

Cis/trans-Isomerie von $[\text{RuCl}_2(\text{S-dms})(\text{tpy})]$ Komplexen, tpy = Terpyridin-Ligand

Axel Knödler und Wolfgang Kaim*

Stuttgart, Institut für Anorganische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 29. Juli 2004.

Professor Arndt Simon zum 65. Geburtstag gewidmet

Inhaltsübersicht. Die Molekülstruktur der Vorläuferverbindung *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dms})(\text{terpy})]$ für $[\text{Ru}(\text{terpy})]^{2+}$ -enthaltende Komplexe wurde für das Trihydrat bestimmt (terpy = 2,2':6',2''-Terpyridin). Im Molekül liegen über S koordiniertes DMSO mit der S=O-Bindung in der $\text{Ru}(\eta^3\text{-terpy})$ -Ebene sowie axial angeordnete Chloridliganden vor. Elektrochemische Untersuchungen am *cis/trans*-Reaktionsproduktgemisch in Dichlormethan zeigen zwei

um etwa 0.2 V separierte Oxidationsprozesse für reversible $\text{Ru}^{\text{II/III}}$ -Übergänge sowie eine irreversible Reduktion. Für das verwandte $[\text{RuCl}_2(\text{dms})(\text{mtpy})]$ (mtpy = 4'-(4-Methylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin) wurde nur ein Produktisomer isoliert, welches laut Oxidationspotential, $^1\text{H-NMR}$ chemischer Verschiebung und S=O-Streckschwingungsfrequenz als *trans*-Isomer identifiziert werden kann.

Cis/trans-Isomerism of Complexes $[\text{RuCl}_2(\text{S-dms})(\text{tpy})]$, tpy = Terpyridine Ligand

Abstract. The molecular structure of the precursor compound *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dms})(\text{terpy})]$ for $[\text{Ru}(\text{terpy})]^{2+}$ containing complexes was determined for the trihydrate (terpy = 2,2':6',2''-terpyridine). The molecule exhibits S-bonded DMSO with the S=O bond in the $\text{Ru}(\eta^3\text{-terpy})$ plane and axially positioned chloride ligands. Electrochemical studies of the *cis/trans* reaction product mixture in dichloromethane showed two oxidation processes for the reversible $\text{Ru}^{\text{II/III}}$ transitions but irreversible reduction. Only one reversible

oxidation wave and a uniform $^1\text{H-NMR}$ spectrum were observed for the isolated product in case of the related $[\text{RuCl}_2(\text{dms})(\text{mtpy})]$ (mtpy = 4'-(4-methylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridine), the electrochemical, NMR and S=O vibrational stretching values allowed us to identify this product as the *trans* isomer.

Keywords: Crystal structure; DMSO ligand; Electrochemistry; Ruthenium complexes; Terpyridine

1 Einleitung

Ruthenium(II)-Komplexe mit Terpyridin(tpy)-Liganden sind in der metallasupramolekularen Chemie verbreitet, da $[\text{Ru}(\text{tpy})]^{2+}$ eine inerte planare Einheit mit elektrochemischer und photochemischer Aktivität darstellt [1]. Eine in neuerer Zeit benutzte [2] Vorläuferverbindung ist das von Norrby et al. [2a] erstmals beschriebene Dichloro(dimethylsulfoxid)(2,2':6',2''-terpyridin)ruthenium(II), $[\text{RuCl}_2(\text{dms})(\text{terpy})]$. Der Komplex stellt aufgrund der einfachen Abspaltung des Dimethylsulfoxid- und der Chloridliganden ein ideales Edukt für die Synthese von Komplexen mit dem $[\text{Ru}(\text{terpy})]^{2+}$ -Fragment dar [1]. Rutheniumkomplexe mit gemischter Halogenid/DMSO-Koordination sind jedoch auch aufgrund ihres cancerostatischen Potentials vielfach untersucht worden [3, 4]. Eine dritter Bereich des Interesses an solchen Verbindungen betrifft die variable Bindung des

DMSO-Liganden über S oder O [5]. Hier sind Phänomene wie die photoinduzierte Isomerisierung [6–8] oder die "molekulare Hysterese" [9, 10] intensiv untersucht worden, d.h. die für Ruthenium(II)-Komplexe im allgemeinen stabilere Konfiguration mit über S koordiniertem DMSO wird durch (elektro)chemische Oxidation oder Metall-Ligand-Charge-Transfer-Anregung instabil und wandelt sich innerhalb mehr oder weniger kurzer Zeit in die am Ru^{III} oft stabilere O-gebundene Form um [6–11].

