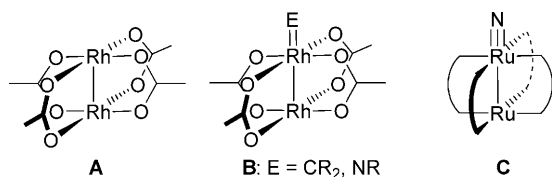


Delokalisierte Metall-Metall- und Metall-Ligand-Mehrfachbindungen in einer linearen Ru–Ru≡N-Einheit: Verlängerung einer normalerweise kurzen Ru≡N-Bindung**

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

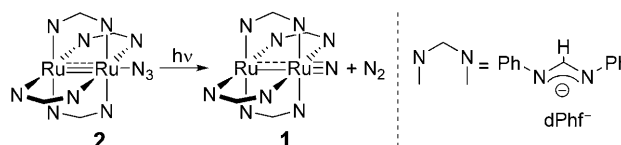
Zweikernige Komplexe mit Metall-Metall-Bindungen, z. B. $[\text{Rh}_2(\text{OAc})_4]$ (Schema 1, **A**), zeichnen sich durch ihre Fähig-



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 Nitrgruppen (CR_2 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 $\text{M–M=E-Metall/Metall-Ligand-System}$ mit Mehrfachbindungen zu synthetisieren, haben wir einen $\text{Ru–Ru}\equiv\text{N}$ -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 $[\text{2–N}_3]^+$ 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 Photooxidationsprodukt $[\text{Ru}_2(\text{dPhf})_4\text{N}]$ (**1**) handelt, da die Photooxidation formal zwei Elektronen von der Ru_2 -Einheit abzieht und somit nur ein ungepaartes Elektron in einem $\text{Ru}_2\text{-}\delta^*$ -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 Ru_2 -Kerns hin. Wesentlich bessere Simulationen wurden erhalten, wenn Hyperfeinkopplung zu ^{101}Ru - und ^{100}Ru -Kernen berücksichtigt wurde (beide Kerne haben $I = 5/2$ mit 17% bzw. 12.8% natürlicher Isotopenhäu-

[*] 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 LLight 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, NCCR, BMTP und das DOE (BER).

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

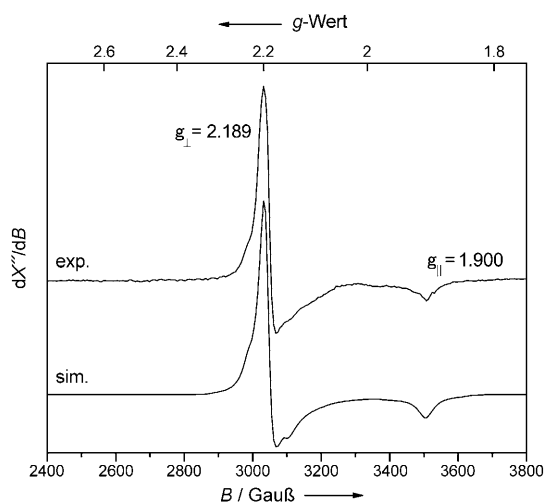


Abbildung 1. X-Band-EPR-Spektrum von **1** bei 110 K (oben) und simuliertes Spektrum (unten).

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 photolysierten Probe von **2** (Abbildung 2) ist die markante Streckschwingung 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 isotope markierte Form von **2** hergestellt, $^{15}\text{N-2}$, in der der Azidoligand ein ^{15}N -Atom enthält ($^{15}\text{N-}^{14}\text{N-}^{14}\text{N}$). Die Koordination des Azidoliganden an das Rutheniumzentrum erfolgt hier mit gleicher Wahrscheinlichkeit entweder durch ein ^{15}N - oder ein ^{14}N -Atom. Die Photolyse von $^{15}\text{N-2}$ ergibt **1** und $^{15}\text{N-1}$, 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 $\text{Ru}\equiv\text{N}$ -Streckschwingung, $\nu(\text{Ru}\equiv\text{N})$, 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 Streckschwingungsfrequenz ein direkter

