

## Valenztautomerie mit spontanem Spinübergang in Übergangsmetall-1,2-Benzochinon-Komplexen

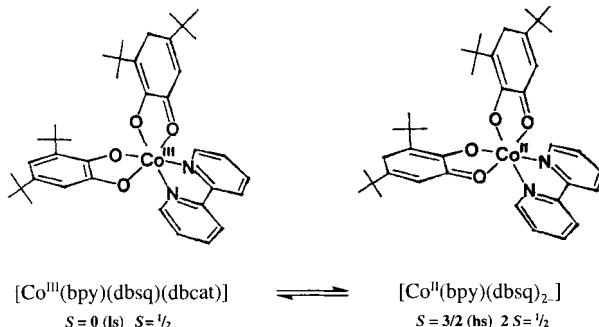
Philipp Gütlich\* und Andrea Dei

Übergangsmetallkomplexe mit elektronisch instabilen Grundzuständen, die Übergänge zwischen benachbarten Zuständen ähnlicher Energie zeigen, waren in den letzten Jahren Gegenstand intensiver Untersuchungen. Gemischte Valenz,<sup>[1]</sup> Spincrossover<sup>[2]</sup> und Valenztautomerie<sup>[3, 4]</sup> sind einige der dynamischen elektronischen Prozesse, die die Aufmerksamkeit vieler Forschungsgruppen auf sich gezogen haben. Ein Ziel dabei ist, die Faktoren zu untersuchen, die zu einem intramolekularen Elektronentransfer zwischen Metallzentren in Komplexen mit gemischter Valenz, zwischen verschiedenen Spinzuständen in Spincrossover-Systemen oder zwischen dem Metallzentrum und redoxaktiven Liganden in Valenztautomeren führen und diesen beeinflussen. Man hofft, daß diese elektronischen Schaltprozesse die Grundlage für technische Anwendungen (Displays, Schalter) sein können.<sup>[5]</sup>

Unter Valenztautomerie versteht man die Erscheinung, daß Moleküle der Form A-D<sup>+</sup> (A = Acceptor, D = Donor) temperaturabhängig den elektronischen Grundzustand wechseln. Infolge eines intramolekularen Elektronentransfers zwischen zwei oder mehreren Isomeren mit verschiedener Ladungsverteilung (Valenztautomere) kommt es zu Gleichgewicht (a).



Zwei Bedingungen müssen dabei gleichzeitig erfüllt sein: Der Kovalenzgrad der Wechselwirkung zwischen A und D muß gering sein, die Energien der Grenzorbitale der beiden Molekülformen müssen ähnlich sein. Diese beiden Bedingungen sind selten erfüllt. Unseres Wissens nach zeigen bisher nur einige Übergangsmetallkomplexe, die von 1,2-Benzochinon abgeleitete Liganden enthalten, diese ungewöhnlichen Eigenschaften.<sup>[3, 4]</sup> Das Verhalten dieser Klasse von Metallkomplexen hat ihren Ursprung in den geringen Änderungen der freien Energie, die durch das Paar Semichinonato/Catecholato (sq/cat) hervorgerufen werden und in der Tatsache, daß der Grundzustand der Metall-1,2-Benzochinon-Komplexe durch lokalisierte elektronische Strukturen befriedigend beschrieben werden kann. Somit besteht durch eine geringe Mischung der Orbitale die Möglichkeit der Existenz zweier Isomere, die sich durch die Ladungsverteilung unterscheiden. Wenn die Energiedifferenz zwischen den beiden Tautomeren der thermischen Energie ( $kT$ ) ähnelt, kommt es zu einem intramolekularen Elektronentransfer zwischen dem Metall



Schema 1.

und dem Liganden, der zu einem Gleichgewicht zwischen Valenztautomeren führt.<sup>[6]</sup> Dieser Prozeß ist mit einer großen Änderung der strukturellen, optischen und magnetischen Eigenschaften des molekularen Systems verbunden.