Die Zusammensetzung von $[\text{RuCl}_2(\text{dms})(\text{terpy})]$ bietet allerdings neben der Frage nach S- oder O-gebundenem DMSO (Bindungsisomerie) noch weitere Koordinationsalternativen: Generell wird für tpy-Liganden eine symmetrische η^3 -Koordination mit meridionaler Anordnung am Koordinationsoktaeder angenommen [1]. Es existiert jedoch auch die Möglichkeit von nur η^2 -koordiniertem tpy, gegebenenfalls in dynamischem Koordinationswechsel η^2/η^2 [12] (Ligandenisomerie). Selbst bei meridional dreizähliger Bindung von tpy bleibt dann die Stellung der drei übrigen einzähligen Liganden DMSO und Chlorid (zweimal) offen (Stereoisomerie), weshalb hier eine Strukturaufklärung für den kristallinen Zustand von Interesse schien. Norrby et al. [2a] machten keine Angaben zur Konfiguration, NMR-spektroskopisch wurde nur ein Isomer gefunden [2a]. Wir berichten hier über die Molekülstruktur einer

* Prof. Dr. Wolfgang Kaim
Institut für Anorganische Chemie
Universität Stuttgart
Pfaffenwaldring 55
D-70550 Stuttgart
Tel.: +49 711 685-4170
e-mail: kaim@iac.uni-stuttgart.de

kristallisierten Form von $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})(\text{terpy})]$ anhand einer Einkristallstrukturanalyse des Trihydrats sowie über die elektrochemischen Eigenschaften des *cis/trans*-Isomerengemisches sowie einer einheitlich erhaltenen Form des analogen $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})(\text{mtpy})]$ ($\text{mtpy} = 4'-(4\text{-Methylphenyl})-2,2':6',2''\text{-terpyridin}$). In allerjüngster Zeit ist eine weitere hierfür relevante Arbeit von Ziessel et al. veröffentlicht worden [2d], in welcher die Trennung der *cis*- und *trans*-Isomeren von $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})(\text{terpy})]$ und eine Kristallstruktur von *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})(\text{terpy})] \cdot 3 \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ beschrieben wurden.

2 Ergebnisse und Diskussion

Der neutrale Komplex $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})(\text{terpy})]$ wurde nach einer von Norrby et al. beschriebenen Vorschrift aus $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ und 2,2':6',2''-Terpyridin in einer Mischung aus nicht getrocknetem Ethanol und Methanol hergestellt [2a]. Laut ^1H -NMR-Spektroskopie lag eine annähernd äquimolare Mischung aus zwei Isomeren (*cis* und *trans*) vor. Den Zuordnungen von Ziessel et al. zufolge [2d] lag im NMR-spektroskopisch charakterisierten Produkt von Norrby et al. [2a] die vorwiegend [2d] entstehende *cis*-Konfiguration vor, welche einen deutlich geringeren chemischen Verschiebungsbereich für die Protonen des terpy-Liganden aufweist [2d].

2.1 Kristall- und Molekülstruktur von *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})(\text{terpy})]$

Einkristalle wurden aus der Reaktionslösung erhalten. Dabei kokristallisieren pro Formeleinheit $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})(\text{terpy})]$ noch drei Wassermoleküle, die sowohl untereinander als auch zu den Chloridliganden am Rutheniumatom Wasserstoffbrückenbindungen bilden. Die Anordnung der Moleküle in der Kristallstruktur und die Molekülstruktur sind in den Abbildungen 1 und 2 dargestellt, Kristalldaten und Bindungsparameter finden sich in den Tabellen 1 und 2.

