

# Das ungeradzahlig elektronenkonfigurierte Komplexion [Ru<sup>k</sup>(NO<sup>m</sup>)(Q<sup>n</sup>)(terpy)]<sup>2+</sup> mit zwei idealtypischen „nicht-unschuldigen“ Liganden\*\*

Atanu Kumar Das, Biprajit Sarkar, Carole Duboc, Sabine Strobel, Jan Fiedler, Stanislav Záliš,  
Goutam Kumar Lahiri und Wolfgang Kaim\*

Koordinationsverbindungen redoxaktiver Übergangsmetalle M eignen sich wegen ihres allgemein wohldefinierten Aufbaus und wegen der Variationsbreite für Metall und redoxaktive „nicht-unschuldige“ Liganden L hervorragend für die Untersuchung intramolekularer Elektronentransferphänomene. Über die Zweikomponenten-Standardkombination M-L hinaus hat sich die Aufmerksamkeit auf symmetrische Dreikomponentenkombinationen gerichtet, wozu ligandverbrückte gemischtvalente Spezies M-L-M<sup>[1]</sup> oder auch Anordnungen wie L-M-L, beispielsweise Komplexe mit metallverbrückten Chelatliganden des Chinon-Typs, gehören.<sup>[2]</sup> Weniger Informationen sind für unsymmetrische Komplexe wie L<sup>1</sup>-M-L<sup>2</sup> verfügbar, die zwei unterschiedliche und damit potenziell miteinander reaktionsfähige nicht-unschuldige Liganden in der Koordinationsphäre eines Übergangsmetalls enthalten.<sup>[3]</sup>

In der hier beschriebenen Studie haben wir drei prototypische Komponenten der Elektronenübertragungsforschung kombiniert und zeigen damit, dass die „Kunst der Festlegung von Oxidationszuständen“<sup>[2a]</sup> auch bei solchen komplizierteren Systemen angewendet werden kann.<sup>[4]</sup> Bei den Komponenten handelt es sich um:

[\*] A. K. Das, Dr. B. Sarkar, Dr. S. Strobel, Prof. Dr. W. Kaim  
Institut für Anorganische Chemie, Universität Stuttgart  
Pfaffenwaldring 55, 70550 Stuttgart (Deutschland)  
Fax: (+49) 711-685-641-65  
E-Mail: kaim@iac.uni-stuttgart.de

Dr. C. Duboc  
Université Joseph Fourier Grenoble 1/CNRS  
Département de Chimie Moléculaire, UMR-5250, ICMG FR-2607,  
CNRS, BP 53, 38041 Grenoble Cedex 9 (Frankreich)  
Dr. J. Fiedler, Dr. S. Záliš  
J. Heyrovský Institute of Physical Chemistry  
Academy of Sciences of the Czech Republic  
18223 Prag (Tschechische Republik)  
Prof. Dr. G. K. Lahiri  
Department of Chemistry, Indian Institute of Technology Bombay,  
Powai, Mumbai-400076 (Indien)

[\*\*] Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (Bonn)  
(SFB 706, Mercator-Gastprofessur für G.K.L., Deutsch-tschechisches Wissenschaftler-Austauschprogramm), dem Fonds der Chemischen Industrie (FCI), der EU (COST D35), der Förderagentur der tschechischen Wissenschaftsakademie (KAN 100400702) und dem Forschungsministerium der Tschechischen Republik (Grant COST OC 139) für Unterstützung dieser Arbeit. Q = 4,6-Di-*tert*-butyl-N-phenyl-*ortho*-iminobenzochinon; terpy = 2,2':6',2''-Terpyridin.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200900767> zu finden.

