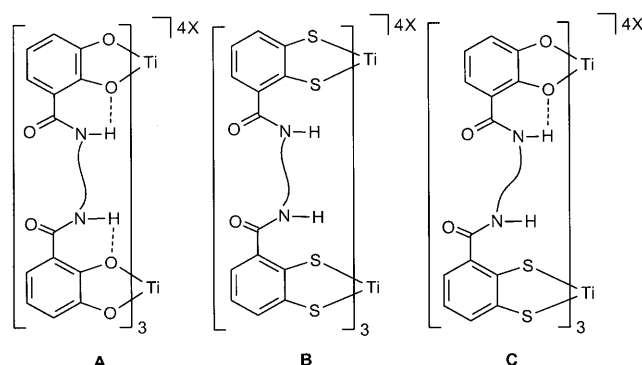


Helicale Strukturen

Heterodimetall-Dreistranghelicate mit directionalen Benzol-*o*-dithiolat/Brenzcatechinat-Liganden**

F. Ekkehardt Hahn,* Martin Offermann, Christian Schulze Isfort, Tania Pape und Roland Fröhlich

Die Koordinationschemie von Metallohelicates ist ein rasch wachsendes Teilgebiet der metallosupramolekularen Chemie.^[1] Eine Vielzahl helicaler Komplexe mit zweizähligen Stickstoff-^[2] oder Brenzcatechinat-Donorgruppen^[3] (**A**) (Schema 1) wurde hergestellt. Eine erste Anwendung für



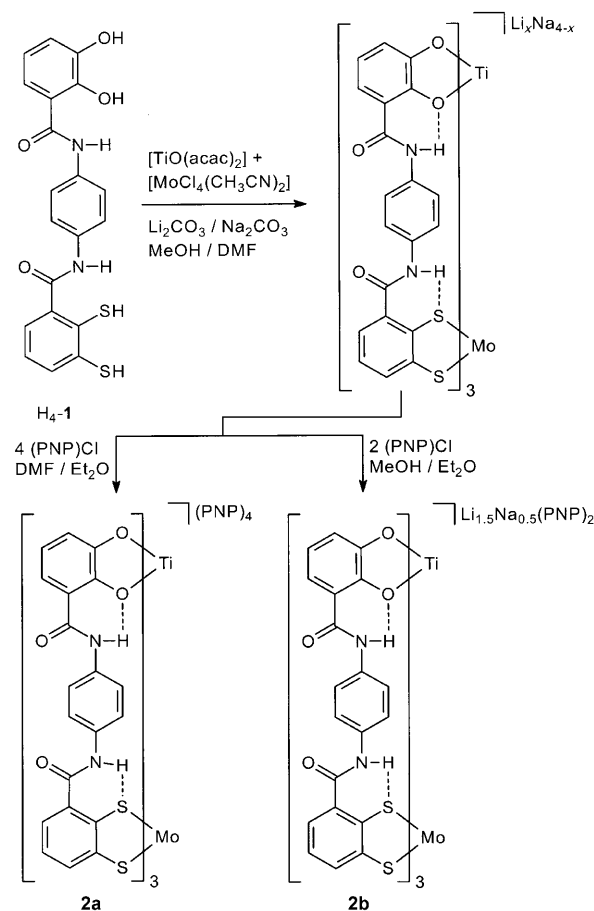
Schema 1. Helicale Komplexe vom Typ A-C.

derartige Komplexe wurde für ein dreisträngiges Fe^{II}-Dimetall-Helicate beschrieben, das selektiv in der großen Furche der DNA bindet und eine intramolekulare Windung des DNA-Doppelstrangs induziert.^[4] Weit weniger ist über supramolekulare Komplexe mit der Benzol-*o*-dithiolat-Donorgruppe bekannt.^[5] Diese unterscheidet sich bezüglich ihrer elektronischen Eigenschaften deutlich von der Brenzcatechinat-Gruppe, weist aber eine zu dieser sehr ähnliche Topologie auf. Wir haben die Selbstorganisation von Dimetall-Dreistranghelicates **B** aus drei Bis(benzol-*o*-dithiolat)-Liganden und zwei Ti^{IV}-Ionen beschrieben.^[6] Die Verbindung einer Benzol-*o*-dithiolat- und einer Brenzcatechinat-Donorreinheit über eine Diamidbrücke führt zu directionalen (S-S/