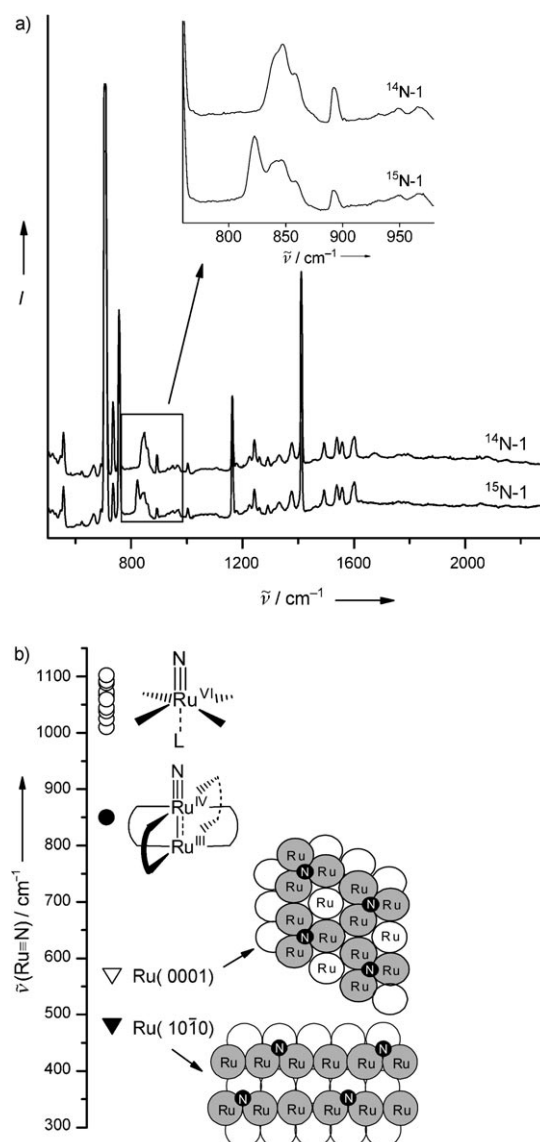


Abbildung 2. a) Resonanz-Raman-Spektren von **1** und $^{15}\text{N-1}$, gemessen bei 77 K mit einer Anregungswellenlänge von 514.5 nm. b) Vergleich der Ru-N-Streckschwingungsfrequenzen von Ru^{VI} -Nitridokomplexen (○), N-Atomen an Ru-Einkristalloberflächen (ν_{\perp} -Moden; ▽ und ▼) und **2** (●).

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 $\text{N}(2p)$ - 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-Streckschwingungsfrequenzen von N-Atomen vergleichen, die an $\text{Ru}(0001)$ - ($\nu_{\perp}(\text{Ru}\equiv\text{N})$ 573 cm^{-1})^[8a,b] und $\text{Ru}(10\bar{1}0)$ -Oberflächen ($\nu_{\perp}(\text{Ru}\equiv\text{N})$ 484 cm^{-1})^[8c] gebunden sind und Schlüsselzwischenstufen 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_{z^2} -Orbitalen von drei Ru-Atomen auf der Oberfläche, wobei die antibindenden Ru_3N -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 $Ru-Ru\equiv N$ -Spezies **1** liegt nun zwischen den beiden Extremen der einkernigen Ru^{VI} -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

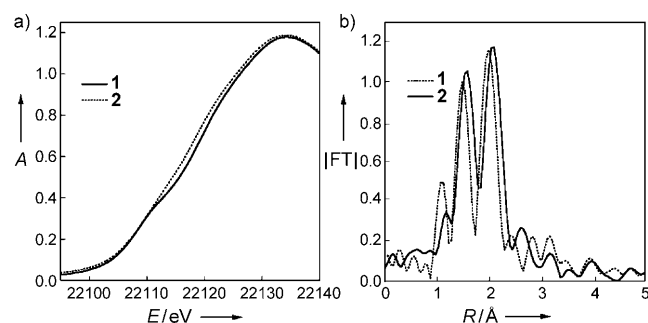


Abbildung 3. a) Vergleich der normalisierten Spektren an der Ru-K-Kante von **1** und **2**. b) Fourier-Transformationen von **1** und **2**, ohne Korrektur für Phasenverschiebung.

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 Ru_2^{5+} -Kerns in **2** zu einem neuen Ru_2^{7+} -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 $1s \rightarrow 5p$ -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 CH_2Cl_2 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 $Ru\equiv N$ -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 $Ru\equiv N$ -Bindung in **1** ist zudem viel länger (um ca. 0.16 Å) als die $Ru\equiv N$ -Bindungen einkerniger Ru^{VI} -Nitridospezies.^[5] Die einzige terminale $Ru\equiv N$ -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 $Ru\equiv N$ -Bindung verlängert wird.