- 1) [Ru(terpy)]<sup>k</sup> ( $k=2+$  oder  $3+$ ) mit dem meridional koordinierenden und damit konfigurationsbestimmenden dreizähnigen 2,2':6',2''-Terpyridin (obwohl auch potenziell nicht-unschuldig,<sup>[5a]</sup> verhält sich terpy im gegenwärtigen Fall wegen seines negativen Reduktionspotentials<sup>[5b-d]</sup> als redox-invariant und damit als „unschuldig“),
- 2) das NO<sup>m</sup>-Redoxsystem ( $m=+$ , 0 oder  $-$ ), das im Zusammenhang mit biochemisch relevanten Komplexen der Metalle aus der Eisengruppe enorme Aufmerksamkeit erfahren hat,<sup>[6,7]</sup> und
- 3) das vielverwendete<sup>[2a,8,9a]</sup> und kürzlich<sup>[8d]</sup> in einer Übersicht zusammenfassend beschriebene 4,6-Di-*tert*-butyl-N-phenyl-*o*-iminobenzochinon Q<sup>n</sup> in den strukturell identifizierbaren<sup>[2a,8d,9]</sup> Formen des Chinons ( $n=0$ ), des Semichinons ( $n=1-$ ) und der „Catecholat“-Stufe (2-Anilido-phenolato,  $n=2-$ ). Ein metallfreies Iminosemichinon dieser Art konnte isoliert werden,<sup>[8b]</sup> und seine Relevanz<sup>[8e]</sup> für die kupferkatalysierte oxidative Desaminierung durch Aminoxidasen wurde diskutiert.

In allen Fällen (1)–(3) enthalten die einzelnen Redoxgleichgewichte einen paramagnetischen ( $S=\frac{1}{2}$ )-Zustand, nämlich Ruthenium(III) mit Low-Spin-4d<sup>5</sup>-Elektronenkonfiguration, das Nitrosylradikal (NO<sup>·</sup>) oder die *o*-Iminosemichinon-Form (Q<sup>·-</sup>), wobei jede dieser ( $S=\frac{1}{2}$ )-Spezies durch eine typische EPR-Signatur gekennzeichnet ist: eine große g-Faktor-Anisotropie für Ru<sup>III</sup>,<sup>[4e,10]</sup> eine mittlere g-Anisotropie mit einer großen <sup>14</sup>N-Hyperfeinkopplung für NO<sup>·</sup><sup>[11]</sup> und eine kleine g-Anisotropie mit geringer <sup>14</sup>N-Hyperfeinaufspaltung für Q<sup>·-</sup>.<sup>[8,12]</sup>

Die Kombination der drei elektronentransferaktiven Komponenten Ru<sup>II/III/IV</sup>, NO<sup>+/-/-</sup> und Q<sup>0·/-2-</sup> in dem hier vorgestellten System [Ru<sup>k</sup>(NO<sup>m</sup>)(Q<sup>n</sup>)(terpy)]<sup>2+</sup> erlaubt mehrere plausible Alternativen (siehe Abbildung 2). Allein die Kombination zwischen Ruthenium und chinoiden Liganden hat aus folgenden Gründen einiges Interesse hervorgerufen:  
a) mehrdeutige, kontrovers diskutierbare Zuordnungen der Oxidationsstufen,<sup>[4,13]</sup> b) Stabilität und EPR-Zugänglichkeit von Ruthenium(II)-Semichinon-Komplexen<sup>[8a,12a,14]</sup> und deren nicht-triviale Spin-Analyse,<sup>[4a]</sup> c) antiferromagnetische Kopplung zwischen Ru<sup>III</sup> und koordinierten Semichinon-Radikalen,<sup>[4a,d,e,15]</sup> d) die mögliche Stabilisierung weiterer koordinierter Radikale<sup>[16]</sup> und e) das erwiesene Potenzial zweikerniger solcher Systeme für die Katalyse der Wasseroxidation zu O<sub>2</sub>.<sup>[17]</sup>

Außerdem wurde Elektronenübertragung innerhalb von Ruthenium/NO/Chinon-Kombinationen in Zusammenhang mit der photoinduzierten Freisetzung von NO unter physio-

logischen Bedingungen<sup>[7c]</sup> diskutiert sowie in einer neueren Untersuchung zur Ringnitrierung von Chinonliganden nach Reaktion mit NO.<sup>[7d]</sup>