Ein erster Bericht über dieses faszinierende Phänomen erschien im Jahre 1980.<sup>[7]</sup> Darin wird der Cobaltkomplex  $[\text{Co}(\text{bpy})(\text{dbsq})(\text{dbcat})]$  beschrieben, wobei bpy = 2,2'-Bipyridin und dbsq und dbcatal die Semichinonat- bzw. Catecholat-Formen von 3,5-Di-*tert*-butyl-1,2-benzochinon sind. Die ungewöhnliche Temperaturabhängigkeit der magnetischen und spektralen Eigenschaften dieses Komplexes in Lösung führte zu der Annahme, daß das in Schema 1 skizzierte Gleichgewicht existiert. Die zwei Tautomere stehen miteinander über einen Einelektronentransfer zwischen dem Catecholatliganden und dem Cobalt(III)-Ion und einer Änderung des Spins  $S=0 \rightarrow S=3/2$  am Cobaltzentrum in Beziehung. Dies ist in Übereinstimmung mit einer Änderung des magnetischen Momentes des Komplexes von  $2.3 \mu_B$  bei tiefen Temperaturen, bei denen das Low-spin(ls)-Cobalt(III)-Tautomer mit einem ungepaarten Elektron am sq-Liganden vorliegt, zu  $4.3 \mu_B$  bei höheren Temperaturen, bei denen der Komplex in der High-spin(hs)-Cobalt(II)-Form mit einem ungepaarten Elektron an jedem der zwei sq-Liganden existiert.

Dem ersten Beispiel entsprechend wurden andere Metall-1,2-Benzochinon-Derivate gefunden, die Valenztautomerie zeigen. Das Cobalt-Semichinon-Anion/Brenzcatechin-System bleibt jedoch bis heute das einzige, bei dem Valenztautomere beteiligt sind, deren elektronische Grundzustände unterschiedliche Spinnmultiplizität zeigen. Für eine mögliche Anwendung ist es notwendig, daß der Übergang zwischen den beiden elektronischen Zuständen einen scharfen Übergang und eine Hysterese aufweist. Aus diesem Grund hat sich die Aufmerksamkeit auf eine molekulare Kontrolle der Valenztautomerie von Cobalt-1,2-Benzochinon-Komplexen im Festkörper konzentriert.

Die einfache Idee, das Umwandlungsgleichgewicht durch systematische Variation des Redoxpotentials des Cobaltacceptors zu beeinflussen, brachte den ersten signifikanten Durchbruch. Es zeigte sich, daß in der Familie der  $[\text{Co}(\text{N-N})]$

[\*] Prof. Dr. P. Gütlich

Institut für Anorganische Chemie und Analytische Chemie der Universität  
Staudinger Weg 9, D-55099 Mainz  
Telefax: Int. + 6131/39-2990  
E-mail: PGUETLICH@UNI-MAINZ.DE  
Prof. Dr. A. Dei  
Dipartimento di Chimica  
Università di Firenze (Italien)

(diox)<sub>2</sub>]-Komplexe (N-N = Diiminligand, diox = 1,2-Benzochinon-Derivat) die kritische Umwandlungstemperatur  $T_c$  (bei der jedes Tautomer mit einer Konzentration von 50% vorliegt) systematisch in Abhängigkeit von der Donorwirkung des N-N-Liganden verschoben wird.<sup>[8, 9]</sup> Feste Proben, die bei Raumtemperatur entweder reines [Co<sup>III</sup>(N-N)(dbcat)(dbsq)] oder reines [Co<sup>II</sup>(N-N)(dbsq)<sub>2</sub>] enthielten, konnten präpariert werden. Schließlich konnte gezeigt werden, daß ein auf Valenztautomerie beruhendes Gleichgewicht auch im Festkörper thermisch induziert werden kann. Messungen der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität belegen, daß die toluolhaltige Verbindung [Co(phen)(dbsq)<sub>2</sub>] $\cdot$ C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> (phen = 1,10-phenanthrolin) eine reversible Umwandlung zwischen hs-Co<sup>II</sup>- und ls-Co<sup>III</sup>-Tautomeren zeigt und daß diese Umwandlung in einem Temperaturbereich von 220–260 K von einer schmalen Hysterese von 5 K begleitet ist. Die Kristallstrukturanalyse dieses Komplexes bei 295, 238 und 137 K unterstützt diese Hypothese.<sup>[9]</sup> Die Vergrößerung der mittleren Metall-Ligand-Bindungslänge um 0.18 Å beim Übergang von ls-[Co<sup>III</sup>(phen)(dbcat)(dbsq)] bei tiefen Temperaturen zu hs-[Co<sup>II</sup>(phen)(dbsq)<sub>2</sub>] bei höheren Temperaturen ist eine Folge der Änderung der Besetzung des antibindenden  $e_g^*$ -Orbitals: (t<sub>2g</sub>)<sup>6</sup>(ls-Co<sup>III</sup>)  $\rightarrow$  (t<sub>2g</sub>)<sup>5</sup>(e $_g^*$ )<sup>2</sup>(hs-Co<sup>II</sup>). Anscheinend spielt die Gegenwart des Toluolmoleküls eine entscheidende Rolle: Der nichtsolvatisierte Komplex verbleibt in der Form des Co<sup>II</sup>-Tautomers von 320 bis 2 K. Weitere Untersuchungen an ähnlichen Cobaltkomplexen zeigten ebenso eine thermisch induzierte Umwandlung von Valenztautomeren im Festkörper.<sup>[10–12]</sup>