Das Ruthenium(II)-Atom ist wie bei vergleichbaren Komplexen [1, 13–17] mit dem $[\text{Ru}(\text{terpy})]^{2+}$ -Fragment annähernd oktaedrisch konfiguriert. Eine *trans,mer*-Konfiguration wird beobachtet, anders als in verwandten Komplexen $[\text{Ru}(\text{dmsO})(\text{E}^{\wedge}\text{E})(\text{terpy})]$ mit Chelatliganden $\text{E}^{\wedge}\text{E}$ und dementsprechender *cis,mer*-Konfiguration [6, 7]. Die kürzlich veröffentlichte Kristallstruktur von *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})(\text{terpy})] \cdot 3 \text{CH}_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in der Raumgruppe $C2/m$ [2d] (hier: $P\bar{1}$) ist aufgrund der Anwesenheit zusätzlicher Chloratome in den Solvat-Molekülen von etwas geringerer Qualität, weshalb die sonst qualitativ entsprechende Struktur am Beispiel des hier vorgestellten *trans*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})(\text{terpy})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ diskutiert wird. Die größte Abweichung von der Oktaedersymmetrie ist für den Winkel $\text{N}(1)\text{-Ru-N}(3)$ zu verzeichnen, der anstatt 180° nur $157.65(10)^\circ$ beträgt. Diese typische „Biss“-Eigenschaft des Liganden $\eta^3\text{-terpy}$ wurde auch bei den Komplexen *cis,mer*- $[\text{Ru}(\text{dmsO})(\text{bpy})(\text{terpy})](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ [6], *mer*- $[\text{RuCl}_3(\text{terpy})]$ [13] und *trans,mer*- $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{terpy})]$ [14] mit entsprechen-

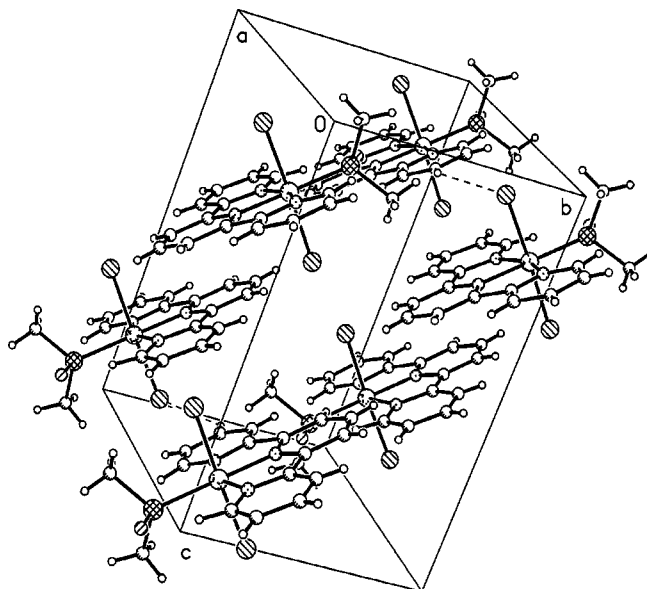


Abb. 1 Packungsbild von $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})(\text{terpy})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$; die Wassermoleküle sind der besseren Übersichtlichkeit wegen nicht abgebildet.

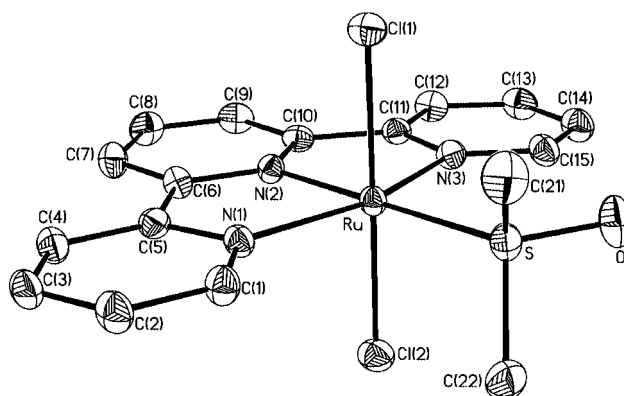


Abb. 2 Molekülstruktur des Komplexes $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})(\text{terpy})]$ in der Kristallstruktur von $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})(\text{terpy})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$