2-Anilino-4,6-di-*tert*-butylphenol<sup>[2a]</sup> und [Ru(terpy)Cl<sub>3</sub>] wurden unter Bildung des Zwischenprodukts [RuCl(Q)-terpy](ClO<sub>4</sub>) umgesetzt, worauf nach Behandlung mit Ag<sup>+</sup>/NO<sub>2</sub><sup>-</sup> der Nitrokomplex [Ru(NO<sub>2</sub>)(Q)(terpy)](ClO<sub>4</sub>) erhalten wurde.<sup>[18]</sup> Ansäubern des Nitrokomplexes lieferte die labile Titelverbindung [Ru(NO)(Q)(terpy)]<sup>2+</sup>, isoliert und strukturell charakterisiert als Bis(hexafluorophosphat)<sup>[18]</sup> in einer von zwei möglichen stellungsisomeren Formen, hier in der stabileren Alternative mit dem NO-Liganden *trans* zum O-Donoratom von Q<sup>n</sup> (Abbildung 1). Die sechs plausiblen Oxidationszustandskombinationen für [Ru<sup>k</sup>(NO<sup>m</sup>)(Q<sup>n</sup>)-(terpy)]<sup>2+</sup> sind in Abbildung 2 in einer dreidimensionalen

Darstellung spezifiziert, in Abhängigkeit von den einzelnen variablen Oxidationsstufen für Ruthenium, NO und Q.

Zu den plausiblen Oxidationsstufenkombinationen (Abbildung 2) zählen Ru<sup>III</sup>(NO<sup>-</sup>)(Q<sup>0</sup>) (eine Fe<sup>III</sup>(NO<sup>-</sup>)-Situation wurde für den „braunen Ring“ des Nitratnachweises etabliert<sup>[7e]</sup>) und Ru<sup>II</sup>(NO<sup>0</sup>)(Q<sup>0</sup>), das die recht robuste Ruthenium(II)/Nitrosylradikal-Einheit {RuNO}<sup>7</sup> enthalten würde.<sup>[11b, 19]</sup>

Der Ru-N-O-Winkel von 175.2(3)<sup>o</sup> und die NO-Streckschwingungsfrequenz bei 1900 cm<sup>-1</sup> im IR-Schwingungsspektrum legen jedoch eine Situation {RuNO}<sup>6</sup> nahe,<sup>[19]</sup> auch wenn in derartigen Zusammenhängen eine gewisse Abweichung möglich ist<sup>[4f]</sup> und ν(NO) selbst bei unverändertem NO<sup>+</sup>-Oxidationszustand recht variabel sein kann.<sup>[20]</sup> Die metrischen Parameter im chinoiden Liganden,<sup>[9]</sup> insbesondere die C1-O1-Bindungslänge von 1.324(4) Å, deuten<sup>[4a]</sup> auf einen Iminobenzosemichinon-Komplex des {RuNO}<sup>6</sup>-Fragments hin. Diese Vermutung wird augenscheinlich durch DFT-Rechnungen<sup>[21]</sup> gestützt (berechneter Ru-N-O-Winkel von 176.3<sup>o</sup> und C1-O1-Abstand von 1.321 Å, mit G03/BPW91 berechnete Stretcheschwingung ν(NO) von 1877 cm<sup>-1</sup>). Remenyi und Kaupp<sup>[4a]</sup> haben jedoch darauf aufmerksam gemacht, dass bei derartigen Struktur-Valenzzustand-Korrelationen große Vorsicht angebracht ist;<sup>[9]</sup> als Ergebnis kann eine „Zustands-Überlagerung“ resultieren, in der zwei Resonanzstrukturen zu einem gewissen Ausmaß zu einer gemischten Beschreibung beitragen.<sup>[4a]</sup> Im hier vorliegenden Fall einer isolierten Spezies mit ungeradzahliger Elektronenkonfiguration erlaubt EPR-Spektroskopie bei hoher Frequenz (285 GHz) und im konventionellen X-Band (9.5 GHz, Abbildung 3a,b) eine eingehendere Analyse. Die

