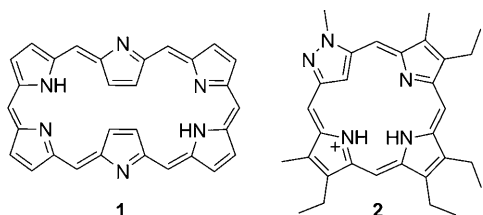


Siamesisches Zwillingssporphyrin: ein Pyrazol-expandiertes Porphyrin mit Bindungstaschen für Dimetallkomplexe**

Lina K. Frensch, Kevin Pröpper, Michael John, Serhiy Demeshko, Christian Brückner* und Franc Meyer*

Professor Herbert W. Roesky zum 75. Geburtstag gewidmet

Expandierte Porphyrine sind synthetische Porphyrinanaloga mit mindestens 17 Atomen in einem cyclischen, konjugierten System, das mehr als drei Pyrrole oder Pyrrol-ähnliche Heterocyclen enthält.^[1] Das große Interesse an solchen Systemen resultiert aus ihren besonderen Eigenschaften und der möglichen Anwendung als Chromophore, die im nahen Infrarot absorbieren oder emittieren, als Zwei-Photonen-Farbstoffe oder als Anionen-Erkennungssysteme. Zudem lassen sich mit expandierten Porphyrinen ungewöhnliche Oxidationsstufen und Konformationen stabilisieren.^[2] Hexaphyrin **1** ist ein prominenter Vertreter der expandierten Porphyrine und bildet eine Vielzahl von Mono- und Dimetallkomplexen, darunter auch Möbius-aromatische Systeme.^[2d,3]



Außer den klassischen expandierten Porphyrinen, die ausschließlich aus Pyrrolringen aufgebaut sind, gibt es auch Variationen der expandierten Porphyrine mit unter anderem

Furan- oder Thiopheneinheiten.^[4] Trotz des Einbaus verschiedenster Heterocyclen ist bislang noch kein expandiertes Porphyrin bekannt, in dem Pyrrol durch Pyrazol ersetzt wurde. Carbaporphyrin **2**, das einzige Porphyrinanaloga mit eingebautem Pyrazol, wurde 2008 von Lash et al. publiziert.^[5]

Hier berichten wir über die Synthese eines Pyrazol-basierten expandierten Porphyrins, das aus zwei Pyrazoleinheiten und vier Pyrroleinheiten besteht (Abbildung 1). Diese

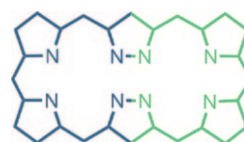


Abbildung 1. Gerüst des Zielmoleküls „siamesisches Zwillingssporphyrin“; farblich hervorgehoben sind die beiden zusammengeführten Porphyrin-ähnlichen {N₄}-Einheiten.

Anordnung fügt zwei Porphyrin-ähnliche {N₄}-Kavitäten zusammen. Der vorgeschlagene Name „siamesisches Zwillingssporphyrin“ beschreibt die Struktur des Gerüsts, ohne jedoch eine Aussage über das Vorliegen eines porphyrin-ähnlichen aromatischen π -Systems zu machen. Im Vorfeld haben wir in zahlreichen Arbeiten gezeigt, dass donorfunktionalisierte Pyrazole vielseitige Brückenliganden für zwei- und mehrkernige Übergangsmetallkomplexe sind.^[6] Eines der Ziele dieser Arbeit war es somit, zwei Metallionen in unmittelbarer Nähe in den benachbarten {N₄}-Koordinationsstaschen zu binden.^[7]

Schon 1987 berichtete Lind in seiner Dissertation über den Versuch, die Zielstruktur des siamesischen Zwillingssporphyrins zu synthetisieren – was allerdings ohne Erfolg blieb.^[8] Vor einiger Zeit publizierten wir einen Bis(pyrrolylmethylen)pyrazol-Baustein, der darauf ausgelegt war, das Zielmolekül in einer 3+3-Kondensation zu bilden. Dies war bislang nicht möglich, doch gelang die Synthese anderer ungewöhnlicher Makrocyclen.^[9] Sowohl in Linds Arbeiten als auch in unseren Experimenten traten drei wesentliche Probleme auf:^[8,10] Zwar bestätigten massenspektrometrische Befunde eine Cyclisierung der Bausteine, doch konnten die Makrocyclen nicht isoliert werden. Zudem erschwerten die enorme konformative Flexibilität und die große Zahl an Stereoisomeren die NMR-spektroskopische Charakterisierung der Verbindungen. Schließlich konnten die Methylengruppen in Nachbarschaft zum Pyrazol nicht reproduzierbar oxidiert werden.^[11]