O-O)-Liganden, die mit Ti^{IV}-Ionen helicale Homodimetall-Komplexe **C** mit paralleler Ligandenorientierung bilden.^[7]

Wir haben nun begonnen, die unterschiedlichen Bindungspräferenzen der Donorgruppen in gemischten Benzol-*o*-dithiolat/Brenzcatechinat-Liganden zum selektiven Aufbau helicaler Heterodimetall-Komplexe zu nutzen. Hier berichten wir über die Synthese der dreisträngigen Heterodimetall-Helicate (PNP)₄[TiMo(**1**)₃] (**2a**; PNP = Bis(triphenylphosphoranylidene)ammonium) und Li_{1.5}Na_{0.5}(PNP)₂[TiMo(**1**)₃] (**2b**) mit dem directionalen Benzol-*o*-dithiolat/Brenzcatechinat-Liganden **H₄-1** (Schema 2) und über den Einfluss der Kationen Li⁺, Na⁺ und PNP⁺ auf die Konfiguration und den Koordinationsmodus der {Ti^{IV}O₆}- und {Mo^{IV}S₆}-Polyeder in diesen Komplexen.

Direktionale Liganden erhält man sowohl durch die Verbrückung unterschiedlicher Donorgruppen^[8] analog zu



Schema 2. Synthese der Heterodimetall-Helicate (PNP)₄[TiMo(**1**)₃] (**2a**) und Li_{1.5}Na_{0.5}(PNP)₂[TiMo(**1**)₃] (**2b**).

[*] Prof. Dr. F. E. Hahn, M. Offermann, Dr. C. Schulze Isfort, T. Pape
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Corrensstraße 36, 48149 Münster (Deutschland)
Fax: (+49) 251-83-33108
E-Mail: fehahn@uni-muenster.de

Dr. R. Fröhlich
Organisch-Chemisches Institut
Westfälische Wilhelms-Universität Münster
Corrensstraße 40, 48149 Münster (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft (IRTG 1444) unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.200801172> zu finden.

H_4-1 wie auch durch eine asymmetrische Brücke zwischen zwei identischen Donorgruppen, z. B. zwei Brenzcatechinat-Gruppen.^[9] Bei zweikernigen Dreistranghelicaten mit derartigen Liganden können außer verschiedenen optischen Isomeren (Λ - oder Δ -Isomere) auch Regioisomere gebildet werden, in denen die Liganden eine parallele oder antiparallele Orientierung einnehmen.^[7,10] Beispielsweise führt die Reaktion eines Brenzcatechinat/Aminophenolat-Liganden mit Ga^{III} - oder Ti^{IV} -Ionen ausschließlich zu Homodimetall-Komplexen mit antiparalleler Ligandenanordnung, während bei einer gleichzeitigen Reaktion mit Ga^{III} - und Ti^{IV} -Ionen im Verhältnis 1:1 ein Heterodimetall-Komplex mit paralleler Ligandenanordnung gebildet wird.^[8a] Außerdem lässt sich die regioselektive Aggregation von Heterodimetall-Dreistranghelicaten mit paralleler Ligandenorientierung durch Reaktion eines segmentären Liganden, der eine Einheit mit zwei- und eine mit dreizähliger Bindungspräferenz enthält, mit geeigneten d-Block- (Co^{II} , Cr^{II}) und f-Block-Metallen (La^{III} , Lu^{III}) steuern. Auf diesem Wege synthetisierte Komplexe zeigen bemerkenswerte photophysikalische Eigenschaften.^[8b] Mit einem directionalen Benzol-*o*-dithiolat/Brenzcatechinat-Liganden, der eine asymmetrische Brückengruppe enthält, wurden Homodimetall-Dreistranghelicate (**C** in Schema 1) mit paralleler Ligandenanordnung erhalten.^[7]