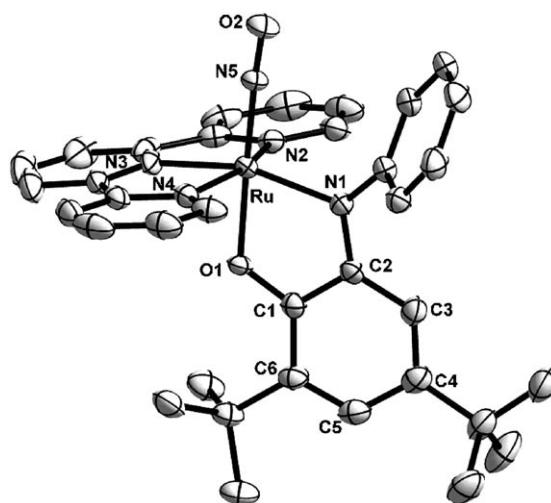


Abbildung 1. Molekülstruktur des Dikations von [Ru(NO)(Q)(terpy)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub> im Kristall. Ausgewählte Bindungslängen (Å) [mit DFT/PBEO berechnete Werte in eckigen Klammern]: Ru–O1 1.965(2) [1.972], Ru–N1 2.078(3) [2.088], N5–O2 1.135(4) [1.142], N1–C2 1.349(4) [1.354], O1–C1 1.324(4) [1.321], C3–C4 1.361(5) [1.384], C4–C5 1.434(6) [1.428], C5–C6 1.378(5) [1.376].

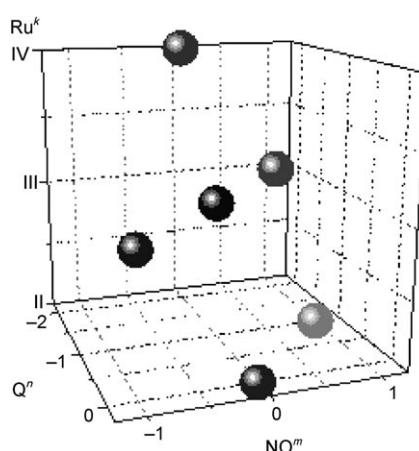


Abbildung 2. Dreidimensionale Darstellung plausibler Oxidationszustandskombinationen im Komplexion [Ru<sup>k</sup>(NO<sup>m</sup>)(Q<sup>n</sup>)-(terpy)]<sup>2+</sup>.

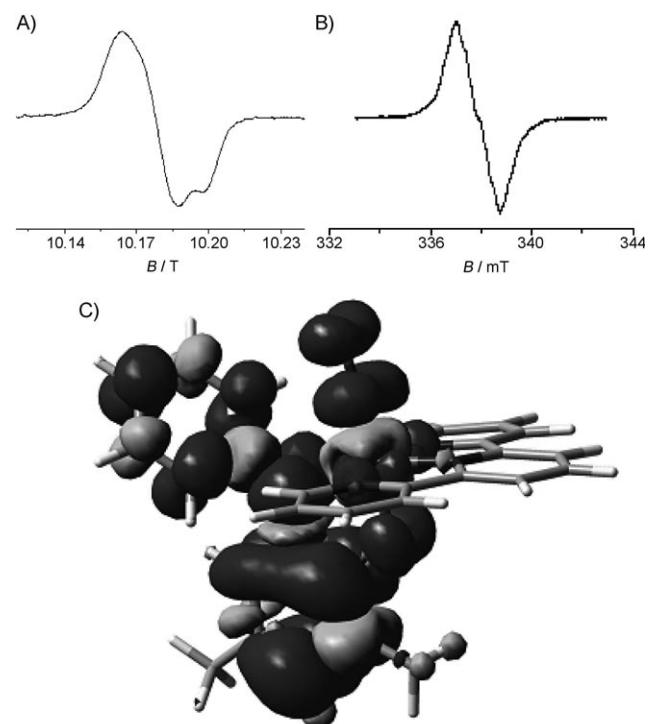


Abbildung 3. EPR-Spektren von [Ru(NO)(Q)(terpy)](PF<sub>6</sub>)<sub>2</sub>: A) bei 285 GHz in glasartig erstarrtem CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Toluol (5 K) und B) bei 9.5 GHz in CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (295 K); C) DFT-berechnete Spindichte.

kaum<sup>[22a]</sup> aufgelöste g-Anisotropie  $g_1-g_3=0.0068$  selbst bei 285 GHz<sup>[22b]</sup> belegt einen sehr geringen Beitrag des Metalls am einfach besetzten Molekülorbital (singly occupied MO, SOMO), trotz der hohen Spin-Bahn-Kopplungskonstante von Ruthenium.<sup>[8a,10a]</sup> Außerdem legt das nur unvollständig hyperfeinaufgelöste EPR-Signal bei 9.5 GHz eine nur geringe Hyperfeinwechselwirkung mit NO und eine verringerte<sup>[12,16]</sup>  $^{14}\text{N}$ (Imin)-Kopplungskonstante nahe.