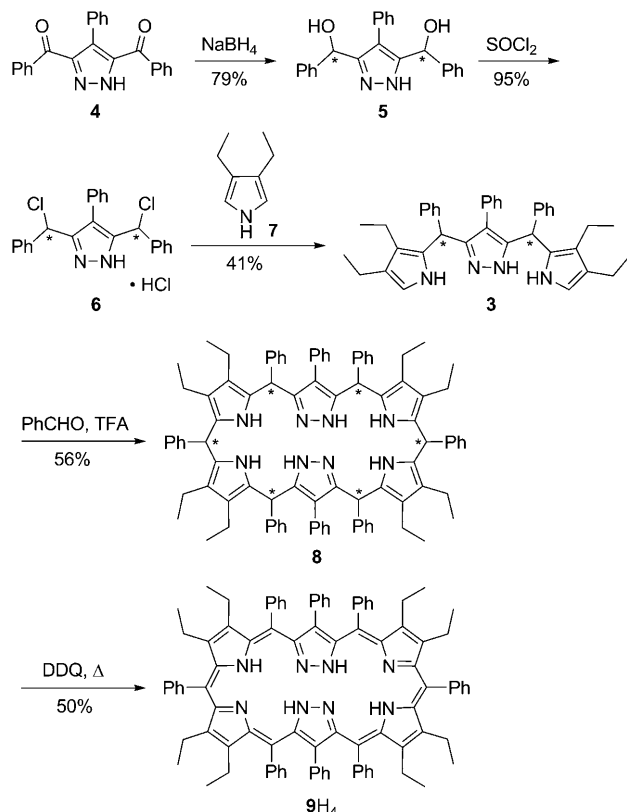
[*] Dipl.-Chem. L. K. Frensch, Dipl.-Chem. K. Pröpper, Dr. M. John, Dr. S. Demeshko, Prof. Dr. F. Meyer
Institut für Anorganische Chemie
Georg-August-Universität Göttingen
Tammannstraße 4, 37077 Göttingen (Deutschland)
Fax: (+49) 551-39-3063
E-Mail: franc.meyer@chemie.uni-goettingen.de
Homepage: <http://www.meyer.chemie.uni-goettingen.de>

Prof. Dr. C. Brückner
Department of Chemistry, Unit 3060
University of Connecticut
Storrs, CT 06269-3060 (USA)
Fax: (+1) 860-486-2743
E-Mail: c.bruckner@uconn.edu
Homepage: <http://bruckner.chem.uconn.edu>

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der chemischen Industrie, der Studienstiftung des deutschen Volkes und dem DAAD (an L.K.F.) sowie von der NSF (CHE-0517782 an C.B.) unterstützt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201005780> zu finden.

Vor diesem Hintergrund synthetisierten wir nun die neue Pyrazol/Pyrrrol-Hybridverbindung **3**, die Phenylsubstituenten an den meso-Positionen trägt (Schema 1). Zusammen mit den



Schema 1. Synthese des siamesischen Zwillingssporphyrins **9H₄** (siehe Hintergrundinformationen). Alle Stereozentren sind durch Sternchen markiert.

β -Ethylsubstituenten des Pyrrols sollte eine Konformation erzwungen werden, bei der alle Substituenten aus sterischen Gründen nach außen gerichtet sind. Auch sollte die nachfolgende Oxidation dieses elektronenreicheren Systems erleichtert sein. Wie wir zeigen werden, war diese Strategie erfolgreich.

Die Synthese des Schlüsselbausteins **3** wurde möglich durch unsere erst kürzlich veröffentlichte Synthese von 3,5-Dibenzoyl-4-phenyl-1H-pyrazol (**4**),^[12] das in einer Reaktionssequenz weiter umgesetzt wurde, die bereits für das unsubstituierte Analogon ausgearbeitet war (Reduktion zu **5**, Halogenierung zu **6** und anschließende Umsetzung mit 3,4-Diethylpyrrol (**7**)).^[9] Der modifizierte Pyrrol-Pyrazol-Hybridbaustein **3** wurde als Gemisch von Stereoisomeren isoliert.