Wir beabsichtigten nun, gezielt Heterodimetall-Dreistranghelicate mit paralleler Ligandenanordnung zu synthetisieren, indem wir die unterschiedlichen Bindungspräferenzen der Brenzcatechinat- und der Benzol-*o*-dithiolat-Gruppen für Ti^{IV} - bzw. Mo^{IV} -Ionen nutzten. Die $\{Ti(cat)_3\}$ -Polyeder (cat = Brenzcatechinat-Dianion) in derartigen Komplexen sind, von wenigen Ausnahmen abgesehen,^[11] oktaedrisch gebaut. Dagegen zeigen $\{Mo(bdt)_3\}$ -Polyeder (bdt = Benzol-*o*-dithiolat-Dianion) eine Abhängigkeit des Koordinationsmodus von der Oxidationsstufe des Metallzentrums, wobei $\{Mo^{VI}(bdt)_3\}$ -Polyeder trigonal-prismatisch und $\{Mo^V(bdt)_3\}$ -Polyeder verzerrt oktaedrisch sind.^[12]

Die Reaktion von drei Äquivalenten H_4-1 mit jeweils einem Äquivalent $[TiO(acac)_2]$ ($acac$ = Acetylacetonat) und $[MoCl_4(CH_3CN)_2]$ in Gegenwart von Li_2CO_3 und Na_2CO_3 in Methanol liefert eine dunkelgrüne Lösung (siehe Hintergrundinformationen). Das ESI(-)-Massenspektrum der so erhaltenen Verbindung zeigt nur ein Signal bei $m/z = 457$, das dem Trianion $H[TiMo(1)_3]^{3-}$ zugeordnet werden kann. Die dirigierende Wirkung der verschiedenen Donorgruppen für unterschiedliche Metallionen unterstützt somit die selektive Bildung des Heterodimetall-Helicats unter Ausschluss möglicher $[Ti_2(1)_3]^{4-}$ - oder $[Mo_2(1)_3]^{4-}$ -Komplexe. Durch Zugabe von vier Äquivalenten (PNP)Cl fällt aus dieser Lösung nach zwölf Stunden ein dunkelgrüner Feststoff aus, der nur noch in DMF gut löslich ist. Durch langsames Eindiffundieren von Diethylether in die gesättigte DMF-Lösung wird der zweikernige Komplex $(PNP)_4[TiMo(1)_3]$ (**2a**) in Form dunkelgrüner Kristalle erhalten. **2a** wurde durch NMR-Spektroskopie und Röntgenbeugung charakterisiert.

Das 1H -NMR-Spektrum von **2a** zeigt nur einen Satz von Signalen für den Liganden **1⁴⁻** (Abbildung 1), wie es für einen Komplex mit C_3 -Symmetrie und paralleler Ausrichtung der Liganden zu erwarten ist. Die Zuordnung der Protonen erfolgt durch 2D-NMR-Experimente. Für die aromatischen

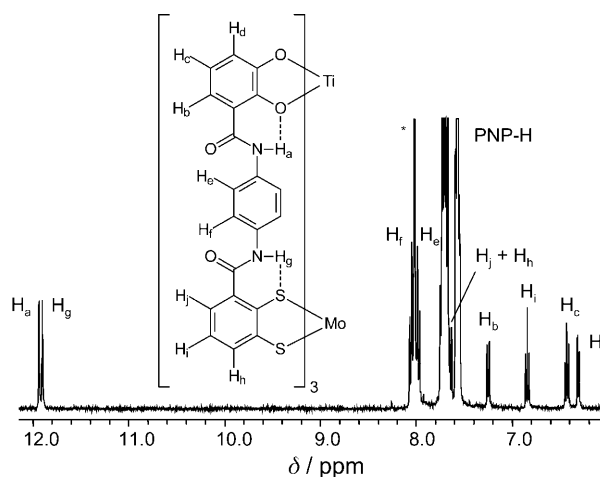


Abbildung 1. 1H -NMR-Spektrum in $[D_7]DMF$ (\ast : DMF) von **2a**.

