Synthese und Struktur der Vanadyl-, Cobalt(III)-, Nickel(II)-, Kupfer(II)-, Zink(II)- und Palladium(II)-Komplexe eines vierzehngliedrigen ungesättigten Tetraazadibenzo-Makrocyclus

Synthesis and Structures of the Vanadyl, Cobalt(III), Nickel(II), Copper(II), Zinc(II) and Palladium(II) Complexes of a 14-Membered Unsaturated Tetraazadibenzo Macrocycle

Ralf Feldhaus, Jens Köppe, Rainer Mattes*, Ulrich Voet

Anorganisch-Chemisches Institut der Westfälischen Wilhelms-Universität,
Wilhelm-Klemm-Straße 8, D-48149 Münster

Herrn Prof. Dr. Peter Sartori zum 65. Geburtstag gewidmet

Z. Naturforsch. **51 b**, 1449–1458 (1996); eingegangen am 1. April 1996

Macrocyclic N_4 -Donor Ligands, Transition Metal Complexes, Crystal Structure

The synthesis and structural characterisation of complexes of the 14-membered macrocyclic *trans*- N_4 dibenzo ligand 7,8,9,16,17,18-hexahydrodibenzo[e,l][1,4, 8,11]-tetraazacyclotetradecine (L^1) is described. The crystal structures of six compounds were determined by single crystal X-ray diffraction. In $[CuL^1]^{2+}$ the metal atom is tightly bound within the macrocyclic cavity. The Cu-N bonds [201.2(3) and 191.8(3) pm] are rather short. Zn(II) is penta-coordinated in $[Zn(L^1)Cl]^+$ with the metal center outside the cavity. L^1 is deprotonated at one or both secondary amine functions in the complexes $[Ni(L^1-H)]^+$, $[Co(L^1-2H)]^+$, $[VO(L^1-2H)]$ and $[Pd(L^1-2H)]$. With the exception of $[VO(L^1-2H)]$ the metal ions assume nearly square planar N_4 -coordination, which is very rare for Co(III). Salts of $[Co(L^1-2H)]^+$ display a temperature independent magnetic moment of 0,64 B. M. The nickel, cobalt and palladium complexes show remarkably short metal-nitrogen bond distances: Ni-N [183.8(8)], Co-N [181.8(2)] and Pd-N [194.5(6) pm], respectively. The UV/Vis and EPR spectra, and the electrochemical behaviour of some of these complexes are also discussed.

1. Einleitung

In einer früheren Arbeit haben wir über die Komplexchemie des vierzehngliedrigen Tetraazaliganden L^2 berichtet [1]. Seine Synthese verläuft über den ungesättigten Makrocyclus 7,8,9,16,17,18-Hexahydrodibenzo[e,l]-[1,4,8,11]-tetraazacyclotetradecin (L^1 , siehe Formelschema). Die beiden Iminogruppen des Vierzehnrings stehen mit den anellierten Benzolringen in Konjugation. Ihre Gegenwart vermindert die Flexibilität des Ringsystems im Vergleich zu L^2 weiter. Wie unsere Untersuchungen zeigten, kommt es bei der Komplexbildung mit Nickel(II), Cobalt(III), Vanadium(IV) und Palladium(II) zur Abspaltung des Protons an einer oder beiden sekundären Aminogruppen von L^1 , wodurch der Bereich konjugierter π -Systeme noch erweitert wird. Verbindungen, die den deprotonierten Liganden enthalten, besitzen somit Ähnlichkeit mit Porphyrinkomplexen und

den Komplexen von H_2taa und H_2tmtaa (siehe Formelschema) [2]. Der zu L^1 isomere Ligand L^{1a} ist schon länger bekannt [3], ist aber wesentlich

* Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Mattes.

Tab. I. Ausgewählte Bindungslängen (in pm) und Bindungswinkel (in Grad) in den Verbindungen **1** - **6**.

M	1 (Cu(1))	1 (Cu(2))	2 (Zn)	3 (Ni)	4a (Co)	5 (V)	6 (Pd)
M - N(1)	202,4(5)	200,7(5)	219,9(3)	195,5(8)	181,8(2)	194(2)	198,0(6)
M - N(2)	191,4(5)	190,6(5)	204,4(4)	184,6(8)	185,5(2)	210(2)	194,5(6)
M - N(3), N(1a)	200,7(6)	200,7(5)	219,3(3)	183,8(9)	181,8(2)	203(2)	198,0(6)
M - N(4), N(2a)	192,3(5)	193,0(5)	204,9(4)	185,6(8)	185,5(2)	206(2)	194,5(6)
M - X	236,4	250,4(4)	221,5(1)	—	—	—	—
N(1) - M - N(2)	85,9	86,4	81,1	87,1	87,1	92	84,7
N(1) - M - N(3)	169,7	168,2	157,4	178,2	169,3	135	180,0
N(1) - M - N(4)	93,2	92,7	85,3	91,5	93,4	79	95,3
N(2) - M - N(3)	93,8	93,2	86,2	94,5	93,4	79	95,3
N(2) - M - N(4)	173,0	174,6	108,7	178,1	174,4	145	180,0
N(3) - M - N(4)	85,8	86,6	81,1	87,0	87,1	84	84,7
X - M - N(1)	94,4	—	102,7	—	—	110	—
X - M - N(2)	94,5	—	122,3	—	—	108	—
X - M - N(3)	95,9	—	99,9	—	—	114	—
X - M - N(4)	92,5	—	129,0	—	—	107	—

X = O(1), O(2) in **1**; Cl(1) in **2**. Die Standardabweichungen der Bindungswinkel betragen 0,1 - 0,2° für **1**, **2** und **4a**, 0,3 - 0,4° für **3** und **6**, sowie 1° in **5**.

instabiler. Komplexe von L^{1a} sind bis auf $[\text{Ni}(L^{1a}-2\text{H})]$ nicht strukturell charakterisiert [4]. Wir berichten hier über die Synthese, sowie die strukturelle und spektroskopische Charakterisierung der Komplexe $[\text{Cu}(L^1)]^{2+}$, $[\text{Zn}(L^1)(\text{Cl})]^+$, $[\text{Ni}(L^1-\text{H})]^+$, $[\text{Co}(L^1-2\text{H})]^+$, $[\text{VO}(L^1-2\text{H})]$ und $[\text{Pd}(L^1-2\text{H})]$.

