekülsymmetrie. Der g_{\parallel} -Wert von unter 2.00 deutet auf eine Spin-Bahn-Kopplung mit unbesetzten d-Molekülorbitalen und damit auf eine höhere Oxidationsstufe des Ru₂-Kerns hin. Wesentlich bessere Simulationen wurden erhalten, wenn Hyperfeinkopplung zu ¹⁰¹Ru- und ⁹⁹Ru-Kernen berücksichtigt wurde (beide Kerne haben $I = 5/2$ mit 17 % bzw. 12.8 % natürlicher Isotopenhäufigkeiten).

[*] Dr. J. S. Pap, Dr. J. F. Berry
Department of Chemistry, University of Wisconsin
1101 University Ave., Madison, WI 53706 (USA)
Fax: (+1) 608-262-6143
E-Mail: berry@chem.wisc.edu

Dr. S. DeBeer George
Stanford Synchrotron Radiation Light Source, SLAC
Stanford University, Stanford, CA 94309 (USA)

Wir danken der University of Wisconsin für finanzielle Unterstützung, Prof. Thomas Brunold für Zugang zur Resonanz-Raman-Anlage und Michael Nippe für seine Hilfe mit der Massenspektrometrie und die Übersetzung des Manuskripts ins Deutsche. Die Messungen am SSRL wurden durch das DOE (BES) unterstützt, das SMB-Programm durch die NIH, NCRR, BMTP und das DOE (BER).

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200804397> zu finden.

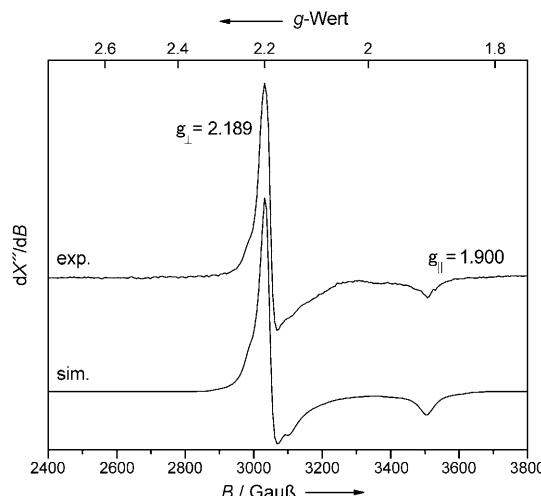


Abbildung 1. X-Band-EPR-Spektrum von **1** bei 110 K (oben) und simuliertes Spektrum (unten).

figkeit), die statistisch über die beiden ungleichen Ru-Positionen verteilt sind. Die Hyperfeinkopplung (A) zwischen dem ungepaarten Elektron und den magnetischen Momenten der Kerne der beiden nicht-äquivalenten Rutheniumatome ist deutlich verschieden ($A_{\perp}^{\text{Ru1}} = 20 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ und $A_{\parallel}^{\text{Ru1}} = 35 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$; $A_{\perp}^{\text{Ru2}} = 6 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$ und $A_{\parallel}^{\text{Ru2}} = 11 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$), obgleich beide Hyperfeintensoren axial symmetrisch sind, wie es im Einklang mit der Molekülgeometrie von **1** ist.

Im Resonanz-Raman(RR)-Spektrum einer photolyisierten Probe von **2** (Abbildung 2) ist die markante Strettschwingung der Azidgruppe (2058 cm^{-1} in **2**) nicht mehr vorhanden, übereinstimmend mit der photochemischen Erzeugung von **1**. Stattdessen erscheint eine neue Gruppe von überlappenden Signalen mit einem Maximum um 847.2 cm^{-1} , die im IR-Spektrum von **2** nicht erkennbar ist.^[7] In einem Markierungsexperiment wurde eine isotopenmarkierte Form von **2** hergestellt, **15N-2**, in der der Azidoliganden an das Rutheniumzentrum erfolgt hier mit gleicher Wahrscheinlichkeit entweder durch ein ^{15}N - oder ein ^{14}N -Atom. Die Photolyse von **15N-2** ergibt **1** und **15N-1**, in dessen RR-Spektrum die Bande bei 847.2 cm^{-1} eine Isotopenverschiebung zu 822.6 cm^{-1} erfährt (Abbildung 2). Zu beachten ist, dass keine anderen Banden auf die Isotopenmarkierung hin erscheinen. Die Verschiebung um 24.6 cm^{-1} entspricht fast genau der berechneten Isotopenverschiebung für eine Ru≡N-Strettschwingung, $\nu(\text{Ru} \equiv \text{N})$, basierend auf der Änderung der reduzierten Massen (25.1 cm^{-1}). Daher ordnen wir die Bande bei 847.2 cm^{-1} der $\nu(\text{Ru} \equiv \text{N})$ -Mode von **1** zu. Die Bestrahlung eines KBr-Presslings von **2** führte zu ähnlichen Veränderungen im IR-Spektrum.^[7] Folglich ist die $\nu(\text{Ru} \equiv \text{N})$ -Mode, die bei Raumtemperatur bei 851.5 cm^{-1} im IR-Spektrum beobachtet wird, sowohl IR- als auch Raman-aktiv, so wie es für eine Schwingung mit a_1 -Symmetrie in der Punktgruppe C_{4v} erwartet wird.