den Winkeln von $158.7(1)^\circ$, $158.3(3)^\circ$ und $159.3(3)^\circ$ beobachtet. Der Abstand des mittleren Stickstoffatoms des Terpyridin-Liganden zum Rutheniumatom ist mit $1.987(2) \text{ \AA}$ deutlich kürzer als die Abstände von ca. $2.09 \text{ \AA}$ der beiden äußeren Stickstoffatome zum zentralen Kation – ein bekannter Effekt [6, 14–17]. Es existieren offenbar schwache intermolekulare Wechselwirkungen vom H-Atom an C(3) zu Cl(2) mit einem Abstand von ca. $2.9 \text{ \AA}$ ($\text{C}(3) \cdots \text{Cl}(2) = 3.5 \text{ \AA}$). Bei $[\text{RuCl}_3(\text{terpy})]$ [13] wurden $\text{Cl} \cdots \text{H}$ -Abstände zwischen 2.8 und $3.1 \text{ \AA}$, für $[\text{RuCl}_2(\text{CO})(\text{terpy})]$ [14] Werte zwischen 2.6 und $2.9 \text{ \AA}$ beobachtet. Wie bei Ru^{II} -Komplexen üblich [4, 18–20] koordiniert der DMSO-Ligand über das „weichere“ Schwefelatom an das Metallzentrum. Die Ru-S-Bindungslänge liegt im erwarteten Bereich [20], für das verwandte *cis,mer*- $[\text{Ru}(\text{dmsO})(\text{bpy})(\text{terpy})](\text{SO}_3\text{CF}_3)_2$ wurden kürzlich $2.282(1) \text{ \AA}$ berichtet [6].

Tabelle 1 Kristalldaten und Strukturverfeinerung für *trans*-[RuCl₂(dmso)(terpy)]·3 H₂O

Summenformel	C ₁₇ H ₂₃ Cl ₂ N ₃ O ₄ RuS
Molmasse	537.41
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	P $\bar{1}$ (Nr. 2)
Zelldimensionen	a = 8.6232(17) Å, α = 93.09(3)° b = 8.6723(17) Å, β = 94.69(3)° c = 14.274(3) Å, γ = 108.18(3)°
Zellvolumen	1007.2(3) Å ³
Formeleinheiten pro Zelle	2
Berechnete Dichte	1.772 Mg/m ³
Absorptionskoeffizient F(000)	1.177 mm ⁻¹
Kristallgröße	544
Gemessener 2 θ -Bereich	0.4 x 0.15 x 0.15 mm
Indexbereich	2.48 bis 29.42° -8 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 11, -19 ≤ l ≤ 19
Anzahl der gemessenen Reflexe	6473
Unabhängige Reflexe	5436 (<i>R</i> _{int} = 0.0309)
Absorptionskorrektur	Ψ -Scan
Strukturverfeinerung	Vollmatrix Least-Squares an <i>F</i> ²
Daten / Restraints / Parameter	5436 / 0 / 337
Goodness-of-Fit an <i>F</i> ²	1.041
Endgültige <i>R</i> -Werte [<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> 1 = 0.0366, <i>wR</i> 2 = 0.0844
<i>R</i> -Werte (sämtliche Daten)	<i>R</i> 1 = 0.0514, <i>wR</i> 2 = 0.0921
Restelektronendichte	0.815 und -1.220 e Å ⁻³
(größtes Maximum und Minimum)	