2. Ergebnisse und Diskussion

2.1 Darstellung

Den Liganden L^1 erhält man in einer einstufigen Synthese aus 2-Chlorbenzaldehyd und Ethylendiamin in Gegenwart von Kupfer [5]. Zur Synthese der Komplexe diente in der Regel eine Suspension von L^1 in absolutem Methanol, zu der unter Rückfluß eine methanolische Lösung des betreffenden Metallsalzes gegeben wurde. Unter diesen Bedingungen entstanden mit $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ bzw. ZnCl_2 die Komplexe $[\text{Cu}(L^1)](\text{ClO}_4)_2$ **1a**, $[\text{Cu}(L^1)](4\text{-Me-C}_6\text{H}_4\text{-SO}_3)(\text{ClO}_4)$ **1b** und $[\text{Zn}(L^1)(\text{Cl})](\text{PF}_6)$ **2**. Sie enthalten den neutralen Liganden L^1 . Bei der analogen Reaktion mit $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{Pd}(\text{OOCCH}_3)_2$ kommt es zu einer Deprotonierung der 'anilinischen' NH-Gruppe. Dabei entstehen folgende Verbindungen: $[\text{Ni}(L^1-\text{H})](\text{ClO}_4)_2$ **3**, $[\text{Co}(L^1-2\text{H})](\text{PF}_6)$ **4a**, $[\text{Co}(L^1-2\text{H})](\text{ClO}_4)_2$ **4b** und $[\text{Pd}(L^1-2\text{H})]$ **6** in guten Ausbeuten. Das eingesetzte Cobalt(II) wird durch Luftsauerstoff zu Cobalt(III) oxidiert. Die Deprotonierung von Amingruppen bei Komplexbildung wird

sehr selten beobachtet [6, 7]. Im vorliegenden Fall trägt dazu bei, daß die Acidität der Wasserstoffatome an den anilinischen Aminogruppen größer als die aliphatischer sekundärer Amine ist. Bei der Umsetzung von VCl_3 mit L^1 entsteht zunächst ein Vanadium(III)-Komplex, eventuell analog zum Cobalt(III)-Komplex mit deprotoniertem Liganden. Bei der Umkristallisation wird Vanadium unter Bildung von $[\text{VO}(L^1-2\text{H})]$ **5** zur vierwertigen Stufe oxidiert. Die Deprotonierung von sekundären Aminen bei Komplexbildung mit VO^{2+} wurde schon früher beobachtet [7].

2.2 Kristallstrukturen

Die Metall-Ligand-Abstände und die Bindungswinkel am Zentralatom sind für alle Strukturen in Tab. I zusammengefaßt. Die Struktur und die Konformation des Liganden im jeweiligen Komplex werden am Ende dieses Abschnitts diskutiert.

Struktur von **1b**

Die Elementarzelle enthält zwei kristallographisch unabhängige Kupferatome auf allgemeinen Lagen. Ihre Koordination durch den Liganden L^1 ist im wesentlichen identisch (s. Tab. I). Sie unterscheiden sich lediglich im Abstand zur axial gebundenen Tosylgruppe: die betreffenden Cu-O-Abstände betragen 235,4(4) bzw. 250,4(4) pm. Abb. 1 zeigt eines der beiden Komplexionen. Kupfer ist von

Abb. 1. Struktur von $[\text{Cu}(\text{L}^1)(\text{O}_3\text{S}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_3)]^+$ in **1b**.

den vier Donoratomen des Liganden L^1 angenähert quadratisch planar umgeben. Die Abstände zu den Amin-Stickstoffatomen betragen im Mittel 201,2(3) pm, die Abstände zu den Imin-Stickstoffatomen dagegen nur 191,8(3) pm. Der Unterschied von *ca.* 10 pm spiegelt die unterschiedlichen Donorstärken der sp^3 -hybridisierten Aminstickstoff- und der sp^2 -hybridisierten Iminstickstoffatome wieder. Im Vergleich zu $[\text{Cu}(\text{L}^2)]^{2+}$, dem Komplex des analogen gesättigten Liganden, ist der Abstand zur anilini-schen Donorfunktion um *ca.* 4 pm kürzer. Das Zentralatom ist 14,9 bzw. 14,8 pm aus der mittleren Ebene durch die Donoratome in Richtung des axialen Liganden herausgerückt. Die *trans*-basalen Bindungswinkel am Kupfer betragen 168 - 175°.

Die Cu–N(imin)-Abstände sind außerordentlich kurz. Ein vergleichbarer makrocyclischer Komplex mit vier sp^2 -hybridisierten, planar koordinierten N-Donoratomen ist $[\text{Cu}(\text{tmtaa})]$ [8]. Bei ihm betragen die Cu–N-Abstände im Mittel 192,9 pm, und die Auslenkung des Kupfers aus der N_4 -Ebene 7 pm. In der Elementarzelle sind die Komplexmoleküle so angeordnet, daß die aromatischen Ringe der Makrocyclen und der axialen Liganden in zwei Schichten ungefähr senkrecht zur *a*-Achse (Länge 739,5 pm) liegen.

Struktur von **2**

Abb. 2 zeigt die Struktur des Kations von **2**. Zink ist von den vier Stickstoffatomen und einem Chloridion fünffach koordiniert. Das Koordinationspolyeder läßt sich am besten als verzerrte trigonale Bipyramide mit N(3) und N(4) als axiale Liganden beschreiben. Der Koeffizient $\tau = \beta - \alpha/60$ mit $\alpha =$

Abb. 2. Struktur von $[\text{Zn}(\text{L}^1)\text{Cl}]^+$ in **2**.Tab. II. Geometrie der Liganden in den Verbindungen **1** - **6**.

Verb.	Metall	σ (pm)	ΔM (pm)	Interplanarwinkel (°)
1	Cu(1)	3,2	14,9	24,7 22,7 47,4
	Cu(2)	5,8	14,8	26,4 27,4 53,8
2	Zn	38,2	81,2	27,4 29,4 56,3
3	Ni	1,9	0,2	8,2 30,7 38,8
4a	Co	13,0	3,9	13,3 13,3 26,7
5	V	6,7	68,3	17,6 12,2 30,5
6	Pd	0	0	8,3 0 8,3

σ : mittlere Abweichung der Stickstoffatome von einer ebenen Anordnung; ΔM : Abweichung des Metallatoms von der mittleren Ebene; Interplanarwinkel: Neigungswinkel der N_4 -Ebene gegen die beiden anellierten Benzolringe in der Reihenfolge N_4 -Ebene/Ring 1, N_4 -Ebene/Ring 2, Ring 1/Ring 2.

