

Ein- und zweikernige Bis(2,2'-bipyridyl)ruthenium-Komplexe mit N,O-Modellliganden für Dehydrogenase-Cofaktoren

Mono- and Binuclear Bis(2,2'-bipyridine)ruthenium Complexes with N,O-Ligands Modelling Dehydrogenase Cofactors

Sylvia Ernst, Volker Kasack, Christian Bessenbacher und Wolfgang Kaim*

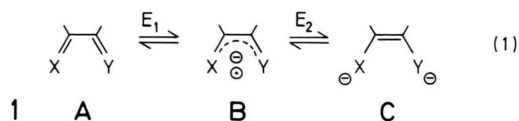
Institut für Anorganische Chemie der Universität, Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

Z. Naturforsch. **42b**, 425–430 (1987); eingegangen am 6. August 1986

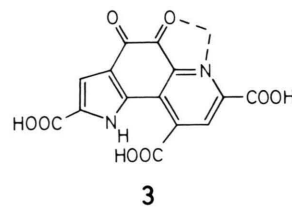
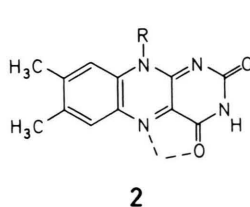
Dehydrogenase Cofactors, Ruthenium Complexes, Oxidation States, ESR Spectra, α -Iminoketones

Coordination of substitutionally inert $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2+}$ fragments (bpy: 2,2'-bipyridine) to the α -iminoketone chelate ligands pyrazine-2-dimethylcarboxamide (**4**) and 4,7-phenanthroline-5,6-dione (**5**) yields the complexes $[(\text{N},\text{O}-\mathbf{4})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2\oplus}$, $[(\text{O},\text{O}'-\mathbf{5})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2\oplus}$ and $\{(\text{N},\text{O};\text{N}',\text{O}'-\mathbf{5})[\text{Ru}(\text{bpy})_2]_2\}^{4\oplus}$ which exhibit a rich electrochemistry. The distinctly different electronic structures of the complexes are evident from the ESR behaviour of paramagnetic intermediates: N,O-coordinated complexes have the unpaired electron residing in the ligand π system upon reduction, albeit with $g < 2$ for the complex of **4** but with $g > 2$ for the binuclear complex of **5**. The paramagnetic O,O'-coordinated mononuclear complex with **5** has its redox potentials shifted positively relative to that of the binuclear system. These results are particularly noteworthy because **4** and **5** can be regarded as model compounds for the flavin and methoxatin dehydrogenase cofactors.

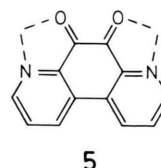
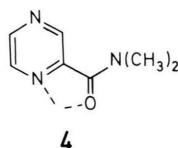
Die Fähigkeit der zweistufigen Redoxsysteme **1**, $\text{X} = \text{Y} = \text{O}$ (α -Dicarbonylverbindungen [**1**]) und $\text{X} = \text{Y} = \text{NR}$ (α -Diimine [**2**]) zur Bildung von Metallchelatkomplexen in mehreren Oxidationsstufen des Liganden ist seit langem zur Synthese neuer ungewöhnlicher Koordinationsverbindungen genutzt worden [1, 2].



Wenig Beachtung fand in diesem Zusammenhang bisher die Kombination **1** mit $\text{X} = \text{O}$ und $\text{Y} = \text{NR}$ [3], obwohl die vorzüglichen Komplexbildungseigenschaften der β -Azaenolat-Gruppierung $-\text{N}^{\ominus}=\text{C}=\text{C}=\text{O}^{\ominus}$ aus der weiten Verbreitung des Oxinats in der analytischen Chemie bekannt sind [4]. Darüber hinaus ist diese Gruppierung ein wesentlicher Bestandteil zweier koordinations- und redoxaktiver Dehydrogenase-Cofaktoren, der Flavine **2** [5] und des erst kürzlich charakterisierten Methoxatins **3** (Cofaktor PQQ) [6].