Protonen der Brenzcatechinat- und der Benzol-*o*-dithiolat-Einheit werden jeweils ein Triplet (H_c : $\delta = 6.43$ ppm und H_i : $\delta = 6.85$ ppm) sowie jeweils zwei Dubletts von Dubletts (H_d , H_b : $\delta = 6.31$, 7.25 ppm und H_j , H_h : $\delta = 7.68$, 7.63 ppm) detektiert. Die Signale der Protonen der 1,4-Phenylendiamidobridge werden als Multiplett zwischen $\delta = 7.98$ und 8.06 ppm gefunden.

Gegenüber den Signalen für die Amidprotonen im freien Liganden H_4-1 ($\delta = 10.51$ und 10.53 ppm) sind diejenigen in **2a** um ca. 1.4 ppm zu tiefem Feld verschoben (H_g : $\delta = 11.90$ ppm; H_a : $\delta = 11.94$ ppm). Dies ist ein deutlicher Hinweis auf die Bildung starker $N-H\cdots O$ - und $N-H\cdots S$ -Wasserstoffbrücken zwischen den Amidprotonen und den *ortho*-ständigen O- und S-Donoratomen. Für Homodimetall-Titan-Komplexe mit directionalen Benzol-*o*-dithiolat/Brenzcatechinat-Liganden wurde bisher nur die Bildung von $N-H\cdots O$ -Wasserstoffbrücken beobachtet,^[7] die bereits mehrmals für Helicate mit Dibrenzcatechinat-Liganden beschrieben worden sind.^[13] Die Bildung des $\{Mo^{IV}(bdt)_3\}$ -Polyeders in **2a** ermöglicht erstmals die Bildung von $N-H\cdots S$ -Wasserstoffbrücken. Wir führen dies auf die Unterschiede in der elektronischen Situation in $\{Ti^{IV}(bdt)_3\}$ - und $\{Mo^{IV}(bdt)_3\}$ -Polyedern sowie auf deren unterschiedliche geometrische Parameter zurück: Während die $\{Mo^{IV}(bdt)_3\}$ -Einheit praktisch-planar gebaut ist,^[12c,14] zeigt die $\{Ti^{IV}(bdt)_3\}$ -Einheit eine deutliche Abwinkelung entlang des $S\cdots S$ -Vektors.^[6,7,14,15] Dadurch wird in Dimetall-Dreistranghelicaten des Titans (Schema 1, Typ C) die Bildung von $N-H\cdots S$ -Wasserstoffbrücken behindert.

Kristalle von $Li_{0.5}(PNP)_{3.5}[TiMo(1)_3]\cdot 4.5 DMF \cdot 1.5 EtOH \cdot H_2O$ (**2a**· $4.5 DMF \cdot 1.5 EtOH \cdot H_2O$) wurden durch Eindiffundieren von Diethylether in eine DMF-Lösung von $(PNP)_4[TiMo(1)_3]$ erhalten. Offensichtlich enthielt das zur Kristallisation eingesetzte $(PNP)_4[TiMo(1)_3]$ noch Spuren von Lithium-Kationen, die aber bei der NMR-spektroskopischen Charakterisierung nicht nachgewiesen werden konnten. Die Strukturanalyse (siehe Hintergrundinformationen) zeigt, dass die unterschiedliche Präferenz der Donorgruppen für die beiden Metallionen zur parallelen Ausrichtung der Ligandenstränge unter Bildung eines verzerrt oktaedrischen $\{Ti-$

(cat)₃}-Polyeders (Drehwinkel $\varphi = 40.4^\circ$) und eines verzerrt trigonal-prismatischen {Mo(bdt)₃}-Polyeders ($\varphi = 23.8^\circ$) führt (Abbildung 2).