$\text{N}(2)\text{--Zn--N}(4) = 108,7(1)^\circ$ und $\beta = \text{N}(1)\text{--Zn--N}(3) = 157,4(1)^\circ$ beträgt 0,81. (Für eine trigonale Bipyramide ist $\tau = 1,0$; für eine quadratische Pyramide gilt $\tau = 0$ [9]). Die Zn–N(amin)-Abstände (s. Tab. I) betragen im Mittel 219,6(3), die Zn–N(imin)-Abstände 204,7(3) pm. Der Unterschied zwischen den beiden Arten von N-Donoratomen beträgt hier somit fast 15 pm; in **1b** beträgt er nur 10 pm. Dies ist auf die starke Abweichung der ZnN_4 -Gruppe (s. Tab. II) von einer ebenen Anordnung zurückzuführen, die offenbar keine optimale Koordination der Aminstickstoffatome N(2) und N(4) mehr erlaubt.

Im Komplex des gesättigten Liganden $[\text{Zn}(\text{L}^2)(\text{Cl})]^+$ ist das Koordinationspolyeder noch stärker als in **2** in Richtung einer quadratischen Pyramide verzerrt. Der entsprechende Koeffizient τ beträgt 0,45. Die mittlere Abweichung der Donoratome von einer Ebene ist nur etwa halb so groß wie in **2**. Die Auslenkung der Aminstickstoffatome aus der Ligandenebene ist in **2** größer als die Auslenkung der Iminstickstoffatome. In $[\text{Zn}(\text{L}^2)\text{Cl}]^{2+}$ sind

Abb. 3. Struktur von $[\text{Ni}(\text{L}^1\text{-H})]^+$ in **3**.

die Verhältnisse gerade umgekehrt. Dies ermöglicht im Vergleich zu **2** eine bessere Koordination der anilinischen Stickstoffatome. Ihr Abstand zum Zentralatom beträgt daher nur 217,6 pm.

Der Zn–Cl-Abstand ist mit 221,5(1) pm in **2** noch kleiner als in $[\text{Zn}(\text{L}^2)\text{Cl}]^+$ (223,1(1) pm). Die große Auslenkung des Zentralatoms in **2** aus der äquatorialen Ebene erlaubt eine enge Annäherung des apikalen Liganden. Von ihm geht eine relativ schwache Wasserstoffbrückenbindung zur N–H-Gruppe eines im Gitter benachbarten Komplexions aus. Die dreidimensionale Packung zeigt keine Besonderheiten.

Struktur von **3**

Der Nickel(II)-Komplex **3** enthält den an einer sekundären Aminfunktion deprotonierten Liganden $\text{L}^1\text{-H}$. Nickel ist quadratisch planar von vier Stickstoffatomen koordiniert (s. Abb. 3) und liegt in der low-spin Konfiguration vor; die Stickstoffatome N(2) und N(4) gehören zu den beiden Imingruppen; von den beiden Aminstickstoffatomen trägt nur N(1) ein Wasserstoffatom. N(3) ist deprotoniert. Dementsprechend unterscheiden sich die Bindungslängen zum Nickel. Mit 195,5(8) pm ist der Abstand Ni–N(1) deutlich länger als die restlichen Abstände. Die Bindungslängen Ni–N(2) und Ni–N(4) betragen 184,6(8) und 185,6(8) pm. Am kürzesten ist erwartungsgemäß die Bindung zum negativ geladenen Stickstoffatom N(3) mit 183,8(8) pm. Die Abweichung der NiN_4 -Einheit von einer planaren Anordnung ist sehr gering (s. Tab. II). Auch die Umgebung von N(3) ist planar. Gut mit **3** vergleichbare Bindungsverhältnisse liegen im Komplex des isomeren Liganden $[\text{Ni}(\text{L}^{1a}\text{-2H})]$ vor, in welchem allerdings beide sekundäre Amingruppen deprotoniert [4] sind. Die Bindungslängen

Abb. 4. Struktur von $[\text{Co}(\text{L}^1\text{-2H})]^+$ in **4a**.

zu den Iminstickstoffatomen betragen 183,36(7) und 185,1(7) pm, zu den deprotonierten N-Donor-Atomen 185,1(6) und 184,8(6) pm, in sehr guter Übereinstimmung mit **3**.

Die Frage, warum L^1 in **3** nur einfach, der isomere Ligand in seinem Nickelkomplex aber zweifach deprotoniert ist, läßt sich nicht leicht beantworten, zumal die makrocyclische Kavität in L^{1a} größer ist, da identische Donoratome in *cis*-Stellung stehen [10]. Das Verbleiben eines sp^3 -hybridisierten Donoratoms in **3** erlaubt aber wegen der höheren Flexibilität gesättigter Systeme vermutlich eine relativ spannungsfreie Anpassung der Kavität des Liganden an die sterischen Erfordernisse des Zentralatoms.

Liganden mit ähnlichen Bindungsverhältnissen liegen in $[\text{Ni}(\text{tmtaa})]$ [11] und in $[\text{Ni}(\text{L}^3\text{-2H})]$ [12] vor. $[\text{Ni}(\text{tmtaa})]$ enthält einen Liganden mit einem konjugierten Imin-Enaminato-Bindungssystem, $[\text{Ni}(\text{L}^3\text{-2H})]$ zwei Imin- und zwei Amidato-Donorzentren. Die Ni–N-Abstände betragen in der erstgenannten Verbindung 185–186 pm, in der letztgenannten 187,4(4) und 184,6(4) pm. Der Abstand Ni–N(1) mit 195,5(8) pm entspricht den Abständen in low-spin Nickel(II)-Komplexen von Cyclam und seinen Derivaten [13, 14].

Struktur von **4a**

$[\text{Co}(\text{L}^1\text{-2H})](\text{PF}_6)$ enthält den Liganden L^1 in der zweifach deprotonierten Form. Das Komplexion besitzt kristallographisch C_2 -Symmetrie (s. Abb. 4). Das Zentralatom ist in erster Näherung quadratisch planar koordiniert, die Koordinationssphäre ist ein wenig in Richtung eines Tetraeders verzerrt (s. Tab. I). Gegenüberstehende Donoratome sind um je 13 pm nach oben bzw. unten aus ihrer mittleren

Ebene herausgerückt. Das Metallatom liegt aber nur 3,9 pm außerhalb dieser Ebene (s. Tab. II). **4a** ist einer der ganz wenigen strukturell charakterisierten Cobalt(III)-Komplexe mit quadratisch planarer CoN_4 -Koordination [15].