Wir berichten hier über Bildung und elektrochemische Eigenschaften ein- und zweikerniger Komplexe der Modellliganden Pyrazin-2-carbonsäuredimethylamid (**4**) [7] und 4,7-Phenanthrolin-5,6-dion (**5**) (Entobex® [6, 8]) mit $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2\oplus}$ -Fragmenten (bpy: 2,2'-Bipyridin). Die Wahl dieses substitutionsinerten und selbst redoxaktiven Metallfragments erfolgte mit Blick auf die zahlreichen bekannten Komplexe mit N,N-Liganden [9] und die kürzlich berichteten Verbindungen mit O,O- [10] und N,O-Systemen [11]. Bei **5** handelt es sich um einen „alter-*den*“ Liganden [12], der sowohl als N,O- wie auch als O,O'-Chelatbildner fungieren kann.



* Sonderdruckanforderungen an Dr. W. Kaim.

Ergebnisse

Nach Umsetzung von **4** und **5** mit *cis*-Ru(bpy)₂Cl₂, Anionenaustausch und chromatographischer Aufarbeitung auf saurem Aluminiumoxid fielen der Komplex mit **4** als Dikation und der Komplex mit **5** als zweikerniges Tetrakation $\{(N,O;N',O'-\mathbf{5})[\text{Ru}(\text{bpy})_2]_2\}^{4\oplus}$ an. Einen einkernigen Komplex mit dem Liganden **5** erhält man erst bei einem deutlichen Unterschub an Metallfragment, dieser Komplex kann analytisch als O,O'-koordinierte Verbindung (vgl. **6A**) identifiziert werden. Die Carbonylsauerstoff-Koordination in allen drei dargestellten Komplexen geht insbesondere aus dem Verschwinden der typischen Carbonylschwingungsbanden in den IR-Spektren der Verbindungen hervor (*ca.* 1650 cm⁻¹ in den freien Liganden), außerdem spricht die signifikante NMR-Hochfeldverschiebung der Dimethylamido-Protonen im Komplex $[(\mathbf{4})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2\oplus}$ für die Inanspruchnahme der Carbonylfunktion durch das Metallfragment.

Die Komplexe zeigen im Vergleich zu entsprechenden N,N-Systemen [9] dissoziative Labilität, welche nur durch Verwendung wenig basischer, insbesondere chlorierter Lösungsmittel zurückgedrängt werden kann. Tab. I enthält die cyclovoltammetrisch bestimmten Redoxpotentiale der Liganden und Komplexe in 1,2-Dichlorethan und Acetonitril; Abb. 1 illustriert das ungewöhnliche elektrochemische Verhalten der beiden Entobex-Komplexe.

Im negativen Potentialbereich bei *ca.* -1,5 V gegen SCE beobachtet man die zu erwartende [9] Reduktion der 2,2'-Bipyridin-Liganden, während bei relativ positiven Potentialen (> +1 V) die vermutlich metallzentrierten Oxidationsprozesse auftreten. Ebenso wie bei den kürzlich vorgestellten 1,2-Chinon-Komplexen des $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2\oplus}$ -Fragments [10]