Es ist aufschlussreich, die Energie der $\nu(\text{Ru} \equiv \text{N})$ -Mode in **1** mit den Energien einkerniger Ru^{VI}-Nitridoverbindungen zu vergleichen,^[5] da die Strettschwingungsfrequenz ein direkter

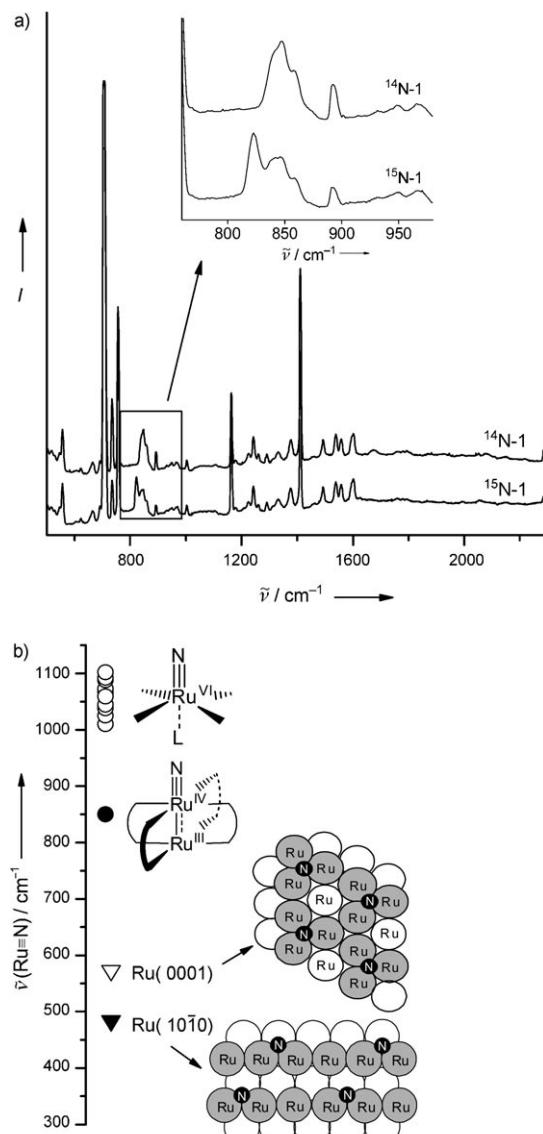


Abbildung 2. a) Resonanz-Raman-Spektren von **1** und **15N-1**, gemessen bei 77 K mit einer Anregungswellenlänge von 514.5 nm. b) Vergleich der Ru-N-Strettschwingungsfrequenzen von Ru^{VI} -Nitridokomplexen (○), N-Atomen an Ru-Einkristalloberflächen (ν_{\perp} -Moden; ▽ und ▼) und **2** (●).

Indikator der Bindungsstärke ist. In Ru^{VI}-Nitridoverbindungen liegt die Energie der $\nu(\text{Ru} \equiv \text{N})$ -Mode gewöhnlich zwischen 1000 und 1100 cm^{-1} (Abbildung 2), entsprechend einer Bindungsordnung von 3 (ein bindendes σ - und zwei bindende π -Molekülorbitale werden durch Überlappung der gefüllten N(2p)- mit den leeren d_{z^2} -, d_{xz} - und d_{yz} -Atomorbitalen des Ru gebildet). Wir können die $\nu(\text{Ru} \equiv \text{N})$ -Mode von **1** auch mit Ru-N-Strettschwingungsfrequenzen von N-Atomen vergleichen, die an Ru(0001)- ($\nu_{\perp}(\text{Ru} \equiv \text{N}) 573 \text{ cm}^{-1}$)^[8a,b] und Ru(1010)-Oberflächen ($\nu_{\perp}(\text{Ru} \equiv \text{N}) 484 \text{ cm}^{-1}$)^[8c] gebunden sind und Schlüsselwissenstufen bei der Ammoniaksynthese im Haber-Bosch-Verfahren sind. Diese Schwingungsenergien sind viel niedriger als die der einkernigen Komplexe und die von **1**, was in schwächeren bindenden Wechselwirkungen und der teilweisen Koordination von N-Atomen zu drei benach-