Im Unterschied zu den bisher bekannten Beispielen mit vierfach negativ geladenen bisbiuretato- und makrocyclischen Tetraamidato-Liganden ist $[\text{Co}(\text{L}^1\text{-2H})]^+$ als bisher einziger Vertreter positiv geladen. Die weiteren bekannten quadratisch planaren Cobalt(III)-Komplexe besitzen S_4 - oder N_2O_2 -Koordinationssphäre und sind ebenfalls negativ geladen [15]. Unter bestimmten Bedingungen können offensichtlich quadratisch planare Cobalt(III)-Komplexe mit nur zwei negativ geladenen Donorzentren gebildet werden. Zu diesen Bedingungen zählt vermutlich die Fähigkeit der Donoratome, nicht nur σ -Bindungen, sondern auch π -Bindungen zum Zentralatom auszubilden. Dadurch wird die Lewis-Acidität des Metallzentrums so weit abgesenkt, daß keine Liganden in z -Richtung gebunden werden.

Neuartig ist auch das magnetische Verhalten von **4a**. Die Verbindung zeigt im Bereich von 100–300 K eine konstante magnetische Suszeptibilität, entsprechend einem magnetischen Moment von 0,64 B. M. bei Z. T.; ein solches Verhalten ist typisch für oktaedrische low-spin Cobalt(III)-Komplexe. Alle bisher bekannten quadratisch-planaren Cobalt(III)-Komplexe besitzen einen Triplettgrundzustand und magnetische Momente von 3,1–4,0 B. M. [15]. Das ^1H -NMR-Spektrum von **4a** zeigt praktisch keinen paramagnetischen Shift. Durch die Koordination der Azomethingruppe verschiebt sich das Signal von $\delta = 8,44$ ppm im freien Liganden nach 5,38 ppm.

Die Co-N-Abstände sind außerordentlich kurz und betragen 181,8(2) pm für die deprotonierten Amin-Stickstoffatome N(1) und N(1a), sowie 185,5(2) pm für die Iminstickstoffatome N(2) und N(2a). Der Unterschied in den Bindungslängen beträgt somit fast 4 pm. Er ist damit erheblich größer als im Nickelkomplex **3** (s. auch Diskussion der Struktur von **6**). Die Deprotonierung führt zu einer Verkürzung der Co-N(amin)-Bindung um 12–13 pm, wie ein Vergleich mit den Strukturen der Komplexe ähnlicher Liganden zeigt [16–18]. Durch die Deprotonierung werden auch die Stickstoffatome N(2) und N(2a) in das delokalisierte Bindungssystem einbezogen. Beide sind sp^2 -hybridisiert. Die

Abb. 5. Struktur von $[\text{VO}(\text{L}^1\text{-2H})]$ in **5**.

Abstände in diesem Teil des Makrocyclus betragen N(1)–C(12) 138,4(3), C(12)–C(11) 141,2(4), C(1)–C(3) 143,0(4) und C(3)–N(2) 128,0(4) pm.

Im Gitter bilden die planaren Komplexe, auf Lücke stehend, Schichten senkrecht zur b -Achse in einem Abstand von *ca.* 360 pm. Der nächste Nachbar des Zentralatoms senkrecht zur Ligandenebene ist mehr als 390 pm entfernt.

Struktur von **5**

Der neutrale Oxovanadiumkomplex **5** kristallisiert monoklin in der azentrischen Raumgruppe Cc; Vanadium(IV) ist quadratisch pyramidal von den vier Stickstoffatomen des Liganden und dem terminalen Sauerstoffatom koordiniert (s. Abb. 5). Die Stickstoffatome N(1) und N(3) sind wie in **4a** deprotoniert. Ihr Abstand zum Zentralatom beträgt 194(2) bzw. 203(2) pm. Die Bindungen zu den Stickstoffatomen der Azomethingruppe N(2) und N(4) sind mit 210(2) bzw. 206(2) pm erwartungsgemäß etwas länger. Der V=O-Abstand beträgt 161(1) pm, die Wellenzahl der V=O-Schwingung 961 cm^{-1} , für fünffach koordinierte Verbindungen ein relativ niedriger Wert. Die vier Donoratome des Liganden liegen näherungsweise in einer Ebene; die Standardabweichung beträgt 6,7 pm. Das Metallatom befindet sich mit 68 pm relativ weit oberhalb dieser Ebene.

In der Literatur sind zahlreiche Komplexe makrocyclischer Liganden mit quadratisch pyramidalen VON_4 -Koordinationssphäre beschrieben. Beispiele mit Vanadiumkoordination zu negativ geladenen Stickstoffatomen vom Amino- oder Eniminato-Typ sind: $[\text{VO}(\text{tmtaa})]$ [19], $\text{V}(\text{L}^4\text{-2H})$ ($\text{L}^4 = 1,8\text{-Diammonio-3,6,10,13,16,19-hexa-azabicyclo-[6.6.6]-eicosane}$) [7], sowie $[\text{VO}(\text{phthalocyanato})]$ [20]. Die V–N-Abstände zu den negativ geladenen Stickstoffatomen betragen 203,1(6), 206,3(3) bzw. 202,6(7) pm. Sie sind signifikant

Abb. 6. Struktur von $[\text{Pd}(\text{L}^1\text{-2H})]$ in **6**.

kürzer als die V–N-Abstände von Azomethinstickstoffatomen, die im Bereich von 209 ± 1 pm liegen [21–23]. Die Abstände in **5** ordnen sich in die beiden genannten Bereiche ein, wobei die V–N(1)- und V–N(3)-Abstände mit dem Mittelwert von 198 ± 2 pm an der unteren Grenze des erstgenannten Bereichs liegen. Wie in **5** liegt auch in $[\text{VO}(\text{tmtaa})]$ das Vanadiumatom mit 68 pm relativ weit außerhalb der mittleren Ebene durch die vier Stickstoffatome. Offensichtlich lassen die 14-gliedrigen, infolge ihres ungesättigten Charakters starren Makrocyclen L^1 und L^4 keine Aufweitung der Kavität und somit eine stärkere Inkorporation des Zentralatoms zu. Im Kristallgitter von **5** bestehen keine kurzen intermolekularen Kontakte.