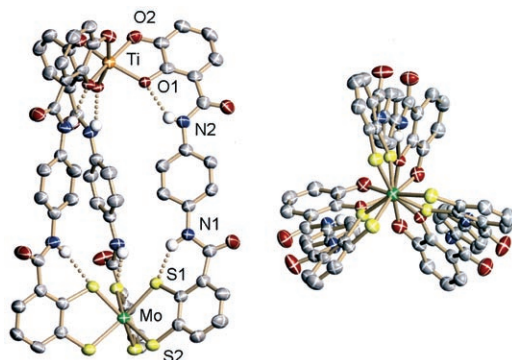


Abbildung 2. Molekülstruktur des Tetraanions [TiMo(1)₃]⁴⁻ von **2a** in der Seitenansicht (links) und entlang der Mo-Ti-Achse (rechts). Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°]: Ti–O1 2.017(3), Ti–O2 1.940(3), Mo–S1 2.381(1), Mo–S2 2.364(1), Ti...Mo 12.423(15); O1–Ti–O2 79.34(11), S1–Mo–S2 81.24(3), Ti–O–C 114.5(2)–116.6(2), Mo–S–C 110.22(14)–111.21(14).

Diese φ -Werte sind typisch für [Ti(cat)₃]²⁻^[16] und [Mo^{IV}(bdt)₃]²⁻^[12c] Komplexe. Der Helixwinkel zwischen den zwei benachbarten, Λ -konfigurierten Metallzentren ($d(\text{Mo} \cdots \text{Ti}) = 12.423(15)$ Å) in [TiMo(1)₃]⁴⁻ beträgt 42.6° . Da der Komplex in einer zentrosymmetrischen Raumgruppe kristallisiert, sind die Polyeder mit der enantiomeren Δ, Δ -Konfiguration ebenfalls im Kristallgitter vorhanden.

Die Ti–O^[7–9] wie auch die Mo–S-Bindungslängen^[12] fallen in den Bereich, der für ähnliche Komplexe beschrieben wurde. Wie bereits auf der Basis der ¹H-NMR-Spektren postuliert, zeigt die Strukturanalyse ebenfalls die Bildung von N–H...O- ($d(\text{H} \cdots \text{O}) = 2.148$ Å) und N–H...S-Wasserstoffbrücken ($d(\text{H} \cdots \text{S}) = 2.169$ Å). Im Festkörper verbrückt ein inversionssymmetrisches PNP-Kation die {Mo(bdt)₃}-Polyeder zweier enantiomerer Helicate Λ, Λ -[TiMo(1)₃]⁴⁻ und Δ, Δ -[TiMo(1)₃]⁴⁻ zur vierkernigen Einheit {[TiMo(1)₃]₂-(PNP)-[TiMo(1)₃]₂]⁷⁻ (Abbildung 3, links). Die vollständige Formel für dieses Dimer lautet dann {(PNP)₃[TiMo(1)₃]₂-(PNP)-[TiMo(1)₃]₂]⁷⁻. Das zum Ladungsausgleich fehlende Lithium-Kation konnte kristallographisch nicht lokalisiert werden.

Die Bedeutung von Alkalimetallionen als Template für die stereoselektive Selbstorganisation bei der Synthese von dreisträngigen Dimetall-Helicates ist mehrfach beschrieben worden.^[3,17] Die Aggregation von Helicates des Typs [TiMo(1)₃]⁴⁻ wird ebenfalls von der Art und Zahl verfügbarer Alkalimetallionen bestimmt.