DFT-Rechnungen liefern eine Bestätigung der Strukturmerkmale (Abbildung 1) und der NO-Streckschwingungsfrequenz, verbunden mit einer Spindichte-Darstellung (Abbildung 3C) mit ca. 15 % Beteiligung der NO-Gruppe. Die relevanten  $^{14}\text{N}$ -Kopplungskonstanten wurden zu 0.46 mT (Imino-N) und 0.09 mT (Nitrosyl-N) berechnet, was den experimentellen Befund eines nur teilweise aufgelösten X-Band-EPR-Spektrums mit ca. 0.4 mT Linienabstand bei Raumtemperatur erklären würde. o-Iminobenzosemichinone ohne zusätzliche Spindelokalisierung weisen typischerweise  $^{14}\text{N}$ -Hyperfeinkopplungen von etwa 0.7 mT auf.<sup>[12]</sup> Das Energiedatum für das Stellungsisomer mit dem NO-Liganden *trans* zum NPh-Donor von Q und einem etwas stärker abgewinkelten Nitrosylliganden (berechneter Ru-N-O-Winkel 169.5°) wurde 2.1 kcal mol<sup>-1</sup> höher gefunden als in der vorliegenden Alternative.

Obwohl eine Dreispin-Situation<sup>[4a,b]</sup>  $\text{Ru}^{\text{III}}(\text{NO}^\cdot)(\text{Q}^-)$  mit Iminosemichinon-Liganden und einem antiferromagnetisch gekoppelten Ruthenium(III)/Nitrosylradikal-Paar ebenfalls zu einem Q-zentriertem Spin führen würde, beweist die Nitrosylstreckschwingungsfrequenz bei 1900 cm<sup>-1</sup> klar die  $\text{NO}^+$ -Formulierung  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO}^+)(\text{Q}^-)(\text{terpy})]^{2+}$ .

Das dergestalt charakterisierte Radikalkomplexion  $[\text{Ru}(\text{NO})(\text{Q})(\text{terpy})]^{2+}$  zeigt bei schon -0.40 V gegen  $\text{Fc}^{+/0}$  in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/0.1\text{M Bu}_4\text{NPF}_6$  eine reversible Einelektronenreduktion. Das Fehlen eines EPR-Signals und die nur mäßige Verschiebung von  $\nu(\text{NO})$  nach ca. 1830 cm<sup>-1</sup> legen nahe, dass hierbei keine  $\text{NO}/\text{Q}^-$  enthaltende Spezies gebildet wird, im Gegensatz zu den postulierten<sup>[16]</sup> aber auch angezweifelten<sup>[17b]</sup> Radikal + Semichinon-Komplexen  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{L})(\text{Q}^\cdot)(\text{terpy})]^n$ , L = O<sup>-</sup> oder RHN<sup>·</sup>, und im Gegensatz zu der eindeutig NO-zentrierten Reduktion mit ca. 300 cm<sup>-1</sup> Verschiebung bei  $E_{1/2}=+0.17$  V gegen  $\text{Fc}^{+/0}$  für das vergleichbare  $[\text{Ru}(\text{NO})-(\text{bpym})(\text{terpy})]^{3+}$  (bpym = 2,2'-Bipyrimidin).<sup>[23]</sup> Im Hinblick auf das relativ negative Reduktionspotential von terpy, z. B. in  $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$ ,<sup>[5d]</sup> lässt sich die Valenzzustandskombination der reduzierten (monokationischen) Form als  $[\text{Ru}^{\text{II}}(\text{NO}^+)(\text{Q}^{2-})(\text{terpy})]^+$  beschreiben. Die vollständige Charakterisierung benachbarter Oxidationszustände sowie das kontrollierte Beeinflussen („tuning“) der chinoiden Komponente sind als nächste Ziele vorgesehen, um derartig anspruchsvolle und ungewöhnliche Elektronenstrukturen zu untersuchen.