Struktur von **6**

Der Komplex $[\text{Pd}(\text{L}^1\text{-2H})]$ besitzt kristallographische Zentrosymmetrie (s. Abb. 6). Beide Aminogruppen sind deprotoniert. Dies führt wie bei **4a** und **5** dazu, daß insgesamt acht der vierzehn Bindungen im Ring zu konjugierten π -Systemen gehören. Palladium(II) ist vollständig in den Liganden inkorporiert; Metallatom und Donoratome liegen exakt in einer Ebene. Die mittlere Abweichung der Ringatome in den π -Systemen von einer ebenen Anordnung beträgt nur 7 pm. Die sattelförmige Abwinkelung der anellierten Benzolringe ist hier am kleinsten (s. Tab. II). **5** ist unseres Wissens das erste strukturell charakterisierte Beispiel für einen Palladium(II)-Komplex mit deprotonierten Amin-Stickstoffatomen als Donoratome.

Die Palladium-Stickstoffabstände sind außergewöhnlich kurz: Der Abstand zu den deprotonierten Stickstoffatomen N(1) und N(1a) beträgt 198,0(6), der Abstand zu den Imin-Stickstoffatomen N(2) und N(2a) 194,5(6) pm. Letztere liegen in vergleichbaren Verbindungen um 205 pm [24]. Im Komplex des gesättigten Liganden $[\text{Pd}(\text{L}^2)]^{2+}$ betragen die Abstände 202–205 pm [1].

Im Gegensatz zum Nickel(II)-, Cobalt(III)- und Vanadium(IV)-Komplex ist in **6** der Abstand zum Iminstickstoff kürzer als zum negativ geladenen Aminstickstoff. Wir führen dies in den Komplexen **3–5** auf eine Verstärkung der Bindungen zwischen Metallatom und negativ geladenen Stickstoffatomen durch Rückbindung in leere Metall-d-Orbitale zurück. Die Unterschiede zwischen **3–5** auf der einen Seite, und **6** auf der anderen Seite wirken sich auch auf die Länge der von den deprotonierten Stickstoffatomen ausgehenden N–C(phenyl)-Bindungen aus. Die Länge dieser Bindungen beträgt in **3** und **4a** 138,4(3) bzw. 137,1(12) pm, dem gegenüber nur 135,0(10) pm in **6**.

2.3 Spektroskopische Messungen

Im Spektrum von **1a** erscheint der d–d-Übergang als sehr schwache Bande bei 590 nm, entsprechend einem starken Ligandenfeld. Die braune Farbe wird durch die breiten CT-Banden am blauen Ende des sichtbaren Spektrums verursacht. Der quadratisch-planare Nickelkomplex **3** zeigt neben den CT-Banden eine breite d–d-Bande bei 428–480 nm, in Übereinstimmung mit vergleichbaren quadratisch-planaren NiN_4 -Komplexen [14, 25]. Die Breite der Absorptionsbande ist auf die unsymmetrische Koordination durch drei unterschiedliche Donoratome zurückzuführen. Das Spektrum des Cobalt(III)-Komplexes **4a** enthält d–d-Banden bei 484 und 518 nm. Eine breite CT-Bande um 825 cm^{-1} ist für die grüne Farbe verantwortlich. Bei Zugabe von Pyridin zu einer methanolischen Lösung verändert sich die Intensität dieser Banden gegenläufig.

Das EPR-Spektrum von **1b** in CH_3CN bei Raumtemperatur enthält wegen des $^{63,65}\text{Cu}$ -Kernspins von $I = 3/2$ ein Quartett. Der isotrope g-Faktor ist 2,06, die Hyperfeinkopplungskonstante A $109,3 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$. Im Vergleich zum quadratisch-pyramidalen Komplex $[\text{CuL}]$ mit $\text{H}_2\text{L}^1 = 4\text{-(Chinolin-8-ylmethyl)-1,4,7,10-tetraazacyclotridecan-11,13-dion}$ ist die Hyperfeinaufspaltung größer, da in **1b** ein schwächeres Ligandenfeld und kein apikaler Ligand mit kurzem Bindungsabstand vorliegt [26]. Das EPR-Spektrum von **5** enthält wegen des Vanadium-Kernspins von $I = 7/2$ acht Linien. g_{iso} beträgt 1,984 und A_{iso} $93,9 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$. Die Werte sind im Vergleich zu vielen anderen VO^{2+} -Komplexen (g_{iso} 1,96–1,98, A_{iso} $85\text{--}90 \cdot 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$) vermutlich wegen der großen Auslenkung

des Vanadiums aus der N_4 -Ebene leicht erhöht [27–29]. Die CV-Experimente in CH_3CN ergaben für **1b** bei einer Scan-rate von $10\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ einen quasireversiblen Elektronenübergang $Cu(II)/Cu(I)$ bei -32 mV gegen die Standard-Kalomelektrode. Mit steigender Vorschubgeschwindigkeit driften die Peakpotentiale $E_{p,c}$ und $E_{p,a}$ auseinander und $E_{1/2}$ sinkt ab. Vermutlich wird der Kupfer(I)-Komplex durch Lösungsmittelmoleküle stabilisiert. Das Halbstufenpotential für den Übergang $V(IV)/V(III)$ 5 beträgt bei der Scan-rate von $40\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ -329 mV .

2.4 Struktur des Liganden

Die Neigungswinkel der anellierten Benzolringe gegen die mittlere Ebene durch die vier Stickstoffatome sind zusammen mit dem Abstand des Metallatoms von dieser Ebene in Tab. II zusammengestellt. In allen Verbindungen sind die Benzolringe zueinander geneigt, so daß sich eine sattelförmige Struktur ausbildet. **4a**, **5** und **6** entsprechen mit ihrer Sattelform somit den Komplexen von H_2taa oder H_2tmtaa (s. Formelschema) [2]. Die Sattelform der Komplexionen bzw. -moleküle ist bei **1b** und **2**, den Komplexen des nicht deprotonierten Liganden, am stärksten ausgeprägt. In $[Ni(L^1-H)]^+$ sind die Neigungswinkel der beiden anellierten Benzolringe sehr verschieden, da nur eine Aminogruppe deprotoniert ist. Die NiN_4 -Gruppe weicht aber nur wenig von der Planarität ab.