Gibt man zu einer Lösung mit dem stöchiometrischen Verhältnis Ti^{IV}/Mo^{IV}/1⁴⁻ = 1:1:3 nach zwölf Stunden Reaktionszeit nur zwei Äquivalente (PNP)Cl, fällt nicht das in Methanol unlösliche (PNP)₄[TiMo(1)₃] (**2a**) aus, sondern man erhält den in Methanol löslichen Komplex Li_{1.5}Na_{0.5}(PNP)₂[TiMo(1)₃] (**2b**; Schema 2). Dieser Komplex kann aus der Methanol-Lösung durch Eindiffundieren von Diethylether in

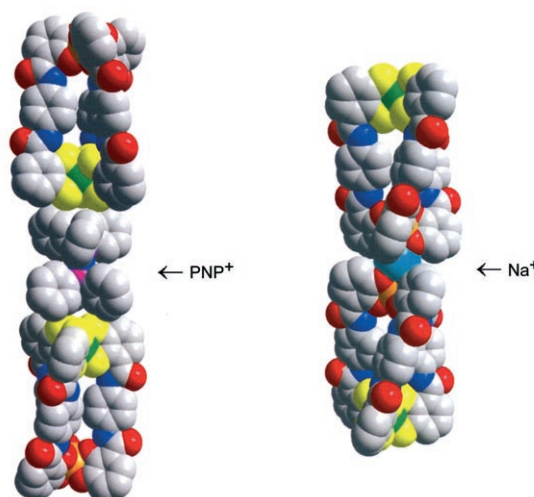


Abbildung 3. Molekülstrukturen der supramolekularen Aggregate { Λ, Λ -[TiMo(1)₃]₂-(PNP)- Δ, Δ -[TiMo(1)₃]₂]⁷⁻ (links) und { Δ, Δ -[TiMo(1)₃]-Na- Δ, Δ -[TiMo(1)₃]₂]⁷⁻ (rechts). Die Farbcodierung der Atome entspricht derjenigen in Abbildung 2.

Form schwarzer Nadeln der Zusammensetzung Li_{1.5}Na_{0.5}-(PNP)₂[TiMo(1)₃]₂·6H₂O (**2b**·6H₂O) auskristallisiert werden. Die Einkristall-Strukturanalyse^[16] ergibt, dass der Komplex in der azentrischen monoklinen Raumgruppe C2 kristallisiert. Die Bindungslängen und -winkel in den [TiMo(1)₃]⁴⁻-Anionen von **2a** und **2b** unterscheiden sich nur geringfügig. Der Helixwinkel von 44.3° für **2b**, wie auch die Drehwinkel ($\varphi = 35^\circ$ {Ti(cat)₃}; $\varphi = 20.6^\circ$ {Mo(bdt)₃}) in **2b** gleichen den Werten für das Helicat **2a**.

Die Aggregation der Anionen im Festkörper wird dagegen durch die Alkalimetallkationen bestimmt. Während bei **2a** zwei enantiomere Helicate über die Wechselwirkung der {Mo(bdt)₃}-Polyeder mit einem inversionssymmetrischen PNP-Kation zu { Λ, Λ -[TiMo(1)₃]₂-(PNP)- Δ, Δ -[TiMo(1)₃]₂]⁷⁻ verbrückt werden (Abbildung 3, links), bildet **2b** Dimere des Typs { Δ, Δ -[TiMo(1)₃]-Na- Δ, Δ -[TiMo(1)₃]₂]⁷⁻ durch Verbrückung zweier homochiraler Helicate über die {Ti(cat)₃}-Polyeder durch ein Natrium-Kation (Abbildung 3, rechts).

Im Unterschied zu **2a** weist das helicale Anion von **2b** keine C₃-Symmetrie mehr auf. Dieser Effekt wird durch Lithium-Kationen verursacht, die verbrückend an jeweils zwei Carbonyl-Sauerstoffatome unterschiedlicher [TiMo(1)₃]⁴⁻-Anionen koordinieren. Durch die unterschiedlich verbrückende Koordination der Natrium- und Lithium-Kationen entsteht ein polymeres Netzwerk (siehe Hintergrundinformationen). Die Lage des fehlenden halben Kationen-Äquivalents (wahrscheinlich 0.5 Li⁺) konnte kristallographisch nicht aufgeklärt werden, zumal dieses wahrscheinlich fehlgeordnet vorliegt.