Eingegangen am 9. Februar 2009  
Online veröffentlicht am 8. Mai 2009

**Stichwörter:** Chinone · Nicht-unschuldige Liganden · Nitrosylkomplexe · Radikalliganden · Ruthenium

- [1] a) C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, *30*, 1; b) W. Kaim, G. K. Lahiri, *Angew. Chem.* **2007**, *119*, 1808; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 1778; c) D. E. Richardson, H. Taube, *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *60*, 107; d) R. J. Crutchley, *Adv. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 273; e) K. D. Demadis, D. C. Hartshorn, T. J. Meyer, *Chem. Rev.* **2001**, *101*, 2655.
- [2] a) P. Chaudhuri, C. N. Verani, E. Bill, E. Bothe, T. Weyhermüller, K. Wieghardt, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 2213; b) S. Ye, B. Sarkar, F. Lissner, T. Schleid, J. van Slageren, J. Fiedler, W. Kaim, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2140; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2103; c) C. G. Pierpont, C. W. Lange, *Prog. Inorg. Chem.* **1994**, *41*, 331; d) V. Bachler, G. Olbrich, F. Neese, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4179; e) S. Samanta, P. Singh, J. Fiedler, S. Zalis, W. Kaim, S. Goswami, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1625.
- [3] Für Hauptgruppenelement-Systeme vgl. W. Kaim, *Top. Curr. Chem.* **1994**, *169*, 231.
- [4] a) C. Remenyi, M. Kaupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11399; b) K. N. Mitra, S.-M. Peng, S. Goswami, *Chem. Commun.* **1998**, 1685; c) D. Kalinina, C. Dares, H. Kaluarachchi, P. G. Potvin, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 10110; d) E. Bill, E. Bothe, P. Chaudhuri, K. Chlopek, D. Herbian, S. Kokatam, K. Ray, T. Weyhermüller, F. Neese, K. Wieghardt, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 204; e) S. Patra, B. Sarkar, S. M. Mobin, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 6469; f) K. Yang, J. A. Martin, S. G. Bott, M. G. Richmond, *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *254*, 19.
- [5] a) E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, D. A. Tocher, M. A. M. Daniels, *New J. Chem.* **1992**, *16*, 855; b) U. S. Schubert, H. Hofmeier, G. K. Newkome, *Modern Terpyridine Chemistry*; Wiley-VCH, Weinheim, **2006**; c) A. Knödler, J. Fiedler, W. Kaim, *Polyhedron* **2004**, *23*, 701; d) T. Norrby, A. Börje, B. Åkermark, L. Hammarström, J. Alsins, K. Lashgari, R. Norrestam, J. Mårtensson, G. Stenhammar, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5850.
- [6] P. G. Wang, T. B. Cai, N. Taniguchi, *Nitric Oxide Donors*, Wiley-VCH, Weinheim, **2005**.
- [7] a) J. A. Olabe, *Adv. Inorg. Chem.* **2004**, *55*, 61; b) J. A. McCleverty, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 403; c) R. G. de Lima, M. G. Sauaia, D. Bonaventura, A. C. Tedesco, L. M. Bendhack, R. S. da Silva, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 2543; d) N. L. Fry, M. J. Rose, C. Nyitrai, P. K. Mascharak, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11604; e) A. Wanat, T. Schneppensieper, G. Stochel, R. van Eldik, E. Bill, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 4.
- [8] a) S. Ye, B. Sarkar, C. Duboc, J. Fiedler, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 2843; b) S. M. Carter, A. Sia, M. J. Shaw, A. F. Heyduk, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 5838; c) G. Ferrando-Miguel, P. Wu, J. C. Huffman, K. G. Caulton, *New J. Chem.* **2005**, *29*, 193; d) A. I. Poddelsky, V. V. Cherkasov, G. A. Abakumov, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *293*, 291; e) S. Kishishita, T. Okajima, M. Kim, H. Yamaguchi, S. Hirota, S. Suzuki, S. Kuroda, K. Tanizawa, M. Mure, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1041; f) M. Oke, R. T. Y. Ching, L. G. Carter, K. A. Johnson, H. Liu, S. A. McMahon, M. F. White, C. Bloch, Jr., C. H. Botting, M. A. Walsh, A. A. Latiff, M. W. Kennedy, A. Cooper, J. H. Naismith, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7971; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7853.
- [9] a) S. Kokatam, T. Weyhermüller, E. Bothe, P. Chaudhuri, K. Wieghardt, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3709; b) S. Bhattacharya, P. Gupta, F. Basuli, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 5810.
- [10] S. Ghumaan, B. Sarkar, S. Patra, J. van Slageren, J. Fiedler, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3210.
- [11] a) M. Wanner, T. Scheiring, W. Kaim, L. D. Slep, L. M. Baraldo, J. A. Olabe, S. Zalis, E. J. Baerends, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 5704; b) S. Frantz, B. Sarkar, M. Sieger, W. Kaim, F. Roncaroli, J. A. Olabe, S. Zalis, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2004**, 2902.
- [12] a) E. Waldhör, B. Schwederski, W. Kaim, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 2109; b) H. B. Stegmann, K. B. Ulmschneider, K. Hieke, K. Scheffler, *J. Organomet. Chem.* **1976**, *118*, 259.