Erst kürzlich wurde beobachtet, daß die Umwandlung auch durch Druckänderung induziert werden kann.<sup>[13]</sup> Anhand von XANES-Spektren (XANES = kantennahe Röntgenfeinabsorption) konnte die Umwandlung des zuvor erwähnten, Toluol enthaltenden Komplexes schon bei relativ niedrigen Drücken 0.075–0.700 Gpa ( $P_C \uparrow = 0.370$  Gpa,  $P_C$  = Konzentration jedes Tautomers bei 50%), bei Raumtemperatur verfolgt werden. Wesentlich höhere Drücke waren für die Umwandlung des nicht solvatisierten Derivates erforderlich ( $P_C \uparrow = 1.1$  Gpa), das bei Umgebungsdruck bis 2 K nur in der Co<sup>II</sup>-Form existiert.

In jüngeren Experimenten konnte gezeigt werden, daß die Umwandlung gegebenenfalls auch photoinduziert erfolgen kann. Das Photoelektronen-Spektrum einer festen Probe von [Co<sup>III</sup>(bpy)(dbsq)(dbcat)] wurde während der Bestrahlung mit einer Hg-Lampe aufgezeichnet.<sup>[4]</sup> Bei Lichtausschluß wurde das zu erwartende Spektrum der Co<sup>III</sup>-Form gemessen. Bei Bestrahlung der Probe traten neue Signale auf, die für die Co<sup>II</sup>-Form charakteristisch waren. Weiterhin wurde ein polymerer, durch Pyrazin verbrückter [Co<sup>III</sup>(cat)(sq)]-Komplex präpariert und charakterisiert.<sup>[14]</sup> Diese Substanz zeigt wie alle Co<sup>III</sup>-Komplexe dieser Art einen intensiven Übergang bei 2500 nm, der einem LMCT-Übergang (LMCT = Ligand  $\rightarrow$  Metall-Charge-Transfer) zuzuordnen ist. Vermutlich liegt jedoch Intervalenzübergang des Chinonliganden vor. Bei Bestrahlung dünner Kristalle mit einer W-Lampe wurden geringe photomechanische Effekte beobachtet. Diese wurden auf kumulative strukturelle Änderungen zurückgeführt, die mit der Umwandlung zwischen Valenzen ver-

bunden sind, die sich entlang der Polymerkette fortpflanzen. Ähnliche photomechanische Effekte wurden in Kristallen des Komplexes [Co(bpy)(3,6-dbsq)(3,6-dbcat)] gefunden.<sup>[10]</sup>

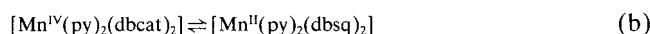
Untersuchungen mit Laserblitzphotolyse im Pikosekundenbereich an diesen Cobaltkomplexen liefern genauere Informationen über die Natur dieser Umwandlung.<sup>[15]</sup> Durch einen gepumpten Laserpuls in eine LMCT-Bande des Co<sup>III</sup>-Tautomers im sichtbaren Spektrum kommt es zu einer vorübergehenden Absorption einer Co<sup>II</sup>-Bande und eine entsprechende vorübergehende Abnahme der Co<sup>III</sup>-Bande. Da sich die Ab- und Zunahme der beiden Banden durch identische Kinetik auszeichnen, konnte für die Tautomerisierung eine Reaktion erster Ordnung vorgeschlagen werden. Offenbar gibt es keinen Beweis für die intermediäre Bildung der ls-Co<sup>II</sup>-Form, die grundsätzlich als eine Zwischenstufe im Elektronentransfer angenommen werden kann.