Wir haben gezeigt, dass der directionale Ligand H₄-**1** bei der Reaktion mit Mo^{IV}- und Ti^{IV}-Ionen dreisträngige Heterodimetall-Helicate mit paralleler Ausrichtung der Ligandenstränge bildet. Die helicalen Anionen des Typs [TiMo(1)₃]⁴⁻ fallen bei dieser Reaktion als Racemat der Λ, Λ - und Δ, Δ -Enantiomere an. Bei der Kristallisation mit vier Äquivalenten (PNP)Cl entsteht der Komplex { Λ, Λ -[TiMo(1)₃]₂-(PNP)- Δ, Δ -[TiMo(1)₃]₂]⁷⁻, in dem beide Enantiomere in einem zen-

trosymmetrischen Kristallgitter nebeneinander vorliegen. Die Kristallisation mit nur zwei Äquivalenten (PNP)CI führt zur Racematspaltung und der Bildung des Anions $\{\Delta, \Delta\text{-}[\text{TiMo}(\text{I})_3]\text{-Na-}\Delta, \Delta\text{-}[\text{TiMo}(\text{I})_3]\}^{7-}$, das in einer azentrischen Raumgruppe kristallisiert. Das dazu enantiomere Dimer liegt in weiteren Kristallen vor. In den $[\text{TiMo}(\text{I})_3]^{4-}$ -Anionen werden erstmals sowohl starke N–H \cdots O- wie auch N–H \cdots S-Wasserstoffbrücken beobachtet, was wir auf die Planarität der $\{\text{Mo}(\text{bdt})\}$ -Einheit^[12,14] zurückführen; die $\{\text{Ti}(\text{bdt})\}$ -Einheit ist hingegen meist entlang des S \cdots S-Vektors gefaltet^[6,7,14,15,18] und behindert so die Bildung von N–H \cdots S-Wasserstoffbrücken. Weitere Experimente sollen zeigen, ob sich der $\{\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{bdt})_3\}$ -Polyeder zur trigonal-prismatischen Mo^{VI} -Spezies unter Verlust der Helicität des dreisträngigen Dimetall-Komplexes oxidieren lässt.

Eingegangen am 11. März 2008,
veränderte Fassung am 25. April 2008
Online veröffentlicht am 24. Juli 2008

Stichwörter: Helicale Strukturen · Heterometallkomplexe · O,S-Liganden · Templatsynthesen