- [13] a) M. Haga, E. S. Dodsworth, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1986**, 25, 447; b) H. Masui, A. B. P. Lever, P. Auburn, *Inorg. Chem.* **1991**, 30, 2402; c) M. Ebadi, A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **1999**, 38, 467.
- [14] a) S. Ernst, P. Hänel, J. Jordanov, W. Kaim, V. Kasack, E. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1733; b) B. Schwederski, V. Kasack, W. Kaim, E. Roth, J. Jordanov, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 74; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1990**, 29, 78; c) S. Fukuzumi, T. Kojima, *J. Biol. Inorg. Chem.* **2008**, 13, 321.
- [15] a) S. Maji, B. Sarkar, S. M. Mobin, J. Fiedler, F. A. Urbanos, R. Jimenez-Aparicio, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 5204; b) S. Ghumaan, B. Sarkar, S. Maji, V. G. Puranik, J. Fiedler, F. A. Urbanos, R. Jimenez-Aparicio, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 10816.
- [16] a) K. Kobayashi, H. Ohtsu, T. Wada, T. Kato, K. Tanaka, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 6729; b) Y. Miyazato, T. Wada, J. T. Muckerman, E. Fujita, K. Tanaka, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 5830; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 5728; c) T. Wada, M. Yamanaka, T. Fujihara, Y. Miyazato, K. Tanaka, *Inorg. Chem.* **2006**, 45, 8887.
- [17] a) T. Wada, K. Tsuge, K. Tanaka, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 329; b) J. T. Muckerman, D. E. Polyansky, T. Wada, K. Tanaka, E. Fujita, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 1787.
- [18] a) Siehe die Hintergrundinformationen; b) CCDC 718570 enthält 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.
- [19] Zur Notation vgl. J. H. Enemark, R. D. Feltham, *Coord. Chem. Rev.* **1974**, 13, 339.
- [20] Die  $\nu(\text{NO})$ -Werte für  $\{\text{RuNO}\}^6$ -Spezies reichen von 1700 (Lit. [4f]) bis 2000  $\text{cm}^{-1}$ , in Abhängigkeit von den Coliganden: a) 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; b) S. Maji, B. Sarkar, M. Patra, A. Das, S. M. Mobin, W. Kaim, G. K. Lahiri, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 3218.
- [21] Einzelheiten finden sich in den Hintergrundinformationen.
- [22] a) B. Sarkar, S. Frantz, S. Roy, M. Sieger, C. Duboc, G. Denninger, H.-J. Kümmeler, W. Kaim, *J. Mol. Struct.* **2008**, 890, 133; b) A. L. Barra, L.-C. Brunel, J.-B. Robert, *Chem. Phys. Lett.* **1990**, 165, 107.
- [23] P. Singh, J. Fiedler, S. Záliš, C. Duboc, M. Niemeyer, F. Lissner, T. Schleid, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 9254.