barten Ru-Atomen begründet ist. Die beobachteten großen Ru-N-Abstände (1.93 Å an Ru(0001)-Oberflächen)^[8a] sind im Einklang mit schwachen, aber signifikanten Bindungen. Ein wichtiger Bestandteil der Bindungsstruktur sind Wechselwirkungen der N(2p)-Orbitale mit d_{z²}-Orbitalen von drei Ru-Atomen auf der Oberfläche, wobei die antibindenden Ru₃N-Kombinationen energetisch oberhalb der Fermi-Energie liegen und dadurch unbesetzt bleiben.^[8a, 9] Somit fungieren die delokalisierten Energieniveaus der Ru-Atome als „Puffer“ für Elektronen, die die Ru-N-Bindung destabilisieren würden. Die neue Ru–Ru≡N-Spezies **1** liegt nun zwischen den beiden Extremen der einkernigen Ru^{VII}-Nitridokomplexe und den oberflächengebundenen Stickstoffatomen, was eine neue Art von Metall-Stickstoff-Wechselwirkung anzeigt.

Wegen der Instabilität von **1** in Lösungen war es nicht möglich, diese Spezies in kristalliner Form zu erhalten. Strukturelle Informationen von **1** wurden daher durch Röntgenabsorptionsspektroskopie (XAS) gewonnen. Abbildung 3 zeigt die Ru-K-Kanten von gefrorenen Lösungen von

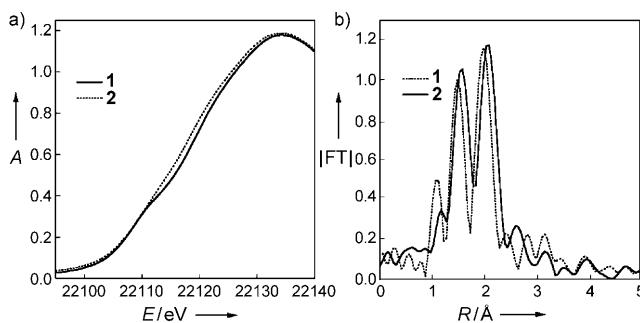


Abbildung 3. a) Vergleich der normalisierten Spektren an der Ru-K-Kante von **1** und **2**. b) Fourier-Transformationen von **1** und **2**, ohne Korrektur für Phasenverschiebung.

2 vor und nach Bestrahlung, für die anhand der EPR-Spektren ca. 85 % Umwandlung zu **1** bestätigt wurde. Der Kantenbereich von **2**, der dem von polykristallinen Proben von **2** stark ähnelt, ist breit und ohne Besonderheiten mit einer Hauptbeugung von 22116.5 eV. Die Kantenenergie von **1**, 22117.9 eV, ist um ca. 1 eV größer als die von **2**, bezeichnend für eine Erhöhung der formalen Ru-Oxidationsstufe von +1 pro Ru-Atom. Diese Änderung ist in Einklang mit der Oxidation des Ru₂⁵⁺-Kerns in **2** zu einem neuen Ru₂⁷⁺-Kern in **1**. Zudem zeigt **1** eine Vorkantenschulter, die der Mischung von p,d-Orbitalen in den virtuellen Orbitalniveaus der Ru-N-σ-Wechselwirkung zugeschrieben werden kann. Die Schulter könnte auch von einem 1s→5p-Übergang stammen, der durch einen Ligand-Metall-Ladungstransfer vermittelt wird, der wiederum durch die kovalente Wechselwirkung zwischen Ru und dem Nitridoliganden verstärkt würde.