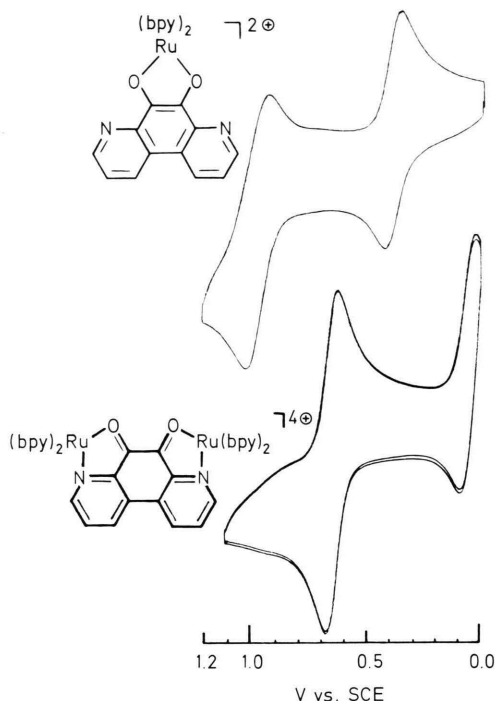


Abb. 1. Cyclovoltammogramme des ein- und zweikernigen Komplexes aus Ligand **5** mit Ru(bpy)₂-Fragmenten in 1,2-Dichlorethan (oben) und Acetonitril (unten), jeweils 0,1 M an Bu₄N[⊕]ClO₄[⊖].

sind diese Oxidationsstufen im vorliegenden Fall irreversibel, was auf die geringe Basizität dieser Liganden zurückzuführen ist; mit N,N-Liganden beobachtet man selbst in stärker koordinierenden Lösungsmitteln noch reversibles Oxidationsverhalten [9].

Zwischen den beiden eher Metallfragment-zentrierten Redoxstufen befinden sich weitere Redoxübergänge bei weniger extremen Potentialen; diese

Verbindung	Lösungsmittel	E ₁ ^{Lig}	E ₂ ^{Lig}	E _{bpy}	E _{Ru}
4 ^{n⊖}	AN	-1,87	^b	/	/
[(4)Ru(bpy) ₂] ^{n⊖}	AN	-1,39	^b	-1,59	+1,2 ^c
	DCE	-1,35	^b	-1,60	+1,15 ^c
5 ^{n⊖}	AN [6]	-0,50	-1,33	/	/
	DCE	-0,39	-1,05	/	/
[(5)Ru(bpy) ₂] ^{n⊖}	DCE	+0,85 ^c	+0,25	-1,45	+1,5 ^c
	{(μ- 5)[Ru(bpy) ₂] ₂ } ^{n⊖}	DCE	+0,65	+0,11	-1,45
AN		+0,64	+0,05	-1,45	+1,5 ^c

Tab. I. Redoxpotentiale E [V vs. SCE] von Liganden und Ruthenium-Komplexen^a

^a Messungen in Acetonitril (AN) und 1,2-Dichlorethan (DCE), jeweils 0,1 M an Bu₄N[⊕]ClO₄[⊖]; Cyclovoltammetrie an Glaskohlenstoffelektrode; ^b nicht registriert; ^c anodisches Peakpotential (irreversible Stufe bei 100 mV/s); ^d vorwiegend metallzentrierte Redoxprozesse, vgl. Text.

Redoxprozesse werden zunächst mit den N,O-Liganden in Verbindung gebracht. Wie Tab. I zeigt, sind diese Stufen in den Komplexen zu deutlich positiven Potentialen verschoben, relativ zu der Situation in den freien Liganden; im Falle des sehr π -elektronenarmen Liganden **5** führt diese zu erwartende [9, 14] Verschiebung zu außerordentlich leichter Reduzierbarkeit der primär erhaltenen Komplexe. Die Verringerung des Existenzbereichs der „Semichinon“-Zwischenstufe in den Komplexen von **5** kann damit begründet werden, daß die Catecholatform ($5^{2\ominus}$) des Liganden durch die zweifach positiv geladenen Metallfragmente besonders stabilisiert wird.