Die Diederwinkel innerhalb des Ringes variieren von Komplex zu Komplex. Die Änderungen sind gering innerhalb der Gruppe der Komplexe mit zweifach deprotoniertem Liganden (Verbindungen **4–6**). Stärker davon weichen die Diederwinkel in **1b** und **3** sowie vor allem im Zinkkomplex **2** ab. In letzterem besitzt der Ligand nicht mehr die übliche [3434]-Konformation [1]. Die relative Konfiguration an den Donoratomen N(1) und N(3) ist hier RR (oder SS), während sie in den übrigen Komplexen RS (oder SR) ist. Die Chelatfünfringe sind mit Diederwinkeln von $32 \pm 2^\circ$ an der C–C-Bindung relativ gespannt. Die Größe der makrocyclischen Kavität, definiert als das Doppelte des mittleren Abstands der Donoratome zu ihrem Zentrum, beträgt in **1b**, **2**, **5** und **6** $391 \pm 1\text{ pm}$. Die Kavität ist damit um mehr als 10 pm kleiner als im gesättigten Liganden L^2 . Der Wert ist – worauf die durchweg kurzen Metall-Ligand-Abstände hinweisen – als ein oberer Grenzwert aufzufassen. Die sehr starken Metall-Li-

gand-Bindungen in $[Co(L^1-2H)]^+$ lassen die Größe des Hohlraums auf 367 pm schrumpfen. Entgegen der Annahme von Lindoy und Tusker [30] bildet Palladium(II) auch mit vierzehngliedrigen Makrocyclen quadratisch planare Komplexe. Für H_2tmtaa wird die Größe der Kavität mit 380 pm angegeben [2].

Im Vergleich zum gesättigten Liganden L^2 ist L^1 starrer; die Sattelform der Komplexe ist weniger ausgeprägt; eine Faltung wie in $[Ni(L^2)(H_2O)]^{2+}$ wird nicht beobachtet. Entscheidend für die Vielseitigkeit der Komplexchemie von L^1 ist allerdings die Möglichkeit zur Abspaltung von einem oder zwei Protonen an den sekundären Aminogruppen in α -Stellung zu den Benzolringen.

3. Experimentelles

Synthesen

L^1 : Die Darstellung von L^1 erfolgt nach [5].

$[Cu(L^1)](ClO_4)_2$ (**1a**)

Zu einer Suspension von 146 mg ($0,5\text{ mmol}$) des Liganden in 10 ml absolutem Methanol gibt man tropfenweise eine Lösung von 185 mg ($0,5\text{ mmol}$) $Cu(ClO_4)_2 \cdot 6H_2O$ in gleicher Menge absolutem Methanol zu. Die Suspension ändert ihre Farbe, wodurch die Bildung des Komplexes angezeigt wird. Es findet eine heterogene Reaktion statt. Nach $1,5\text{ h}$ Erhitzen unter Rückfluß filtriert man den ausgefallenen Niederschlag von **1a** ab und trocknet ihn über Calciumchlorid. Ausbeute: 220 mg (80%). – IR(KBr): 3190 s (ν_{NH}), 1660 vs (ν_{CN}), 1600 s , 1525 m (ν_{CC}), 1100 vs , ν_b (ν_{ClO_4}), 760 s (δ_{CH}), 625 vs (δ_{ClO_4}). – Vis/UV (CH_2Cl_2): $\lambda(\epsilon) = 248\text{ nm}$ ($49400\text{ cm}^2/\text{mmol}$), 280 sh (20000), 323 (3760), 430 b (7280), 590 (200).

$[Cu(L^1)](4-Me-C_6H_4-SO_3)(ClO_4)$ (**1b**)

200 mg ($0,4\text{ mmol}$) von **1a** werden in 20 ml Methanol suspendiert und mit 86 mg ($0,7\text{ mmol}$) *p*-Toluolsulfonsäure versetzt. Nach 30 min Erhitzen unter Rückfluß filtriert man ab. **1b** kristallisiert innerhalb von 2 d in Form brauner, für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter nadelförmiger Kristalle aus. – IR(KBr): 3445 m , 3194 m (ν_{NH}), 1659 vs (ν_{CN}), 1600 s (ν_{CC}), 1188 vs (ν_{SO_3}), 1095 vs , b (ν_{ClO_4}).

$[Zn(L^1)(Cl)](PF_6)$ (**2**)

Zu einer Suspension von 292 mg (1 mmol) des Liganden in 30 ml Methanol tropft man langsam eine Lösung

von 136 mg (1 mmol) ZnCl_2 und 168 mg (1 mmol) NaPF_6 in 20 ml Methanol. Es entsteht ein gelber Niederschlag. Damit die Reaktion vollständig ablaufen kann, wird 1 h erhitzt. Dann wird abfiltriert. Aus der Mutterlauge bilden sich Kristalle in Form farbloser Plättchen. Ausbeute: 258 mg (47,9%). - IR(KBr): 3290 s, 3230 s (νNH), 1660 vs (νCN), 1600 s, 1570 m (νCC), 840 vs, b (νPF_6), 740 m, 720 w (δCH), 555 (δPF_6).

$[\text{Ni}(\text{L}^1\text{-H})](\text{ClO}_4)$ (**3**)

In 10 ml absolutem Methanol werden 183 mg (0,5 mmol) $\text{Ni}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ gelöst. Die Lösung tropft man langsam unter ständigem Rühren zu einer Suspension von 146 mg (0,5 mmol) des Liganden L^1 in 10 ml absolutem Methanol. Das Reaktionsgemisch wird zwei Stunden unter Rückfluß erhitzt. Der rote Niederschlag von **3** wird abfiltriert und über Calciumchlorid getrocknet. Ausbeute: 210 mg (93,5%). - IR(KBr): 3080 m (νNH), 1650 w (νCN), 1600 vs, 1570 w (νCC), 1100 vs, vb (νClO_4), 760 s, 740 s (δCH), 625 s (δClO_4). - Vis/UV(MeOH): $\lambda(\varepsilon) = 245$ (50000), 275 sh (20000), 319 (8500), 428 sh (7000), 480 (7800).