Alle zur Verfügung stehenden Daten weisen darauf hin, daß die Umwandlung zwischen den Cobaltvalenztautomeren denen in Spincrossover-Komplexen entspricht.<sup>[2]</sup> Die thermodynamischen Größen  $\Delta H$  und  $\Delta S$  des Gleichgewichtes von [Co(bpy)(dbsq)(dbcat)] im Festkörper betragen 32 kJ mol<sup>-1</sup> bzw. 98 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>.<sup>[16]</sup> Diese Werte, die aus Messungen der magnetischen Suszeptibilität erhalten wurden, sind in guter Übereinstimmung mit denen, die für das Tautomeriegleichgewicht in einer Toluollösung erhalten wurden (33.9 kJ mol<sup>-1</sup> bzw. 124 J mol<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>). Der Prozeß zeichnet sich durch eine positive Änderung der Entropie aus, die vom Anstieg der Spinnmultiplizität beim Übergang von [Co<sup>III</sup>(cat)(sq)] zu [Co<sup>II</sup>(sq)<sub>2</sub>] und insbesondere dem Anstieg der Schwingungsaktivität bei niedrigen Frequenzen entsprechend der geschwächten Metall-Ligand-Bindung in Co<sup>II</sup>-Komplexen herführt.<sup>[9, 11, 16]</sup> Die Co<sup>III</sup>-Form liegt bei niedrigerer Enthalpie als die Co<sup>II</sup>-Form und ist aus diesem Grunde bei tiefen Temperaturen bevorzugt. Ist jedoch der Entropiebeitrag groß, so wird die Co<sup>II</sup>-Form bei höheren Temperaturen ähnlich wie der hs-Zustand in Spincrossover-Systemen bevorzugt.<sup>[17]</sup>

Diese Überlegungen haben eine genauere Kontrolle des Phänomens ermöglicht. So konnte überzeugend gezeigt werden, daß die Ladungsverteilung von geringsten Bindungseffekten der Coliganden abhängt. Erstmals konnte nachgewiesen werden, daß die Umwandlung auch in pseudooktaedrischen Komplexen auftritt, die Stickstoff als *trans*-Donoratome, beispielsweise in Pyridinliganden, enthalten.<sup>[18]</sup> Die Geometrieveränderung führt zu keinem grundlegenden Unterschied im Verhalten. Die Umwandlungstemperatur ändert sich drastisch in einer Reihe von [Co(N-N)(diox)<sub>2</sub>]-Komplexen, wobei N-N ein aliphatisches tertiäres Diamin ist, durch Variation der Basizität des zweizähnigen Liganden.<sup>[19]</sup> Die Übergangstemperatur  $T_c$  des Propylenderivates ist ungefähr 200 K niedriger als die des entsprechenden Ethylenkomplexes. Darüber hinaus wurde eine breite Hysterese ( $T_c \uparrow = 340$  K vs.  $T_c \downarrow = 100$  K) im Bis(pyridin)ether-Derivat des Bis(1,2-benzochinon)cobalt-Komplexfragments gefunden.<sup>[20]</sup> Die Struktur der zwei Redoxisomere wurde bei Raumtemperatur bestimmt; dabei ergab sich, daß die Hysterese durch eine Änderung der Coligandstruktur als eine Folge der Änderung des Metallradius verursacht wird. Bei 273 K kann die metastabile Co<sup>III</sup>-Form durch optische An-

regung des LMCT-Übergangs in das  $\text{Co}^{\text{II}}$ -Isomer überführt werden.