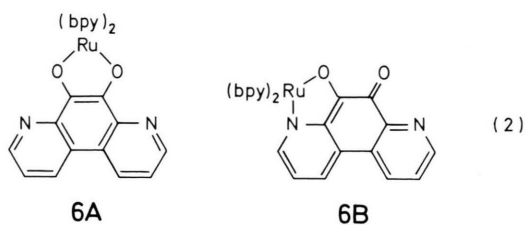
Der Paramagnetismus der Zwischenstufen wurde ESR-spektroskopisch untersucht, wobei sich überraschend unterschiedliches Verhalten herausstellte: Die ESR-Signale der beiden N,O-Chelatkomplexe sind bei Raumtemperatur beobachtbar, weisen jedoch aufgrund der Überlappung zahlreicher, auch von den bpy-Liganden verursachter Linien keine Auflösung auf [9, 15]. Der Komplex mit dem Radikalanion-Liganden $4^{\ominus\ominus}$ besitzt den für solche Komplexe üblichen [9, 15] kleinen g-Faktor ($g = 1,9992 < g_{\text{Elektron}} = 2,0023$), während der zweikernige Komplex des Entobex-Liganden nach Reduktion mit $g = 2,0112$ einen deutlich größeren g-Faktor aufweist – größer als in den meisten anderen Radikalkomplexen von Übergangsmetallen [14–16]. Der einkernige paramagnetische Komplex mit dem Liganden **5** zeigt erst bei tiefen Temperaturen deutliche ESR-Signale.

Diskussion

Bei den N,O-Liganden **4** und **5** handelt es sich im Vergleich zu typischen α -Diimininen [9] um Verbindungen, die zwar leicht reduzierbar sind, jedoch nur eine geringe Basizität aufweisen [13]. Aus den Oxidations-Spitzenpotentialen (Tab. I) kann geschlossen werden, daß **4** etwas nucleophiler ist als **5**, dafür ist jedoch die Reduzierbarkeit des *o*-chinoiden **5** deutlich leichter. Während die N,O-Ligand-zentrierten Redoxprozesse cyclovoltammetrisch reversibel sind, reicht die Basizität der Liganden offenbar selbst in 1,2-Dichlorethan nicht mehr zur Stabilisierung einer weiter oxidierten Stufe aus; die dabei entstehenden Ru(III)-Fragmente sind im Gegensatz zu $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2\oplus}$ nicht mehr zur Rückbindung in unbesetzte π -Orbitale der Liganden fähig.

Die Existenz niedrig liegender π^* -Niveaus manifestiert sich vor allem durch langwellige Metall-Ligand/Charge-Transfer(MLCT)-Übergänge, die im Falle der Entobex-Komplexe bei *ca.* 16000 cm^{-1} liegen. In Übereinstimmung mit Modellen [10, 14] führt die Einlagerung eines ersten Elektrons in dieses Orbital zu noch geringeren Übergangsenergien (*ca.* 9000 cm^{-1}), während mit der zweifach reduzierten (Catecholatform des Liganden nur noch die typischen $\pi^*(\text{bpy}) \leftarrow \text{Ru}(\text{II})$ -Übergänge bei *ca.* 22000 cm^{-1} [9–11] beobachtet werden können, da das vorherige π^* -Niveau des N,O-Liganden doppelt besetzt ist. Im Komplex mit dem wesentlich schwerer reduzierbaren Liganden **4** ist die MLCT-Absorptionsbande weniger langwellig verschoben, die π^* -Niveaus von bpy und **4** sind relativ dicht beieinander, wie auch aus elektrochemischen Messungen ersichtlich (Tab. I).

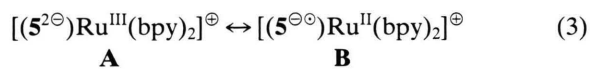
Der einkernige Entobex-Komplex kann auf Grund des Fehlens der typischen IR-Schwingungsbande für freies Carbonyl als O,O'-koordiniertes System identifiziert werden. Diese Strukturalternative **6A** hat gegenüber **6B** vor allem den Vorteil, daß alle drei Sechsringe aromatischen Charakter besitzen können. Hückel-MO-Modellrechnungen zufolge weist das im Dianion doppelt besetzte Molekülorbital an den Sauerstoffzentren besonders große Koeffizienten auf [17], was mit einer stark erhöhten Basizität einhergehen sollte [18].