Tabelle 2 Bindungslängen/Å und -winkel/° für *trans*-[RuCl₂(dmso)(terpy)]·3H₂O

Ru-N(1)	2.094(3)	S-O	1.496(3)
Ru-N(2)	1.987(2)	S-C(21)	1.796(4)
Ru-N(3)	2.089(3)	S-C(22)	1.768(4)
Ru-S	2.2734(10)	N(2)-C(10)	1.341(4)
Ru-Cl(1)	2.3981(10)	N(2)-C(6)	1.347(4)
Ru-Cl(2)	2.3762(10)	N(3)-C(15)	1.346(4)
		N(3)-C(11)	1.362(4)
		N(1)-C(1)	1.338(4)
		N(1)-C(5)	1.367(4)
N(2)-Ru-N(3)	78.73(10)	N(3)-Ru-Cl(1)	90.02(8)
N(2)-Ru-N(1)	78.94(10)	N(1)-Ru-Cl(1)	90.98(8)
N(3)-Ru-N(1)	157.65(10)	S-Ru-Cl(1)	90.17(3)
N(2)-Ru-S	179.55(7)	Cl(2)-Ru-Cl(1)	177.49(3)
N(3)-Ru-S	100.83(8)	O-S-C(22)	104.95(17)
N(1)-Ru-S	101.49(8)	O-S-C(21)	103.43(17)
N(2)-Ru-Cl(2)	87.90(7)	C(22)-S-C(21)	99.8(2)
N(3)-Ru-Cl(2)	88.33(8)	O-S-Ru	118.83(11)
N(1)-Ru-Cl(2)	89.82(8)	C(22)-S-Ru	112.60(13)
S-Ru-Cl(2)	92.00(3)	C(21)-S-Ru	115.01(13)
N(2)-Ru-Cl(1)	89.93(7)		
C(10)-N(2)-Ru	119.3(2)	C(1)-N(1)-Ru	130.0(2)
C(6)-N(2)-Ru	118.50(19)	C(5)-N(1)-Ru	113.47(19)
C(15)-N(3)-Ru	129.0(2)	N(1)-C(5)-C(6)	115.0(3)
C(11)-N(3)-Ru	113.52(19)	N(2)-C(6)-C(5)	114.0(3)
N(2)-C(10)-C(11)	112.9(3)		
N(3)-C(11)-C(10)	115.5(3)		

Die Torsionswinkel O-S-Ru-N(3) und N(1)-Ru-S-O betragen 2.41(15)° bzw. 178.68(15)°, die S=O-Bindung liegt somit praktisch in der Ebene des Terpyridin-Liganden. (Aufgrund der kristallographischen Symmetrie ergab sich für *trans*-[RuCl₂(dmso)(terpy)]·3 CH₂Cl₂·2 H₂O eine Fehlordnung des DMSO-Liganden [2d]) Diese "ekliptische" Konformation wird nicht bei allen oktaedrischen Komplexen

des Ru^{II} mit Sulfoxid-Liganden beobachtet [6], offenbar ist es energetisch günstig, wenn bei der vorliegenden *trans,mer*-Konfiguration (die sich nicht in die *cis*-Form überführen lässt [2d]) alle π -Akzeptor-Komponenten in der äquatorialen Ebene zu liegen kommen [14]. Die S=O-Bindung selbst scheint hier mit 1.496(3) Å weniger verkürzt bezüglich freiem DMSO (1.492(2) Å) als in *cis,mer*-[Ru(dmso)(bpy)-(terpy)](SO₃CF₃)₂ mit 1.467(3) Å [6]. Dies ist möglicherweise von Bedeutung, da Komplexe mit harten, negativ geladenen π -Donor-Liganden im Gegensatz zu solchen mit neutralen Stickstoffliganden nicht das Phänomen der molekularen Hysterese zeigen [7]. Zusätzlich ist jedoch die unterschiedliche *trans,mer*-Konfiguration zu berücksichtigen, molekulare Hysterese und Photoisomerisierung wurde bislang an *cis,mer*-konfigurierten Komplexen [Ru(dmso)(E'E)-(terpy)]ⁿ⁺ mit Chelatliganden E'E (N^N oder O^O) beobachtet [6, 7].

2.2 Cyclovoltammetrische Untersuchungen und Spektroskopie

Im elektrochemischen Experiment zeigt der Komplex [RuCl₂(dmso)(terpy)] je nach Isolierungsverfahren leicht unterschiedliches Verhalten. Für das auskristallisierte *trans*-Isomer wird in Acetonitril nur eine reversible Oxidationswelle im erwarteten [2d, 7] Bereich von 0.34 V gegen Ferrocenium/Ferrocen gefunden (ca. 0.8 V gegen Ag/AgCl). In Einklang mit den Angaben von Rack et al. [7] wird für dieses π -Donor-substituierte Ru(dmso)(tpy)-System keine molekulare Hysterese beobachtet. Für das primär isolierte Isomergemisch werden in Dichlormethan zwei Oxidationswellen bei 0.35 und 0.54 V beobachtet. Auch nach Ziessel et al. ist das *trans*-Isomere leichter oxidierbar; der höher oxidierte Ru^{III}-Zustand wird in der weniger dipolaren *trans*-Anordnung der geladenen Liganden stabilisiert.