Auch für Mangan-1,2-Benzochinon-Komplexe wurden Valenztautomere gefunden. In diesem Fall können drei Oxidationsstufen des Metallions, II, III und IV, am intramolekularen Elektronentransfer mit dem koordinierten 1,2-Benzochinon-Liganden beteiligt sein. Da jedoch alle Manganionen einen hs-Zustand als elektronischen Grundzustand aufweisen und eine antiferromagnetische Kopplung zwischen den Metall- und den Ligandenpins auftritt,<sup>[4, 21]</sup> hat der elektronische Grundzustand eines Valenztautomeriepaars, z.B.  $[\text{Mn}^{\text{II}}(\text{sq})]$  und  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{cat})]$  oder  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{sq})]$  und  $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{cat})]$ , dieselbe Spinmultiplizität (Quintett bzw. Quartett, jeweils für die betrachteten Paare). Aus diesem Grunde versagen magnetische Messungen bei einer Verfolgung des Tautomeriegleichgewichts. Dennoch zeigen  $[\text{Mn}(\text{N-N})(\text{diox})_2]$ -Komplexe das gleiche Verhalten wie die Cobaltkomplexe. Kurz nach der Entdeckung des ersten Valenztautomeriegleichgewichtes hat man gefunden,<sup>[22]</sup> daß die Temperaturabhängigkeit des elektronischen Spektrums einer Lösung des strukturell charakterisierten Komplexes  $[\text{Mn}^{\text{IV}}(\text{py})_2(\text{dbcat})_2]$  durch Gleichgewicht (b) zu beschreiben ist.



Dieses Tautomeriegleichgewicht beinhaltet einen simultanen Transfer zweier Elektronen. Wahrscheinlich bildet sich jedoch erst eine  $[\text{Mn}^{\text{III}}(\text{py})_2(\text{dbcat})(\text{dbsq})]$ -Übergangsverbindung, und der Transfer erfolgt stufenweise, wie in einer unlängst erschienenen Arbeit vorgeschlagen.<sup>[23]</sup> Dort wurde eine Familie von Mangankomplexen der Zusammensetzung  $[\text{Mn}(\text{N-N})(\text{diox})_2]$  vorgestellt, die das Metallion in Abhängigkeit von der Donorwirkung des stickstoffhaltigen Liganden in den drei Oxidationsstufen II, III und IV enthielt. Die Strukturparameter des *o*-Phenanthrolin-Komplexes deuten auf  $\text{Mn}^{\text{III}}$ - und  $\text{Mn}^{\text{IV}}$ -Tautomere im Kristallgitter hin. Ähnlich wie bei 1,2-Benzochinon-Komplexen von Cobalt in verschiedenen Oxidationsstufen wurden  $\text{Mn}^{\text{III}}$ -Spezies anhand intensiver Übergänge im Bereich 2100–2200 nm nachgewiesen. Die Intensität des Übergangs ist temperaturabhängig, was auf Umwandlungsgleichgewichte sowohl zwischen  $\text{Mn}^{\text{IV}}$  und  $\text{Mn}^{\text{III}}$  als auch zwischen  $\text{Mn}^{\text{III}}$  und  $\text{Mn}^{\text{II}}$  schließen läßt. Wiederum wird in beiden Gleichgewichten der Komplex mit dem Metall in höherer Oxidationsstufe bei tiefen Temperaturen stabilisiert, was nahelegt, daß beide Umwandlungen entropiegetrieben sind.

Auf Grundlage dieser Ergebnisse gibt es eine begründete Annahme, daß die Bedingungen für das Auftreten von Valenztautomerie auch für analoge Eisen-Bis(1,2-benzochinon)-Verbindungen geschaffen werden könnten. Bemühungen in dieser Richtung waren bisher erfolglos.<sup>[18, 24]</sup> Eine Reihe von  $[\text{Fe}^{\text{III}}(\text{N-N})(\text{dbcat})(\text{dbsq})]$ -Komplexen wurde präpariert und charakterisiert. Es konnte jedoch kein Beweis für eine Umwandlung in das entsprechende Tautomer  $[\text{Fe}^{\text{II}}(\text{N-N})(\text{dbsq})_2]$  gefunden werden, obwohl letzteres bei hohen Temperaturen thermodynamisch bevorzugt sein sollte.