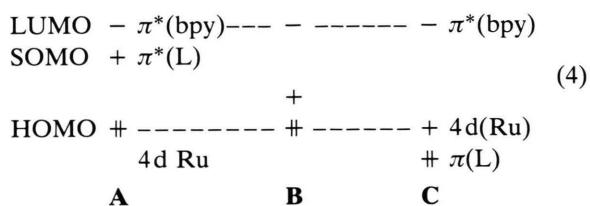
Auffallend ist für diesen Komplex jedoch zweierlei: Im Vergleich zum zweikernigen Komplex besitzt die einkernige Spezies *positivere* Redoxpotentiale (Abb. 1), während sonst das umgekehrte Verhältnis die Regel ist [9, 14]. Offenbar ist hier die Störung durch einfache O,O'-Chelatkoordination größer als der Einfluß zweier N,O-koordinierter Metallfragmente!

Als besonders aufschlußreich hinsichtlich der Grenzorbitalverhältnisse in den Komplexen erwei-

sen sich die ESR-Untersuchungen an den paramagnetischen Zwischenstufen: Während die ESR-Signale der beiden reduzierten N,O-koodinierten Spezies noch bei Raumtemperatur nachweisbar sind – wenn auch bei recht unterschiedlichen g-Faktoren –, ist das ESR-Spektrum des paramagnetischen Komplexes $[(5^{2\ominus})\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2\oplus}$ auf Grund schneller Relaxation nur bei tiefen Temperaturen beobachtbar und entspricht damit eher einem paramagnetischen Übergangsmetallzentrum, hier also Ru(III) in low-spin d^5 -Konfiguration [19]. Entsprechend dieser Formulierung **A** in Gl. (3) muß dann der Ligand als Catechol-Dianion betrachtet werden.



In der Zusammenschau der g-Faktoren der drei diskutierten Komplexe ergibt sich folgendes Bild (4):



Läßt man den Abstand zwischen den Ruthenium-Niveaus und den unbesetzten π -Orbitalen der 2,2'-Bipyridin-Liganden konstant, was durch die nur wenig veränderten MLCT-Übergänge $\pi^*(\text{bpy}) \leftarrow \text{Ru}^{\text{II}}$ bei $22000\text{--}25000 \text{ cm}^{-1}$ gerechtfertigt erscheint [9–11], so bewirkt die unterschiedlich starke Absenkung des jeweils einfach besetzten Molekülorbitals verschieden große g-Faktoren. Normalerweise ist der SOMO/LUMO-Abstand in derartigen $\text{Ru}(\text{bpy})_2$ -Komplexen kleiner als die HOMO/SOMO-Differenz (4 A), was gemäß der Näherungsgleichung (5) [20, 21] zu einem g-Faktor kleiner als g_{Elektron} führen sollte.

$$g = g_e - \frac{2}{3} \sum_i \sum_n \sum_{k,j} \frac{\langle \psi_0 | \xi_k \mathbf{L}_{ik} \delta_k | \psi_n \rangle \langle \psi_n | \mathbf{L}_{ij} \delta_j | \psi_0 \rangle}{E_n - E_0} \quad (5)$$

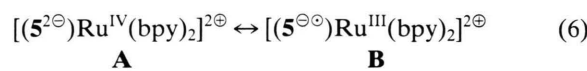
- E_0 : Energie des einfach besetzten Molekülorbitals;
- E_n : Energien unbesetzter oder doppelt besetzter Molekülorbitale;
- ξ_k : Spin-Bahn-Kopplungskonstante;
- L**: Drehimpulsoperator.

Wegen der Orbitalenergiedifferenz im *Nenner* von Gl. (5) ist der jeweils geringste Abstand zwischen

SOMO und dem nächsten leeren oder doppelt besetzten MO maßgebend für die Abweichung $\Delta g = g - g_e$; für ersteren Fall resultiert eine Verringerung, in letzterem Falle eine Zunahme des g-Faktors relativ zu g_e [20, 21].