$[\text{Co}(\text{L}^1\text{-2H})](\text{PF}_6)$ (**4a**)

10 ml einer Lösung aus 30 mg (0,2 mmol) NaPF_6 und 47 mg (0,2 mmol) $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ in 10 ml H_2O werden mit einer 0,02 M Lösung des Liganden in Tetrahydrofuran vorsichtig überschichtet. An der Grenzfläche der beiden Flüssigkeiten setzt eine rasche Reaktion ein, die sich durch eine Grünfärbung bemerkbar macht. Nach einiger Zeit bilden sich grüne, plättchenförmige Kristalle. Ausbeute: 800 mg (89%). - IR(KBr): 1600 s, vb (νCN), νCC), 1220 s (νCN), 840 vs (νPF_6), 760 s, 740 m (δCH), 550 (δPF_6). - Vis/UV (MeOH): $\lambda(\varepsilon) = 225$ (14000), 266 (20000), 382 (6200), 484 sh, 518 (1620), 825 (6200).

$[\text{Co}(\text{L}^1\text{-2H})](\text{ClO}_4)$ (**4b**)

Zu einer Suspension von 146 mg (0,5 mmol) des Liganden L^1 in 10 ml Methanol wird bei R. T. eine Lösung von 183 mg (0,5 mmol) $\text{Co}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ getropft. Während das Reaktionsgemisch 1 h unter Rückfluß erhitzt wird, leitet man Luft durch die Lösung, um die Oxidation des Co^{II} zu Co^{III} zu vervollständigen. Nach dem Erkalten wird der dunkelgrüne Niederschlag abfiltriert und über Calciumchlorid getrocknet. Ausbeute: 200 mg (89%). - IR(KBr): 3050 m (νCH), 1660 m (νCN), 1600 s (νCC), 1210 s (νCN), 1110 vs, b, 1050 s, b (νClO_4), 760 (δCH), 625 (δClO_4).

$[\text{VO}(\text{L}^1\text{-2H})]$ (**5**)

Unter Stickstoff wird eine Suspension von 146 mg (0,5 mmol) L^1 und 79 mg (0,5 mmol) Vanadium(III)-

chlorid in 50 ml Acetonitril 1 h unter Rückfluß erhitzt. Hierbei tritt eine Farbänderung von grün nach gelb ein. Nach dem Erkalten wird das gelbe Pulver unter Schutzgas abfiltriert, getrocknet und in Tetrahydrofuran gelöst. Nach etwa 3 Wochen bilden sich rote Nadeln von **5**, die an der Luft stabil sind. - IR(KBr): 2921, 2835 m (νCH), 1615 s (νCN), 1543 vs (νCC), 961 s (νVO), 765 m (δCH).

$[\text{Pd}(\text{L}^1\text{-2H})]$ (**6**)

Zu einer Suspension von 146 mg (0,5 mmol) L^1 in 10 ml Tetrahydrofuran wird eine Lösung von 112 mg (0,5 mmol) Palladiumacetat in 10 ml THF gegeben. Während das Reaktionsgemisch 1 h unter Rückfluß erhitzt wird, fällt ein gelbes Pulver aus. Es wird abfiltriert und getrocknet. Aus der Mutterlauge kristallisieren im Verlauf von zwei Wochen gelb-braune Kristalle. Ausbeute: 161 mg (81%). - IR(KBr): 2925, 2844 m (νCH), 1625 vs, b (νCN), 1539 s (νCC), 750 s, 729 m (δCH).

Analysen

Verb.	C [%]		H [%]		N [%]	
	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.
1a	38,06	38,96	3,58	3,63	10,04	10,10
1b	47,25	47,92	4,48	4,31	8,75	8,94
2	39,83	40,19	3,75	3,75	10,09	10,42
3	47,64	47,05	4,22	4,25	12,44	12,43
4a	43,72	43,80	3,80	3,67	11,32	11,35
4b	47,87	48,18	4,28	4,05	12,29	12,43
5	58,52	60,45	5,06	5,04	14,72	15,67
6	54,43	54,44	4,68	4,54	14,08	14,11

Strukturuntersuchungen

Kristallographische Daten und Angaben zur Strukturermittlung sind in Tab. III zusammengestellt*. Die Strukturen wurden mit Standardmethoden (Programmsystem SHELXTL-PLUS (Verbindungen **1b**, **2**, **5** und **6**) bzw. SHELXTL (Verbindungen **3** und **4a**)) gelöst und verfeinert. Bei der Verfeinerung der Strukturen von **1b** wurden die H-Atome an den Stickstoffatomen in Elektronendichte-Differenzsynthesen aufgefunden und in die Verfeinerung einbezogen. Die restlichen H-Atome wurden auf berechneten Positionen berücksichtigt.

Physikalische Messungen

Die IR-Spektren wurden mittels eines Bruker IFS 113v sowie eines Perkin-Elmer PE 438 Spektrometers an KBr-

* Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe GmbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD 59329, 405423 (**4a**) und 405424 (**3**) angefordert werden.

Tab. III. Kristalldaten und Daten zur Strukturbestimmung.

Verbindung	1	2	3	4a	5	6
Formel	C ₂₅ H ₂₇ N ₄ O ₇ ClSCu	C ₁₈ H ₂₀ ClF ₆ N ₄ PZn	C ₁₈ H ₁₉ ClN ₄ NiO ₄	C ₁₈ H ₁₈ CoF ₆ N ₄ P	C ₁₈ H ₁₈ N ₄ VO	C ₁₈ H ₁₈ N ₄ Pd
Molmasse	634,6	538,1	449,52	494,3	357,3	396,8
Raumgruppe	P2 ₁ /n	P $\bar{1}$	P2 ₁ /n	C2/c	Cc	P2 ₁ /c
a (pm)	739,5(2)	786,1(2)	1169,4(2)	2026,5(4)	1595,1(3)	1046,2(2)
b (pm)	5168,6(1)	1048,12	910,0(2)	722,0(1)	1097,6(2)	777,6(2)
c (pm)	1411,0(3)	1452,4(3)	1745,8(3)	1363,2(3)	938,8(2)	939,8(2)
α (°)	90	104,86(3)	90	90	90	90
β (°)	98,22(3)	99,50(3)	102,52(3)	109,26(3)	90,51(3)	93,85(3)
γ (°)	90	105,44(3)	90	90	90	90
V (nm ³)	5338,0(2)	1079,4(4)	1813,8(6)	1882,9(6)	1643,6(6)	762,8(3)
Z	8	2	4	4	4	2
D _c (g·cm ⁻³)	1,579	1,65	1,59	1,74	1,444	1,727
μ (mm ⁻¹)	1,052	1,425	1,255	1,061	0,616	1,221
Abs.korrektur	nein	ψ -scan	nein	ψ -scan	ψ -scan	ψ -scan
Diffraktometer	STOE IPDS	CAD4	Siemens R3m/V	CAD4	CAD4	CAD4
2 θ -Bereich (°)	6,3 - 45	4 - 52	4 - 48	4 - 54	4 - 54	4 - 54
gemess. Refl.	22662	4129	3236	4374	2317	1431
unabh. Refl.	6637	3835	2858	2051	1550	1311
mit F $\geq$ 4 σ (F)	5493	3236	1331	1460	994	934
Parameter	728	328	193	142	125	106
R	0,0681	0,043	0,077	0,0366	0,0936	0,0445
R _w	0,0866	0,043	0,174	0,0847	0,1035	0,0493