Die hier neu synthetisierte Verbindung [RuCl₂(dmso)-(mtpy)] (mtpy = 4'-(4-Methylphenyl)-2,2':6',2''-Terpyridin) wurde als einheitliches Produkt isoliert. Dieses Isomer weist in Dichlormethan/0.1 M Bu₄NPF₆ nur eine reversible Oxidation bei 0.37 V auf, was bereits für eine *trans*-Konfiguration spricht. In Einklang hiermit erscheint die S=O-Bande im IR-Spektrum bei relativ niedrigen 1051 cm⁻¹ (1064 cm⁻¹ für *trans*- und 1082 cm⁻¹ für *cis*-[RuCl₂(dmso)-(terpy)] [2d]). Auch der vergleichsweise große Bereich von 1.87 ppm für die chemische Verschiebung der "aromatischen" mtpy-Protonen spricht für die *trans*-Konfiguration; Ziessel et al. haben für *trans*-[RuCl₂(dmso)(terpy)] 1.83 ppm, für das *cis*-Isomer dagegen nur 1.24 ppm gefunden [2d].

Neben der metallzentrierten Oxidation (Ru^{II}→Ru^{III}) erfolgt eine irreversible Reduktion des Terpyridin-Liganden von [RuCl₂(dmso)(terpy)] in Acetonitril bei -1.84 V (-2.00 V in CH₂Cl₂); die Reversibilität lässt sich bei tieferen Temperaturen etwas erhöhen (bei -30 °C und einer Vorschubgeschwindigkeit von 100 mV/s ist *i*_{pa}/*i*_{pc} ungefähr 0.4). Verglichen mit anderen Komplexen von Ru^{II} mit Terpyridin scheint dieser Sachverhalt ungewöhnlich, da man dort

selbst bei Raumtemperatur stets reversible ligandzentrierte Reduktionen beobachtet [15, 21]; so wird zum Beispiel $[\text{Ru}(\text{terpy})_2]^{2+}$ bei -1.67 V und -1.92 V reversibel reduziert [21]. Ein Grund für die irreversible Reduktion von $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})(\text{terpy})]$ und auch von $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})(\text{mtpy})]$ bei um ca. 0.1 V kathodisch verschobenem Peakpotential könnte die Abspaltung von Chlorid [33] oder eines DMSO-Liganden sein.

Insgesamt zeigen jedoch die nicht-reduzierten Formen dieses Typs von Precursor-Verbindungen eine bemerkenswerte Strukturbeständigkeit, sowohl bezüglich der *cis/trans*-Konfigurationsalternative als auch mit Blick auf die Bindung des DMSO-Liganden über das Schwefelatom. Zu untersuchen bleiben vor allem die Reaktionsbedingungen, die zu unterschiedlichen *cis/trans*-Produktzusammensetzungen führen [2a,d], sowie die photo- oder elektrochemischen Voraussetzungen für eine *S/O*-Koordinationsisomerisierung des DMSO-Liganden in derartigen Komplexen.

2 Experimenteller Teil

2.1 Geräte

UV/Vis-Absorptionsspektren wurden über Zweistrahlmessungen mit dem Spektralphotometer Bruins Instruments Omega 10 erhalten. **IR-Spektren** wurden mit einem Fourier-Transform-Gerät PE FTIR Paragon 1000 PC registriert. **Cyclovoltammetrische Messungen** wurden mit einem rechnergesteuerten Potentiostat/Galvanostat EG&G M273 durchgeführt. Als Meßanordnung diente eine Dreielektrodenanordnung, bestehend aus Glaskohlenstoff-Arbeits-elektrode, Pt-Gegenelektrode und Silber/Silberschlorid-Referenzelektrode. Die Meßzelle gewährleistete Luft- und Feuchtigkeitsschluß durch einen permanenten Argonstrom. Die Potentiale sind auf den internen Standard Ferrocen/Ferrocenium bezogen. Als Elektrolyt dienten 0.1 M Lösungen von Bu_4NPF_6 . Die Lösungsmittel wurden in HPLC-Qualität eingesetzt und vor der Messung mit Argon gesättigt. **Röntgenkristallstrukturanalysen** wurden mit einem Vierkreisdiffraktometer Siemens P4 durchgeführt.