Zur Bestimmung der Ru-Ligand-Bindungslängen wurde der EXAFS-Bereich des XAS-Spektrums analysiert. Die Spektren von gefrorenen Lösungen von **2** in CH₂Cl₂ ähneln denen der festen Proben. Bedeutend ist, dass für beide Proben Strukturparameter an die experimentellen Daten angeglichen werden können (4.5 Ru-N-Vektoren von 2.06 Å und 1 Ru-Ru-Vektor von 2.33 Å), die mit der Kristallstruktur von **2** vereinbar sind (Bindungslängen: Ru–N 2.06–2.08 Å,

Ru–Ru 2.34 Å).^[6] Die EXAFS-Daten von **1** unterscheiden sich deutlich zu denen von **2** und konnten nicht ohne Einbeziehung eines kurzen Ru-N-Vektors von 1.76 Å angeglichen werden, den wir der Ru≡N-Gruppe zuordnen. Während die anderen Ru-N-Bindungen in **1** mit 2.07 Å unverändert bleiben, ist die Ru–Ru-Bindung nun mit 2.42 Å wesentlich länger als in **2** (um ca. 0.09 Å), was auf eine Schwächung der Metall-Metall-Mehrfachbindung hindeutet. Die Ru≡N-Bindung in **1** ist zudem viel länger (um ca. 0.16 Å) als die Ru≡N-Bindungen einkerniger Ru^{VII}-Nitridospezies.^[5] Die einzige terminale Ru≡N-Bindungslänge, die zu der in **1** vergleichbar ist, wurde in einer Ru^V-Nitridospezies gefunden (ca. 1.74 Å),^[10] in der eines der drei d-Elektronen des Ru^V-Ions ein antibindendes Ru-N-π*-Orbital besetzt, wodurch die Bindungsordnung verringert und die Ru≡N-Bindung verlängert wird.

Mithilfe von DFT-Studien wurde die elektronische Struktur des Modellkomplexes [Ru₂(HNCHNH)₄N] (**1mod**) berechnet. In diesem Modell von **1** sind die acht Phenylringe durch Wasserstoffatome ersetzt. Die Struktur von **1mod** konvergierte zu einem Energieminimum, an dem die Bindungslängen von 2.51 Å für die Ru–Ru- und 1.72 Å für die Ru≡N-Bindung in annehmbarer Übereinstimmung mit den durch EXAFS bestimmten Bindungslängen von **1** sind. Andere Eigenschaften von **1mod** wurden ebenfalls berechnet, einschließlich sämtlicher Schwingungsfrequenzen, wie der Ru–Ru-Streckschwingung (230 cm⁻¹), die allerdings nicht experimentell beobachtet werden konnte. Die berechnete Energie der ν(Ru≡N)-Mode ist mit 882 cm⁻¹ in guter Übereinstimmung mit dem experimentell bestimmten Wert von 848 cm⁻¹. Der g-Tensor von **1mod** wurde zu g_{||}=1.92 und g_⊥=2.62 berechnet und spiegelt qualitativ gut das experimentelle EPR-Spektrum wider, insowein beide g-Tensoren axial sind mit g_{||}<2.00. Der berechnete Wert für g_⊥ ist deutlich verschieden vom beobachteten Wert (2.19). Das ist allerdings zu erwarten, da das ungepaarte Elektron ein Orbital mit Ru₂-δ*-Charakter besetzt, das zudem einen Hauptbeitrag des äquatorialen Liganden enthält (HNCHNH⁻ in **1mod**, dPhF⁻ in **1**).

Die elektronische Struktur von **1mod** ist einzigartig. Durch die starken Wechselwirkungen der σ- und π-Orbitale erzeugt das terminale N-Atom eine bedeutende Störung der typischen Orbitalordnung der Ru₂-Orbitale von σ, 2π, δ, δ*, 2π*, σ*.^[4] Die Ru₂-Orbitale mit δ-Symmetrie bleiben unverändert, während die σ- und π-Orbitalsätze Ru–Ru≡N-Dreizentrenorbitale bilden (Abbildung 4). Diese bestehen aus bindenden, nichtbindenden (nb) und antibindenden (*) Kombinationen der σ-Orbitale (gebildet durch Überlapp der d_{z²}-Orbitale von Ru mit dem p_z-Orbital von N) und der π-Orbitale (gebildet durch Überlapp der d_{xz}- und d_{yz}-Orbitale von Ru mit den p_x- und p_y-Orbitalen von N). Durch Auffüllen aller Orbitale mit neun Elektronen des Ru₂⁷⁺-Kern und sechs Elektronen des Nitridoliganden (ein einsames Elektronenpaar verweilt am N-Atom) erhält man die Elektronenkonfiguration σ²π⁴δ²σ(nb)²π(nb)⁴δ*¹. Das ungepaarte Elektron besetzt somit ein Ru₂-δ*-Orbital, das keinerlei N-Charakter hat und das unsymmetrisch über beide Ru-Atome verteilt ist (was sowohl das Fehlen von ¹⁴N-Superhyperfeinwechselwirkungen im EPR-Spektrum als auch die beiden unterschiedlichen A-Tensoren des Ru erklärt). Die Ru–Ru≡N-Einheit