Situation (4A) gilt für den Komplex mit dem Liganden **4** [⊖] wie auch für die meisten N,N-koodinierten Radikalkomplexe des $[\text{Ru}(\text{bpy})_2]^{2\oplus}$ -Fragments [9, 15], entsprechend beobachtet man mit $g = 1,9992$ einen kleineren Wert als $g_e = 2,0023$. Mit dem zweikernigen Entobex-Komplex wird jedoch schon Fall (4 B) erreicht, d. h., die Absenkung des SOMO ist so stark ($E = +0,65 \text{ V}$), daß entsprechend Gl. (5) ein höherer g-Faktor als $2,0023$ resultiert. Für den einkernigen Entobex-Komplex kann eine Orbitalumkehr diskutiert werden, das ungepaarte Elektron befindet sich dann in einem MO mit überwiegend Metallcharakter und der Komplex als Ganzes muß dann eher als Catechol-Komplex des Ru(III) aufgefaßt werden (3 A, 4 C).

Für die oxidierte Form des Komplexes ergibt sich daraus folgende Alternative



welche in jedem Falle eine höhere Metall-Oxidationsstufe [22] impliziert. Diese Ergebnisse lassen vermuten, daß auch bei der kürzlich beschriebenen Oxidation von (Catechol)Ru^{II}(bpy)₂-Komplexen [10] der vollständigen Oxidation zum 1,2-Chinon-Liganden eine Oxidation des Metallzentrums vorangeht.

Da sowohl N,O-Chelatbildner (vgl. **2, 3**) als auch O,O'-Liganden **1** wie etwa Catecholamine oder Ascorbat essentielle biochemische Redoxfunktionen besitzen [23, 24], stellt die hier demonstrierte Stabilisierung von Metallen in höheren Oxidationsstufen durch intramolekulare Elektronenübertragung zum Liganden einen wichtigen Gesichtspunkt für die Diskussion von Reaktionsmechanismen in der bioanorganischen Chemie dar.

Experimenteller Teil

¹H-NMR: Bruker WH 270 und Varian A 60. – ESR: Varian E 9 im X-Band, Perylen[⊖] als Referenz [25]. – Cyclovoltammetrie: Potentiostat PAR 363, Funktionsgenerator Bank VG 72, Glas-kohlenstoff-Meßelektrode, gesättigte Kalomel-

elektrode als Referenz, Elektrolytlösung 0,1 M $\text{Bu}_4\text{N}^+\text{ClO}_4^-/\text{Acetonitril}$ 100 mV/s Registriereschwindigkeit, Substratkonzentration 10^{-3} M. – Elementaranalysen: Fa. Malissa & Reuter, Gummersbach und Labor von Prof. W. Ried/Universität Frankfurt.

Pyrazin-2-dimethylcarboxamid 4 [7]: Darstellung durch Veresterung der Pyrazin-2-carbonsäure mit $\text{CH}_3\text{OH}/\text{HCl}$ und nachfolgender Umsetzung mit 30% Dimethylamin-Lösung in Ethanol (15 h, R.T.). Umkristallisation aus Ether: Farblose Nadeln, Schmp. 68 °C, $^1\text{H-NMR}$ (CDCl_3) δ 8,85 (H^3 , d, 1,2 Hz), 8,5 ($\text{H}^{5,6}$, m), 2,93 (NCH_3 , s).

$[(4)\text{Ru}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6)_2$: 140 mg (0,95 mmol) **4** und 180 mg (0,34 mmol) *cis*- $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ werden in 30 ml Ethylenglykol 30 min zum Rückfluß erhitzt. Die abgekühlte Lösung wird mit überschüssiger wäßriger NH_4PF_6 -Lösung versetzt, der ausgefallene Niederschlag aus Acetonitril mit Ether gefällt und anschließend einer Säulenchromatographie unterworfen (saures Al_2O_3 , Aceton). Aus der dunkelroten Hauptfraktion werden durch Einengen 30 mg (10%) analysenreines (C,H,N)-Produkt erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (CD_3CN) δ 9,01 (H^3), 8,75 (H^6), 8,50 (H^3), 8,47 (H^3), 8,43 (H^3), 8,42 (H^6), 8,39 (H^3), 8,10 (H^4), 8,07 (H^4), 8,01 (H^6), 7,91 (H^4), 7,88 (H^4), 7,81 (H^6), 7,67 (H^5), 7,61 (H^5), 7,60 (H^6), 7,50 (H^5), 7,26 (H^5), 7,23 (H^5), 2,14 (NCH_3); $J(3,5)$ 1,2 Hz, $J(5,6)$ 3,0 Hz, $J(3',4')$ 8 Hz, $J(5',6')$ 6 Hz; (') bezeichnet Protonen in den nicht-äquivalenten Pyridinringen der *bpy*-Liganden. UV/VIS (CH_3CN) $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ 21400 cm^{-1} , 19000 cm^{-1} (sh). ESR der reduzierten Form: $g(\text{CH}_3\text{CN})$ 1,9992.