2.2 Synthesen

Die Verbindung $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})(\text{terpy})]$ wurde nach Literaturvorschrift [2a] hergestellt, es wurden jedoch ^1H -NMR-Signale beider Isomere [2d] in etwa äquimolarem Verhältnis gefunden.

trans-[RuCl₂(dmsO)(mtpy)]

316.1 mg (0.652 mmol) $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})_4]$ wurden mit 10 ml Ethanol/Methanol (5:1) versetzt und 15 Minuten unter Rückfluß erhitzt. Zu der siedenden Lösung gab man eine Suspension von 211.0 mg (0.652 mmol) 4'-(4-Methylphenyl)-2,2':6',2''-terpyridin in 20 ml Ethanol, wobei sich die zuvor gelbe Lösung braun färbte. Nach 24 Stunden Erhitzen unter Rückfluß stellte man die Lösung in den Kühltank. Der nach einem Tag ausgefallene rotbraune Feststoff wurde abfiltriert, mit Wasser und Ethanol gewaschen und im Ölpumpenvakuum getrocknet. Ausbeute: 205.7 mg (0.359 mmol, 55%) rotbraunes Pulver. $\text{C}_{24}\text{H}_{23}\text{Cl}_2\text{N}_3\text{ORuS}$ (573.50): C 49.77 (ber. 50.26); H 4.13 (4.04); N 7.19 (7.33) %.

^1H -NMR ($\text{DMSO}-d_6$): $\delta = 2.45$ (s, 3H, CH_3), 7.48 (d, 2H, Ph-H), 7.55 (d, 2H, Ph-H), 8.01 (t, 2H, H5, H5'), 8.15 (dt, 2H, H4, H4'), 8.81 (dd, 2H, H3,

H3'), 8.97 (s, 2H, H3', H5'), 9.35 (ddd, 2H, H6, H6'); die Signale des DMSO-Liganden waren nicht sichtbar [2a]. IR (CH_2Cl_2): $\nu(\text{S}=\text{O}) = 1051$ cm^{-1} .

2.3 Kristallstrukturbestimmung

Rotviolette Einkristalle von *trans,mer*- $[\text{RuCl}_2(\text{dmsO})(\text{terpy})] \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ wurden aus Methanol/Ethanol (1/1) erhalten. Kristalldaten und weitere Informationen finden sich in Tabelle 1. Die Lösung des Phasenproblems erfolgte mittels direkter Methoden; die Strukturverfeinerung wurde mit der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (vollständige Matrix) durchgeführt. Hierzu diente das Programm SHELXTL 5.1 (Bruker AXS) [23]. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die Wasserstoffatome an geometrisch idealen Positionen mit festen isotropen Temperaturfaktoren eingeführt. Die Gütefaktoren wurden folgendermaßen ermittelt:

$$R1 = (\sum |F_o| - \sum |F_c|) / \sum |F_o|;$$

$$wR2 = \{ \sum [w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2] / \sum [w(F_o^4)] \}^{1/2};$$

$$\text{GOF} = \{ \sum w(|F_o|^2 - |F_c|^2)^2 / (n - m) \}^{1/2};$$

n = Anzahl der Reflexe, m = Anzahl der Parameter.

Weitere Einzelheiten zur Kristallbestimmung können beim Cambridge Crystallographic Data Centre CCDC, The Director, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK, Fax: (int. code) +44 (1223)336-033 oder E-mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk oder www: http://www.ccdc.cam.ac.uk unter Angabe der Hinterlegungsnummer CCDC-253193 angefordert werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie für Unterstützung dieser Arbeiten sowie Herrn Dr. W. Schwarz für kristallographische Messungen.