Mithilfe von DFT-Studien wurde die elektronische Struktur des Modellkomplexes $[Ru_2(HNCHNH)_4N]$ (**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 $Ru\equiv N$ -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 $\nu(Ru\equiv N)$ -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 $g_{\parallel} = 1.92$ und $g_{\perp} = 2.62$ berechnet und spiegelt qualitativ gut das experimentelle EPR-Spektrum wider, insofern beide g-Tensoren axial sind mit $g_{\parallel} < 2.00$. Der berechnete Wert für g_{\perp} ist deutlich verschieden vom beobachteten Wert (2.19). Das ist allerdings zu erwarten, da das ungepaarte Elektron ein Orbital mit Ru_2 - 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 Ru_2 -Orbitale von σ , 2π , δ , δ^* , $2\pi^*$, σ^* .^[4] Die Ru_2 -Orbitale mit δ -Symmetrie bleiben unverändert, während die σ - und π -Orbitalsätze $Ru-Ru\equiv N$ -Dreizentrenorbitale bilden (Abbildung 4). Diese bestehen aus bindenden, nichtbindenden (nb) und antibindenden (*) Kombinationen der σ -Orbitale (gebildet durch Überlapp der d_{z^2} -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 Ru_2^{7+} -Kern und sechs Elektronen des Nitridoliganden (ein einsames Elektronenpaar verweilt am N-Atom) erhält man die Elektronenkonfiguration $\sigma^2\pi^4\delta^2\sigma(nb)^2\pi(nb)^4\delta^*$. Das ungepaarte Elektron besetzt somit ein Ru_2 - δ^* -Orbital, das keinerlei N-Charakter hat und das unsymmetrisch über beide Ru-Atome verteilt ist (was sowohl das Fehlen von ^{14}N -Superhyperfeinwechselwirkungen im EPR-Spektrum als auch die beiden unterschiedlichen A-Tensoren des Ru erklärt). Die $Ru-Ru\equiv N$ -Einheit

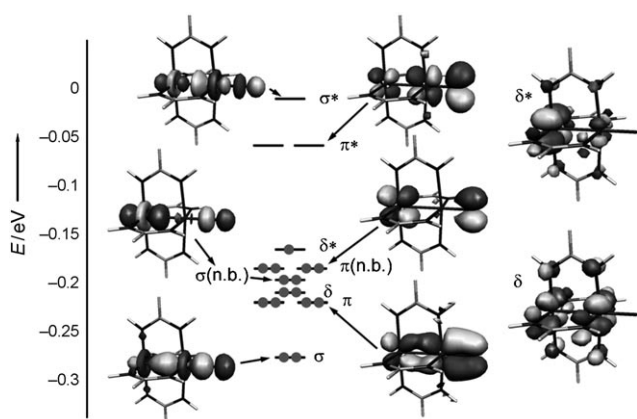


Abbildung 4. Molekülorbitaldiagramm von **1 mod** (berechnet mit DFT) mit Orbitalenergien in eV und den Konturoberflächen der σ - und π -Dreizentrenorbitale. δ -Orbitale sind rechts gezeigt, und die Elektronenkonfiguration ist durch Punkte symbolisiert.

besteht somit aus einer Dreizentren-Vierelektronen($3c4e$)- σ -Bindung und zwei orthogonalen $3c4e$ - π -Bindungen. Wir postulieren, dass diese Bindungsdelokalisierung über die Ru–Ru \equiv N-Kette die Verlängerung der Ru–Ru- und der Ru \equiv 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 \equiv N-Orbitale Elektronen aufnehmen können, die in einem einkernigen Komplex die antibindenden Ru \equiv 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 Ru $_2^{7+}$ -Kern mit einer lokalisierten elektronischen Struktur, d.h. Ru II –Ru V . Für diese Möglichkeit spricht, dass die Ru \equiv 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 **1 mod** 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 Nitregruppen in C–H-Bindungen zu vermitteln. Wir können vermuten, dass, analog zu der in der Delokalisierung begründeten Verlängerung der Ru \equiv N-Bindung in **1**, Carbene und Nitre schwächere Bindungen zu Rh $_2$ -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 CH $_2$ Cl $_2$ (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 Quecksilberdampf Lampe (350 nm) in einem photochemischen Reaktor (Rayonet RPR-200; für EPR und XAS/EXAFS). Da die meisten RR-Proben bei anderen Wellenlängen photolytisch 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-heterocyclischem 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 \equiv 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.