$\{(5)[\text{Ru}(\text{bpy})_2]_2\}(\text{PF}_6)_4$: 100 mg (0,48 mmol) **5** werden zusammen mit 500 mg (0,96 mmol) $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ in einem Wasser/Ethanol-Gemisch (10/1) 20 min lang erhitzt. Nach Ausfällen mit wäßriger NH_4PF_6 -Lösung wird säulenchromatographisch gereinigt (saures Al_2O_3 , Aceton), aus der tiefdunkelgrünen Hauptfraktion gewinnt man nach Einengen und Umkristallisation aus Acetonitril/Ether 160 mg (23%) analysenreines (C,H,N,P,Ru)-Produkt. UV/VIS (CH_3CN) $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ 16150 cm^{-1} , 22500 cm^{-1} ; reduzierte ($3\oplus$ -)Form: $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ 8500 cm^{-1} , 21600 cm^{-1} . ESR der reduzierten Form: $g(\text{CH}_3\text{CN})$ 2,0112, $g(\text{CH}_2\text{Cl}_2)$ 2,0098.

$[(5)\text{Ru}(\text{bpy})_2](\text{PF}_6) \cdot \text{H}_2\text{O}$: 100 mg (0,19 mmol) $\text{Ru}(\text{bpy})_2\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$, 126 mg (0,60 mmol) **5** und 65 mg (0,40 mmol) NH_4PF_6 werden in 30 ml THF suspendiert und 5 min zum Rückfluß erhitzt. Die entstandene braun-rote Suspension wird einer Säulenchromatographie unterworfen (saures Al_2O_3 , Aceton), wobei neben einer grünen Fraktion (Dikation) die reduzierte Form als rotbraunes Hauptprodukt erhalten wird (20 mg, 13%). UV/VIS (Aceton) $\tilde{\nu}_{\text{max}}$ 20000 cm^{-1} . ESR (DCE, 200 K) g 2,0014.

Radikalkomplexe für ESR-Messungen wurden in der zuvor [26] beschriebenen Elektrolysezelle erzeugt.

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Stiftung Volkswagenwerk und der Flughafen Frankfurt/Main AG unterstützt. Für Chemikalienspenden danken wir der Degussa AG und der Ciba-Geigy AG.