Die Reaktion von **3** mit einem Äquivalent Benzaldehyd und einem Äquivalent Trifluoressigsäure (TFA) in CH_2Cl_2 ermöglichte die Synthese des „siamesischen Zwillingssporphyrinogens“ **8**. Reaktionszeit, Wahl der Säure und Konzentration der Komponenten beeinflussen maßgeblich das Ergebnis der Kondensationsreaktion. Das HR-ESI(+)-MS von **8** deutete auf die Bildung des Makrocyclus (mit der Zusammensetzung $\text{C}_{92}\text{H}_{93}\text{N}_8$ für $[\text{MH}^+]$; Abbildung S2, S3 in den

Hintergrundinformationen) hin. Aufgrund der vielen Stereoisomere liefert **8** ein kompliziertes ^1H -NMR-Spektrum (Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Die hellgelbe Verbindung ($\epsilon_{390\text{ nm}} = 1250\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) kann durch Umsetzung mit Dichlordicyan-*p*-chinon (DDQ) in ein dunkelgrünes Produkt überführt werden (Abbildung 2).

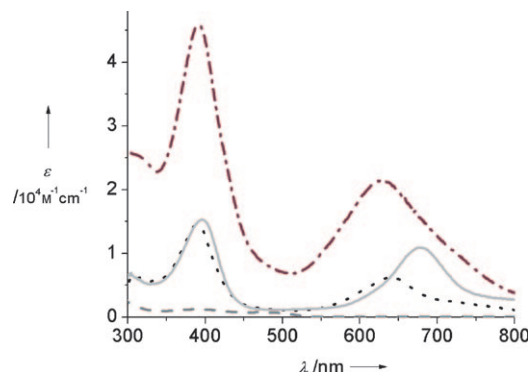


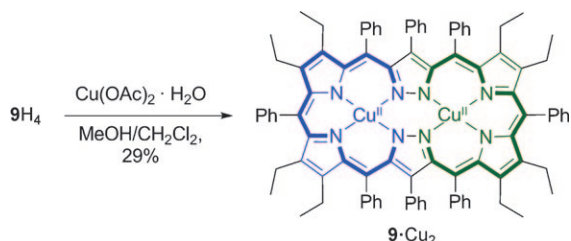
Abbildung 2. UV/Vis-Absorptionsspektren von **8** (---), **9Cu₂** (·····) in CH_2Cl_2 , **9H₄** (— · — · —) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 1\% \text{NEt}_3$ und **9H₄·2H⁺** (—) in $\text{CH}_2\text{Cl}_2 + 1\% \text{TFA}$.

Das HR-ESI(+)-MS dieses Produkts zeigt die Zusammensetzung $\text{C}_{92}\text{H}_{85}\text{N}_8$ (für $[\text{MH}^+]$); sowohl die mono- als auch die diprotonierte Spezies ($\text{C}_{92}\text{H}_{86}\text{N}_8$ für $[\text{MH}_2^{2+}]$) sind detektierbar (Abbildung S11 in den Hintergrundinformationen). Das UV/Vis-Spektrum des Produkts **9H₄** ähnelt dem der Bilidione und verwandter tetrapyrrolischer Pigmente (Extinktionskoeffizient mindestens eine Größenordnung kleiner als bei Porphyrinen, $\epsilon_{398\text{ nm}} = 15060\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$; keine Soret-Bande; Abwesenheit der Q-Banden; Abbildung 2).^[13,14] Auch die nur minimalen Änderungen im UV/Vis-Spektrum bei (De-)Protonierung gleichen denen der Bilidione.

Die verbreiterten Signale der ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren von **9H₄** machen eine Interpretation unmöglich. Durch Zugabe eines Tropfens TFA bildet sich **9H₄·2H⁺·2(CF₃CO₂[−])**. Dessen NMR-Spektren vereinfachen sich gegenüber denen der Ausgangsverbindung **8** (oder der freien Base **9H₄**), erfahren aber trotzdem noch eine leichte Verbreiterung durch dynamische Konformationswechsel. NMR-Spektren bei -25°C zeigen eine maximale Auflösung der Signale (Abbildung S4, S5 in den Hintergrundinformationen). Die vier verschiedenen Ethylgruppen mit ihren diastereotopen CH_2 -Protonen weisen auf eine geringere Symmetrie für **9H₄·2H⁺** hin als erwartet. Eine hochgradig verdrehte, nicht planare Geometrie für **9H₄·2H⁺** wurde auch durch DFT-Rechnungen vorhergesagt (BP86; Abbildung S16, S17 in den Hintergrundinformationen). Zwei breite ^1H -Signale bei 11.4 und 13.3 ppm (jeweils 2H) konnten durch ^1H , ^{15}N -HSQC-Spektroskopie den Pyrroleinheiten zugeordnet werden, während ein drittes verbreitertes Signal bei 15.4 ppm (2H) vom Pyrazol-NH-Atom herrührt (Abbildung S9 in den Hintergrundinformationen). Wie erwartet tauschen diese Protonen durch Zugabe von $[\text{D}_4]\text{Methanol}$ schnell mit Deuterium aus (Abbildung S7 in den Hintergrundinformationen).