Der Unterschied der drei Metallionen kann unter Berücksichtigung der Änderung der Elektronenkonfiguration, die während des intramolekularen Redoxprozesses auftritt, be-

gründet werden. Alle diese Komplexe enthalten sechsfach koordinierte Metallionen, und für die  $\text{Mn}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{II}}$ - und  $\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$ -Umwandlung werden Elektronen in den  $e_g^*$ -Orbitalen platziert. Da diese Orbitale  $\sigma$ -antibindenden Charakter haben, tritt eine signifikante Schwächung der Metall-Ligand-Bindungen auf. Mit diesem intramolekularen Prozeß ist eine große positive Enthalpie- und Entropieänderung verbunden. Dies liegt im  $\text{Fe}^{\text{III}} \rightarrow \text{Fe}^{\text{II}}$ -System nicht vor, da beide Spezies hs- oder ls-Charakter haben, und die Änderung der Elektronenkonfiguration keine Änderung der Besetzung der  $e_g^*$ -Orbitale mit sich bringt. Daher werden im Falle der Eisenkomplexe wesentlich kleinere Enthalpie- und Entropieänderungen für eine mögliche Umwandlung erwartet als für die Mangan- und Cobaltkomplexe. Dies spiegelt sich ebenso in den kleinen Unterschieden ( $\sim 0.03 \text{ \AA}$ ) zwischen der Metall-Sauerstoff-Bindungslänge im Eisen(III)- und Eisen(II)-1,2-Benzochinon-Komplex wider, während die Bindungslängenänderungen für die  $\text{Mn}^{\text{IV}} \rightarrow \text{Mn}^{\text{II}}$ - und  $\text{Co}^{\text{III}} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$ -Komplexe relativ groß sind ( $\sim 0.20 \text{ \AA}$ ).<sup>[23, 24]</sup>

Cobalt- und Mangan-1,2-Benzochinon-Komplexe haben die attraktivsten Beispiele für die Untersuchung dieses ungewöhnlichen Phänomens elektronischer Labilität geliefert, und wie zuvor erwähnt, sind diese Systeme von großem Interesse für die Entwicklung von Schaltern auf molekularer Basis. Nichtsdestoweniger gibt es Beweise dafür, daß auch andere Metallionen für die Herstellung von 1,2-Benzochinon-Komplexen, die Valenztautomerie zeigen, eingesetzt werden können. Das Verhalten einiger Nickel-,<sup>[25]</sup> Kupfer-,<sup>[26]</sup> Rhodium- und Iridium-Komplexe<sup>[27]</sup> kann durch Valenztautomeriegleichgewichte richtig beschrieben werden. Auch das ungewöhnliche photomechanische Verhalten von Kristallen von  $[\text{Rh}(\text{CO})_2(3,6\text{-dbsq})]$ , von denen berichtet wird, daß sie sich reversibel krümmen, wenn sie isotherm Licht niedriger Energie ausgesetzt werden,<sup>[28]</sup> kann durch einen optisch gesteuerten intramolekularen Elektronentransfer erklärt werden.<sup>[29]</sup>