Preßlingen aufgenommen. Zur Messung der UV/Vis-Spektren im Bereich von 190 - 1400 nm diente ein Shimadzu UV-3100 Spektrometer, zur Messung der ESR-Spektren ein Bruker ESP 300 X-Band Spektrometer. Die Cyclovoltammogramme wurden bei Z. T. in CH₃CN mit 0,1 M (NBu₄)(ClO₄) als Hilfselektrolyt gemessen. Platinelektroden dienten als Arbeits- und Hilfselektroden,

in Verbindung mit einer gesättigten LiCl- bzw. KCl-Kalomelektrode als Referenz. E_{1/2}-Werte sind auf einen externen Ferrocenstandard (E_{1/2} = 0,390 V) bezogen. Als Meßgeräte dienten ein Bank Wenking Potentiostan POS 73 und ein Kipp und Zonen XY-Schreiber. Für die magnetischen Messungen stand ein SQUID-Magnetometer zur Verfügung.

- [1] R. Feldhaus, J. Köppe, R. Mattes, Z. Naturforsch. **51b**, 869 (1996).
- [2] F. A. Cotton, J. Czuchajowska, Polyhedron **21**, 2553 (1990).
- [3] M. Green, P. A. Tusker, Inorg. Chim. Acta **5**, 65 (1971).
- [4] E. N. Maslen, L. M. Engelhardt, A. H. White, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1974**, 1799.
- [5] J. Bergmann, A. Brynolf, Tetrahedron Lett. **30**, 2979 (1989); E. Betakis, S. Piesch, W. Ried, Synthesis **1988**, 820.
- [6] W. L. Waltz, J. Lilie, S. Chandrasekhar, D. Woo, K. Brown, Inorg. Chem. **35**, 124 (1996).
- [7] P. Comba, L. M. Engelhardt, J. M. Harrowfield, G. A. Lawrance, L. L. Martin, A. M. Sargeson, A. H. White, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1985**, 174.
- [8] G. Ricciardi, A. Bavoso, A. Rosa, F. Lelj, Y. Cizov, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1995**, 2385.
- [9] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, J. Chem. Soc., Dalton Trans. **1984**, 1349.
- [10] P. A. Duckworth, F. S. Stephens, K. P. Wainwright, K. D. V. Weerasuria, S. B. Wild, Inorg. Chem. **28**, 4531 (1989).
- [11] M. Basato, G. Valle, J. Eilmes, Inorg. Chim. Acta **190**, 19 (1991).
- [12] D. Christodoulou, D. Coucouvanis, Inorg. Chem. **29**, 191 (1990).
- [13] D. J. Szalda, E. Fujita, R. Sanzenbacher, H. Paulus, H. Elias, Inorg. Chem. **33**, 5855 (1994).
- [14] E. Kimura, M. Haruta, T. Koike, M. Shionoya, K. Takenouchi, Y. Iitaka, Inorg. Chem. **32**, 2779 (1993).

- [15] a) T. J. Collins, R. D. Powell, C. Slebodnick, E. S. Uffelman, *J. Am. Chem. Soc.* **113**, 8419 (1991) und dort zitierte umfangreiche Literatur;
b) T. J. Collins, E. S. Uffelman, *Angew. Chem.* **101**, 1552 (1989);
c) D. M. Eichhorn, J. Telser, Ch. L. Stern, B. M. Hoffman, *J. Am. Chem. Soc.* **33**, 3533 (1994);
d) P. J. M. W. L. Birker, P. T. Beurskens, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas* **93**, 218 (1974).
- [16] N. Ehlers, D. Funkemeier, R. Mattes, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **620**, 796 (1994) und dort zitierte Literatur.
- [17] P. R. Ireland, W. T. Robinson, *J. Chem. Soc. A* **1970**, 663.
- [18] T. W. Hambley, G. A. Lawrance, M. Maeder, E. N. Wilkes, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 1283.
- [19] S. Lee, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1989**, 145.
- [20] R. F. Ziolo, C. H. Griffiths, J. M. Troup, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 2300.
- [21] J. Chakravarty, S. Dutta, S. K. Chandra, P. Basu, A. Chakravorty, *Inorg. Chem.* **32**, 4249 (1993).
- [22] Y. Nishida, T. Tokii, I. Watanabe, *Z. Naturforsch.* **47b**, 905 (1992).
- [23] Sh. A. Fairhurst, D. L. Hughes, U. Kleinkes, G. J. Leigh, J. R. Sanders, J. Weisner, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 321.
- [24] J. M. Csavas, M. R. Taylor, K. P. Wainwright, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1988**, 2573 und dort zitierte Literatur.
- [25] J. Chapman, G. Ferguson, J. F. Gallagher, M. C. Jennings, D. Parker, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1992**, 345.
- [26] X. H. Bu, D. L. An, Y. T. Chen, M. Shionoya, E. Kimura, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 2289.
- [27] A. S. Borovik, T. M. Dewey, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **32**, 413 (1993).
- [28] K. K. Nanda, S. Mohanta, S. Ghosh, M. Mukherjee, M. Helliwell, K. Nag, *Inorg. Chem.* **34**, 2861 (1995).
- [29] A. D. Keramidas, A. B. Papaioannou, A. Vlahos, Th. A. Kabanos, G. Bonas, A. Makriyannis, C. P. Raptopoulou, A. Terzis, *Inorg. Chem.* **35**, 357 (1996).
- [30] K. Hendrik, P. A. Tasker, *Progr. Inorg. Chem.* **33**, 1 (1985).