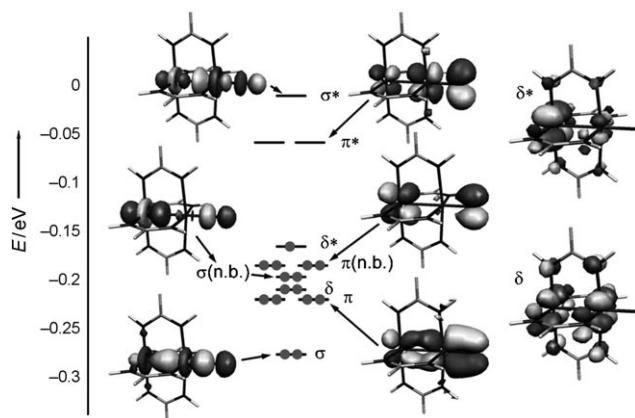


Abbildung 4. Molekülorbitaldiagramm von **1mod** (berechnet mit DFT) mit Orbitalenergien in eV und den Konturoberflächen der σ - und π -Dreizentrenorbitale. δ -Orbitale sind rechts gezeigt, und die Elektronenkonfiguration ist durch Punkte symbolisiert.

besteht somit aus einer Dreizentren-Vierelektronen(3c4e)- σ -Bindung und zwei orthogonalen 3c4e- π -Bindungen. Wir postulieren, dass diese Bindungsdelokalisierung über die Ru-Ru≡N-Kette die Verlängerung der Ru-Ru- und der Ru≡N-Bindungen verursacht und entscheidend dafür ist, dass Nitridoverbindungen von Ru in der relativ niedrigen formalen Oxidationsstufe +3.5 stabilisiert werden. Die Stabilisierung erfolgt, weil die nichtbindenden Ru–Ru≡N-Orbitale Elektronen aufnehmen können, die in einem einkernigen Komplex die antibindenden Ru≡N-Orbitale besetzen würden. Dies erinnert an die Funktion der Ru-Metallatome als Elektronenreservoir für oberflächengebundene N-Atome. Eine alternative Formulierung der Oxidationszustände in **1** wäre ein Ru⁷⁺-Kern mit einer lokalisierten elektronischen Struktur, d.h. Ru^{II}-Ru^V. Für diese Möglichkeit spricht, dass die Ru≡N-Bindung in **1** (1.76 Å) ähnlich lang ist wie in einem anderen Ru^V-Nitridokomplex (ca. 1.74 Å),^[10] jedoch lassen die DFT-Rechnungen zu **1mod** ein delokalisiertes System ohne gefüllte π^* -Orbitale vermuten. Zudem wurden keine N-Hyperfeinwechselwirkungen im EPR-Spektrum von **1** beobachtet, was für ein echtes Ru^V-Nitridozentrum zu erwarten wäre.

Zusammenfassend wurde zum ersten Mal gezeigt, dass ein Komplex mit Metall-Metall-Mehrfachbindungen fähig ist, einen terminalen Liganden über Mehrfachbindungen zu koordinieren. Dieser Komplex wird durch Elektronendelokalisierung über das zweite Metallatom stabilisiert, was zu nichtbindenden MO-Kombinationen führt. Diese können Elektronen aufnehmen, die in einem einkernigen Komplex antibindende Orbitale besetzen würden. Die beispiellose elektronische Struktur von **1** könnte uns zu einem besseren Verständnis der einzigartigen Fähigkeit von Verbindungen mit Metall-Metall-Bindungen führen, Insertionen von Carben- oder Nitrengruppen in C-H-Bindungen zu vermitteln. Wir können vermuten, dass, analog zu der in der Delokalisierung begründeten Verlängerung der Ru≡N-Bindung in **1**, Carbene und Nitrene schwächere Bindungen zu Rh₂-Katalysatoren als zu einkernigen Komplexen bilden, wodurch sie labiler und besser verfügbar werden für den Einbau in ein Substrat.