- [1] C. G. Pierpont und R. M. Buchanan, *Coord. Chem. Rev.* **38**, 45 (1981).
- [2] W. R. McWhinnie und J. D. Miller, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **12**, 135 (1969).
- [3] H. B. Stegmann, K. B. Ulmschneider, K. Hieke und K. Scheffler, *J. Organomet. Chem.* **118**, 259 (1976); M. R. P. van Vliet, G. van Koten, J. A. M. van Beek, K. Vrieze, F. Muller und C. H. Stam, *Inorg. Chim. Acta* **112**, 77 (1986).
- [4] F. Umland, *Theorie und praktische Anwendung von Komplexbildnern*, Akademische Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1971.
- [5] P. Hemmerich und J. Lauterwein, in G. I. Eichhorn (Hrsg.): *Inorganic Biochemistry*, Elsevier, Amsterdam 1975, S. 1168.
- [6] J. A. Duine, J. J. Frank und P. E. Verwiël, *Eur. J. Biochem.* **118**, 395 (1981); P. R. Sleath, J. B. Noar, G. A. Eberlein und T. C. Bruce, *J. Am. Chem. Soc.* **107**, 3328, 7198 (1985).
- [7] O. Dalmer und E. Walter, U.S. Patent 2,149,279; C. A. **33**, 4271c (1939).
- [8] Eingetragenes Warenzeichen, CIBA-GEIGY AG. Vgl. auch E. Mutschler: *Arzneimittelwirkungen* (5. Aufl.), Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft, Frankfurt am Main 1986, S. 632.
- [9] P. Belser und A. von Zelewsky, *Helv. Chim. Acta* **63**, 1675 (1980); S. Ernst und W. Kaim, *Angew. Chem.* **97**, 431 (1985) und *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **24**, 430 (1985); D. P. Rillema und K. B. Mack, *Inorg. Chem.* **21**, 3849 (1982); W. Kaim, S. Ernst, S. Kohlmann und P. Welkerling, *Chem. Phys. Lett.* **118**, 431 (1985).
- [10] M. Haga, E. S. Dodsworth und A. B. P. Lever, *Inorg. Chem.* **25**, 447 (1986).
- [11] D. Sedney und A. Ludi, *Inorg. Chim. Acta* **47**, 153 (1981); S. Woitellier, J. P. Launay und M. Sowinska, *Nouv. J. Chem.* **10**, 241 (1986).
- [12] A. von Zelewsky, *Inorg. Chem.* **20**, 4448 (1981).
- [13] Zur Basizität von Vergleichsverbindungen vgl. pK_{BH^+} (2-Aminopyrazin) = 3,0 und pK_{BH^+} (4,7-Phenanthrolin) = 4,0; D. D. Perrin: *Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution*, Butterworths, London 1965.

- [14] W. Kaim, *Coord. Chem. Rev.* **76**, 187 (1987).
- [15] W. Kaim und S. Ernst, Manuskript in Vorbereitung.
- [16] W. Kaim und S. Kohlmann, *Inorg. Chem.* **25**, 3442 (1986).
- [17] S. Ernst, unveröffentlichte Berechnungen.
- [18] S. Ernst und W. Kaim, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 3578 (1986).
- [19] Vgl. S. D. Pell, R. B. Salmonsens, A. Abelleira und M. J. Clarke, *Inorg. Chem.* **23**, 385 (1984) oder S. Bhattacharya, P. Ghosh und A. Chakravorty, *ibid.* **24**, 3224 (1985).
- [20] H. Fischer, in J. K. Kochi (ed.): *Free Radicals*, Wiley, New York 1973, Vol. II, S. 452.
- [21] W. Kaim, *Inorg. Chem.* **23**, 3365 (1984); R. Gross und W. Kaim, *ibid.* **25**, 498 (1986).
- [22] In diesem Zusammenhang sei auf die hohe Affinität von $(bpy)_2Ru^{IV-VI}$ zu O-Liganden und auf die Verwendung solcher Systeme als Oxidationskatalysatoren verwiesen: M. E. Marmion und K. J. Takeuchi, *J. Am. Chem. Soc.* **108**, 510 (1986); C. M. Che, K. Y. Wong, W. H. Leung und C. K. Poon, *Inorg. Chem.* **25**, 345 (1986); J. C. Dobson, W. K. Soek und T. J. Meyer, *ibid.* **25**, 1513 (1986).
- [23] Vgl. M. J. Clarke, *Comments Inorg. Chem.* **3**, 133 (1984) und zitierte Literatur.
- [24] Paramagnetische Thallium(III)-Komplexe: H. B. Stegmann, K. Scheffler und P. Schuler, *Angew. Chem.* **90**, 392 (1978); *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **17**, 365 (1978); H. B. Stegmann, H. U. Bergler und K. Scheffler, *ibid.* **93**, 398 (1981) und **20**, 389 (1981).
- [25] J. R. Bolton, *J. Phys. Chem.* **71**, 3702 (1967).
- [26] W. Kaim, *Z. Naturforsch.* **36b**, 150 (1981).