- [1] a) J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry: Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim **1995**, Kap. 9; b) C. Piguet, G. Bernardinelli, G. Hopfgarten, *Chem. Rev.* **1997**, 97, 2005–2062.
- [2] a) J.-M. Lehn, A. Rigault, J. Siegel, J. Harrowfield, B. Chevrier, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **1987**, 84, 2565–2569; b) T. Riis-Johannessen, L. P. Harding, J. C. Jeffery, R. Moon, C. R. Rice, *Dalton Trans.* **2007**, 1577–1587.
- [3] a) M. Albrecht, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, 27, 281–288; b) M. Albrecht, *Chem. Rev.* **2001**, 101, 3457–3497; c) M. Albrecht, M. Schneider, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1301–1306; d) B. Kersting, M. Meyer, R. E. Powers, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, 118, 7221–7222; e) M. Meyer, B. Kersting, R. E. Powers, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 5179–5191.
- [4] a) A. C. G. Hotze, B. M. Kariuki, M. J. Hannon, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 4957–4960; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 4839–4842; b) G. I. Pascu, A. C. G. Hotze, C. Sanchez-Cano, B. M. Kariuki, M. J. Hannon, *Angew. Chem.* **2007**, 119, 4452–4456; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 4374–4378; c) M. J. Hannon, *Chem. Soc. Rev.* **2007**, 36, 280–295.
- [5] a) T. Kreickmann, F. E. Hahn, *Chem. Commun.* **2007**, 1111–1120; b) H. V. Huynh, C. Schulze Isfort, W. W. Seidel, T. Lügger, R. Fröhlich, O. Kataeva, F. E. Hahn, *Chem. Eur. J.* **2002**, 8, 1327–1335; c) F. E. Hahn, T. Kreickmann, T. Pape, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 535–539.
- [6] a) F. E. Hahn, T. Kreickmann, T. Pape, *Dalton Trans.* **2006**, 769–771; b) T. Kreickmann, C. Diedrich, T. Pape, H. V. Huynh, S. Grimme, F. E. Hahn, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 11808–11819.
- [7] a) F. E. Hahn, C. Schulze Isfort, T. Pape, *Angew. Chem.* **2004**, 116, 4911–4915; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 4807–4810; b) C. Schulze Isfort, T. Kreickmann, T. Pape, R. Fröhlich, F. E. Hahn, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 2344–2357.
- [8] a) M. Albrecht, R. Fröhlich, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 1656–1661; b) M. Cantuel, G. Bernardinelli, D. Imbert, J.-C. G. Bünzli, G. Hopfgartner, C. Piguet, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 1929–1940.
- [9] M. Albrecht, M. Napp, M. Schneider, P. Weis, R. Fröhlich, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 3966–3975.
- [10] a) M. J. Hannon, S. Bunce, A. J. Clarke, N. W. Alcock, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1353–1355; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1277–1278; b) E. C. Constable, T. Kulke, M. Neuburger, M. Zehnder, *Chem. Commun.* **1997**, 489–490.
- [11] a) T. M. Garrett, T. J. McMurphy, M. W. Hosseini, Z. E. Reyes, F. E. Hahn, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 2965–2977; b) T. J. McMurphy, M. W. Hosseini, T. M. Garrett, F. E. Hahn, Z. E. Reyes, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7196–7198; c) T. B. Karpishin, T. D. P. Stack, K. N. Raymond, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 182–192.
- [12] a) $n=0$: M. Cowie, M. J. Bennett, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 1584–1589; b) $n=1$: A. Cervilla, E. Llopis, D. Marco, F. Pérez, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 6525–6528; c) $n=2$: C. Schulze Isfort, T. Pape, F. E. Hahn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 2607–2611.
- [13] a) E. J. Enemark, T. D. P. Stack, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 1082–1084; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 996–998; b) M. Scherer, D. L. Caulder, D. W. Johnson, K. N. Raymond, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1689–1694; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1587–1592; c) R. M. Yeh, M. Ziegler, D. W. Johnson, A. J. Terpin, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 2216–2217; d) M. Albrecht, I. Janser, A. Lützen, M. Hapke, R. Fröhlich, P. Weis, *Chem. Eur. J.* **2005**, 11, 5742–5748.
- [14] W. W. Seidel, F. E. Hahn, T. Lügger, *Inorg. Chem.* **1998**, 37, 6587–6596.
- [15] a) F. E. Hahn, W. W. Seidel, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2938–2941; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2700–2703; b) M. Könemann, W. Stüer, K. Kirschbaum, D. M. Giolando, *Polyhedron* **1994**, 13, 1415–1425; c) H. Köpf, K. Lange, J. Pickardt, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 420, 345–352.
- [16] B. A. Borgias, S. R. Cooper, Y. B. Koh, K. N. Raymond, *Inorg. Chem.* **1984**, 23, 1009–1016.
- [17] a) X. Sun, D. W. Johnson, D. L. Caulder, R. E. Powers, K. N. Raymond, E. H. Wong, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 1386–1390; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1303–1307; b) M. Albrecht, S. Kotila, *Chem. Commun.* **1996**, 2309–2310; c) M. Albrecht, M. Fiege, M. Baumert, M. de Groot, R. Fröhlich, L. Russo, K. Rissanen, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 609–616.
- [18] D. M. Giolando, T. B. Rauchfuss, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, 106, 6455–6456.