Literatur

- [1] (a) M. Hissler, A. El-ghayoury, A. Harriman, R. Ziessel, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 1804; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 1717. (b) A. El-ghayoury, A. Harriman, A. Khatyr, R. Ziessel, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 1512. (c) A. Harriman, A. Mayeux, A. De Nicola, R. Ziessel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, *4*, 2229. (d) M. Ruben, J. Rojo, F. J. Romero-Salguero, L. H. Uppadine, J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 3728; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *42*, 3544. (e) E. C. Constable, E. Figge-meier, C. E. Housecroft, J. Olsson, Y. C. Zimermann, *Dalton Trans.* **2004**, 1918. (f) A. C. Benniston, G. Chapman, A. Harriman, M. Mehrabi, C. A. Sams, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4227 and literature cited.
- [2] (a) T. Norrby, A. Börje, B. Åkermark, L. Hammarström, J. Alsins, K. Lashgari, R. Norrestam, J. Mårtensson, G. Stenhagen, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 5850. (b) G. Pickaert, L. Douce, R. Ziessel, M. Cesario, *Chem. Commun.* **2000**, 1125. (c) T. Fujihara, R. Okamura, T. Wada, K. Tanaka, *Dalton Trans.* **2003**, 3221. (d) R. Ziessel, V. Grossshenny, M. Hissler, C. Stroh, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 4262. (e) A. Knödler, J. Fiedler, W. Kaim, *Polyhedron* **2004**, *23*, 701.
- [3] C. A. Smith, A. J. Sunderland-Smith, B. K. Keppler, F. Kratz, E. N. Baker, *J. Bio. Inorg. Chem.* **1996**, *1*, 424.
- [4] J. J. Rack, H. B. Gray, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 2 und zitierte Literatur.
- [5] M. Calligaris, O. Carugo, *Coord. Chem. Rev.* **1996**, *153*, 83.
- [6] J. J. Rack, J. R. Winkler, H. B. Gray, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *123*, 2432.
- [7] J. J. Rack, A. A. Rachford, A. M. Shelker, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 7357.

- [8] (a) M. K. Smith, J. A. Gibson, C. G. Young, J. A. Brommhead, P. C. Junk., F. R. Keene, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1365. (b) J. J. Rack, N. V. Mockus, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 5792.
- [9] (a) A. Yeh, N. Scott, H. Taube, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 2542. (b) M. Sano, *Struct. Bonding* **2001**, 99, 117.
- [10] C. Sens, M. Rodrigez, U. Romero, A. Llobet, T. Parella, B. P. Sullivan, J. Benet-Buchholz, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 2040.
- [11] (a) E. Iengo, G. Mestroni, S. Geremia, M. Calligaris, E. Alessio, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3361. (b) E. Zangrando, B. Serli, L. Yellowlees, E. Alessio, *Dalton Trans.* **2003**, 4391.
- [12] (a) A. Klein, C. Vogler, W. Kaim, *Organometallics* **1996**, 15, 236. (b) E. W. Abel, N. J. Long, K. G. Orrell, A. G. Osborne, H. M. Pain, V. Sik, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 303. (c) E. R. Civitello, P. S. Dragovich, T. B. Karpishin, S. G. Novick, B. Bierach, J. F. O'Connell, T. D. Westmoreland, *Inorg. Chem.* **1993**, 32, 237.
- [13] F. Laurent, E. Plantalech, B. Donnadieu, A. Jiménez, F. Hernández, M. Martínez-Ripoll, M. Biner, A. Llobet, *Polyhedron* **1999**, 18, 3321.
- [14] G. B. Deacon, J. M. Patrick, B. W. Skelton, N. C. Thomas, A. H. White, *Aust. J. Chem.* **1984**, 37, 929.
- [15] M. Ziegler, V. Monney, H. Stoeckli-Evans, A. von Zelewsky, I. Sasaki, G. Dupic, J.-C. Daran, G. G. A. Balavoine, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 667.
- [16] J. L. Walsh, R. McCracken, A. T. McPhail, *Polyhedron* **1998**, 17, 3221.
- [17] P. Steenwinkel, D. M. Grove, N. Veldman, A. L. Spek, G. van Koten, *Organometallics* **1998**, 17, 5647.
- [18] D. Heseck, Y. Inoue, S. R. L. Everitt, H. Ishida, M. Kunieda, M. G. B. Drew, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, 3701.
- [19] C. Viñas, P. Anglès, G. Sánchez, N. Lucena, F. Teixidor, L. Esriche, J. Casabó, J. F. Piniella, A. Alvarez-Larena, R. Kivekäs, R. Sillanpää, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 701.
- [20] C. Gemel, K. Folting, K. G. Caulton, *Inorg. Chem.* **2000**, 39, 1593.
- [21] E. C. Constable, A. M. W. Cargill Thompson, D. A. Tocher, M. A. M. Daniels, *New. J. Chem.* **1992**, 16, 855.
- [22] W. Kaim, R. Reinhardt, M. Sieger, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 4453.
- [23] *SHELXTL 5.1*, Bruker Analytical X-Ray Systems, Madison, Wisconsin, USA, 1998.