Experimentelles

Zur Umwandlung von **2** in **1** wurden gefrorene Lösungen von **1** in CH₂Cl₂ (0.5–2 mM) in einem Bad aus flüssigem Stickstoff unter Stickstoffatmosphäre bestrahlt. Als Lichtquelle diente entweder ein Argonlaser (Coherent I-305 Ar⁺, 514.5-nm-Bande; für RR) oder eine Quecksilberdampflampe (350 nm) in einem photochemischen Reaktor (Rayonet RPR-200; für EPR und XAS/EXAFS). Da die meisten RR-Proben bei anderen Wellenlängen photolysiert wurden als die EPR- und XAS-Proben, wurde eine RR-Probe im Photoreaktor bei 350 nm bestrahlt. Das resultierende Raman-Spektrum war identisch mit dem nach Bestrahlung mit 514.5 nm. Die beste Ausbeute (80–85 %, ermittelt durch EPR-Spektroskopie) wurde nach 8 h kontinuierlicher Bestrahlung bei 77 K im Photoreaktor erzielt.

Eingegangen am 5. September 2008,
veränderte Fassung am 11. Oktober 2008
Online veröffentlicht am 25. November 2008

Stichwörter:

Delokalisierte Bindungen · Metall-Metall-Wechselwirkungen · Nitride · Photooxidationen · Ruthenium

- [1] a) H. M. L. Davies, J. R. Manning, *Nature* **2008**, *451*, 417; b) M. P. Doyle, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 9253; c) D. J. Timmons, M. P. Doyle in *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 3. Aufl. (Hrsg.: F. A. Cotton, C. A. Murillo, R. A. Walton), Springer, New York, **2005**; d) M. P. Doyle, T. Ren, *Prog. Inorg. Chem.* **2001**, *49*, 113; e) C. G. Espino, J. Du Bois in *Modern Rhodium Catalyzed Organic Reactions* (Hrsg.: P. A. Evans), Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [2] Ein zweikerniger Rhodiumkomplex mit axialem N-heterocyclic Carbenliganden wurde beschrieben (J. P. Snyder, A. Padwa, T. Stengel, A. J. Arduengo III, A. Jockisch, H.-J. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 11318), allerdings wurde für die Rh-C-Bindung kein klarer Mehrfachbindungscharakter festgestellt.
- [3] a) W. A. Nugent, J. M. Mayer, *Metal-Ligand Multiple Bonds*, Wiley, New York, **1988**; b) R. A. Eikey, M. M. Abu-Omar, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, *243*, 83.
- [4] P. Angaridis in *Multiple Bonds between Metal Atoms*, 3. Aufl. (Hrsg.: F. A. Cotton, C. A. Murillo, R. A. Walton), Springer, New York, **2005**, S. 377–430.
- [5] a) S. K.-Y. Leung, J.-S. Huang, J.-L. Liang, C.-M. Che, Z.-Y. Zhou, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 354; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 340; b) W.-L. Man, T.-M. Tang, T.-W. Wong, T.-C. Lan, S.-M. Peng, W.-T. Wong, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 478; c) P.-M. Chan, W.-Y. Yu, C.-M. Che, K.-K. Cheung, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 3183; d) K.-L. Yip, W.-Y. Yu, P.-M. Chan, N.-Y. Zhu, C.-M. Che, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2003**, 3556; e) H.-C. Liang, P. A. Shapley, *Organometallics* **1996**, *15*, 1331.
- [6] W.-Z. Chen, V. DeSilva, C. Lin, J. Abellard, D. M. Marcus, T. Ren, *J. Cluster Sci.* **2005**, *16*, 151.
- [7] Siehe die Hintergrundinformationen für weitere Einzelheiten.
- [8] a) S. Schwegmann, A. P. Seitsonen, H. Dietrich, H. Bludau, H. Over, K. Jacobi, G. Ertl, *Chem. Phys. Lett.* **1997**, *264*, 680; b) H. Shi, K. Jacobi, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 9248; c) H. Dietrich, K. Jacobi, G. Ertl, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 9313.
- [9] R. Hoffmann, *Rev. Mod. Phys.* **1988**, *60*, 601.
- [10] L. Bonomo, E. Solari, R. Scopelliti, C. Floriani, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2597; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2529. Ein vierfach koordinierter Ru^{IV}-Nitridokomplex ist ebenfalls bekannt, in dem allerdings eine kurze (1.63 Å) Ru≡N-Bindung vorliegt; siehe: A. Walstrom, M. Pink, X. Yang, J. Tomaszewski, M.-H. Baik, K. G. Caulton, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 5330.