**Stichwörter:** Cobalt • Elektronentransfer • Isomerie • Mangan • Redoxsysteme

- [1] a) P. Day, *Int. Rev. Phys. Chem.* **1981**, *1*, 149; b) C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, *30*, 1; c) D. E. Richardson, H. Taube, *Coord. Chem. Rev.* **1984**, *60*, 107; d) *Mixed Valence Systems: Applications in Chemistry, Physics, and Biology* (Hrsg.: K. Prassidis) (NATO ASI Ser., Ser. C) **1991**, 343.
- [2] a) P. Gütlich, *Struct. Bonding* **1981**, *44*, 83; b) E. König, *Prog. Inorg. Chem.* **1987**, *35*, 527; c) J. K. Beattie, *Adv. Inorg. Chem.* **1988**, *32*, 1; d) H. Toflund, *Coord. Chem. Rev.* **1989**, *94*, 67; e) P. Gütlich, A. Hauser, H. Spiering, *Angew. Chem.* **1994**, *106*, 2109; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, *33*, 2024.
- [3] C. G. Pierpont, R. M. Buchanan, *Coord. Chem. Rev.* **1981**, *38*, 45.
- [4] C. G. Pierpont, C. W. Lange, *Prog. Coord. Chem.* **1993**, *41*, 381.
- [5] a) O. Kahn, J. P. Launay, *Chemtronics* **1988**, *3*, 140; b) O. Kahn, J. Kröber, C. Jay, *Adv. Mater.* **1992**, *4*, 718.
- [6] A. Dei, *Inorg. Chem.* **1993**, *32*, 5730.
- [7] R. M. Buchanan, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1980**, *102*, 4951.
- [8] D. M. Adams, A. Dei, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *105*, 954; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, *32*, 880.
- [9] D. M. Adams, A. Dei, A. L. Rheingold, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 8221.
- [10] G. A. Abakumov, V. K. Cherkasov, M. P. Bubnov, O. G. Ellert, Z. B. Dobrokhotova, L. N. Zakharov, Y. T. Struchkov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1993**, *328*, 12.
- [11] O. S. Jung, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 2227.
- [12] O. S. Jung, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 1127.
- [13] C. Roux, D. M. Adams, J. P. Itié, A. Polian, D. N. Hendrickson, M. Verdaguér, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2846.
- [14] O. S. Jung, C. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 2229.

- [15] D. M. Adams, B. Li, J. D. Simon, D. N. Hendrickson, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 1580; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 1481.
- [16] C. G. Pierpont, O. S. Jung, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4281.
- [17] D. M. Adams, D. N. Hendrickson, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 11515.
- [18] A. S. Attia, O. S. Jung, C. G. Pierpont, *Inorg. Chim. Acta* **1994**, *226*, 91.
- [19] O. S. Jung, D. H. Jo, Y. A. Lee, Y. S. Sohn, C. G. Pierpont, *Angew. Chem.* **1996**, *108*, 1796; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1996**, *35*, 1694.
- [20] O. S. Jung, D. H. Jo, Y. A. Lee, B. J. Conklin, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 19.
- [21] A. Dei, D. Gatteschi, *Inorg. Chim. Acta* **1992**, *198–200*, 813.
- [22] M. W. Lynch, D. N. Hendrickson, B. J. Fitzgerald, C. W. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 2041.
- [23] A. S. Attia, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 1172.
- [24] A. S. Attia, S. Bhattacharya, C. G. Pierpont, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 4427.
- [25] R. R. Rakhimov, P. M. Solozhenkin, N. N. Kopitaya, V. S. Pupkov, A. I. Prokof'ev, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1988**, *300*, 1177.
- [26] G. A. Abakumov, V. A. Garnov, V. I. Nevodchikov, V. K. Cherkasov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1989**, *304*, 107.
- [27] G. A. Abakumov, G. A. Razuvayev, V. I. Nevodchikov, V. K. Cherkasov, *J. Organomet. Chem.* **1988**, *341*, 485.
- [28] G. Abakumov, V. I. Nevodchikov, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **1982**, *266*, 1407.
- [29] C. W. Lange, M. Foldeaki, V. I. Nevodchikov, V. K. Cherkasov, G. A. Abakumov, G. G. Pierpont, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 4220.

## ABONNIEREN STATT FOTOKOPIEREN

Zeitschriften-Beiträge sind mit Sachverstand und Sorgfalt aus dem großen Berg von Informationen ausgewählt, geschrieben, zusammengestellt...

... ergeben zielgerechte Informationen: Erfahrungen, die man kaufen kann.

Denn uns liegt daran, daß Sie als Leser mit erweitertem Wissen und vermehrten Einsichten gut gerüstet sind.

Dies ist in Gefahr, wenn Zeitschriftenaufsätze kopiert werden!

**Deutsche Fachpresse, Frankfurt am Main, Bonn**

Fotokopien werden nicht abonniert...

... und das bedeutet langfristig, daß Fachzeitschriften und wissenschaftlichen Zeitschriften die wirtschaftliche Basis entzogen wird.

... und außerdem: Sie als Leser sollen immer ein komplettes Heft in die Hand bekommen, damit Ihr Wissen nicht einseitig wird...

... und damit IHRE ZEITSCHRIFT auch künftig für Sie da ist.