Die ins Tieffeld verschobenen Pyrrol/Pyrazol-NH-Signale belegen das Fehlen des diatropen Ringstroms, der typisch für aromatische π -Systeme ist (vgl. die spezifischen NH-Signale um -2 ppm für Porphyrine). Die im Tieffeld auftretenden NH-Signale könnten zwar auch durch invertierte Pyrrol/Pyrazoleinheiten, deren Stickstoffatome nach außen gerichtet sind, hervorgerufen werden; Rechnungen ergaben jedoch, dass die sterisch anspruchsvollen Phenyl- und Ethylsubstituenten eine komplette Inversion unterbinden. Weiter ist im NOESY-Spektrum eine Korrelation der NH-Signale zu beobachten, was ein Beleg für die räumliche Nachbarschaft der Gruppen ist. Der Ligand $\mathbf{9H_4} \cdot 2\text{H}^+$ hat also ein nichtaromatisches π -System, im Unterschied zum analogen 26π -System des Hexaphyrins.^[14]

Die Komplexierung von Ligand $\mathbf{9H_4}$ mit Kupfer(II) ergab die Bildung eines apolaren (neutralen), blaugrünen Dimetallkomplexes der Zusammensetzung $\text{C}_{92}\text{H}_{80}\text{N}_8\text{Cu}_2$ (für $[M^+]$) mit einem hyperchromen, aber ansonsten nur leicht verschobenen UV/Vis-Spektrum ($\epsilon_{391\text{ nm}} = 45\,000\text{ M}^{-1}\text{ cm}^{-1}$; Schema 2, Abbildung 2).



Schema 2. Synthese des Dikupferkomplexes des siamesischen Zwillingporphyrins $\mathbf{9Cu_2}$. Fett hervorgehoben sind die beiden unabhängigen, konjugierten Systeme.

Die Molekülstruktur von $\mathbf{9Cu_2}$ wurde röntgenographisch am Einkristall ermittelt (Abbildung 3).^[15] Die spektroskopisch gefundenen Daten über die Konnektivität des Liganden $\mathbf{9H_4}$ bestätigten sich, ebenso wie die Bildung des Dikupferkomplexes. Erkennbar sind eine starke, sattelförmige Deformation der Bindungstaschen und eine helicale Verdrillung des gesamten Makrocyclus (D_2 -Symmetrie).

Die Abwesenheit von Gegenionen im zweikernigen Kupfer(II)-Komplex bestätigt die dianionische Beschaffenheit der einzelnen Kupferbindungstaschen. Die Koordinationsumgebung jedes Kupfer(II)-Ions ist stark verzerrt quadratisch-planar (der N1-Cu1-N3 -Winkel beträgt 167° ; der Winkel zwischen den Ebenen N1-Cu1-N2 und N3-Cu1-N4 beträgt 49°). Die $\text{Cu}\cdots\text{N}$ -Abstände liegen im Bereich von 1.96 bis 2.01 \AA , wobei die längeren Bindungen zu den Pyrazol-Atomen N3 und N4 gebildet werden. Insgesamt sind die Bindungstaschen stärker sattelförmig deformiert als z.B. in $[\beta\text{-octaethyl-meso-tetraphenylporphyrinato}]\text{Cu}^{\text{II}}$.^[16] Der $\text{Cu}\cdots\text{Cu}$ -Abstand von 3.88 \AA befindet sich im Bereich der üblichen Metall-Metall-Abstände in Pyrazol-verbrückten zweikernigen Systemen ($3.5\text{--}4.0\text{ \AA}$).^[6,17]

In (aromatischen) Metalloporphyrinen sind die Längen der beiden benachbarten $\text{C}_\alpha\text{-N}$ - oder $\text{C}_\alpha\text{-C}_{\text{meso}}$ -Bindungen

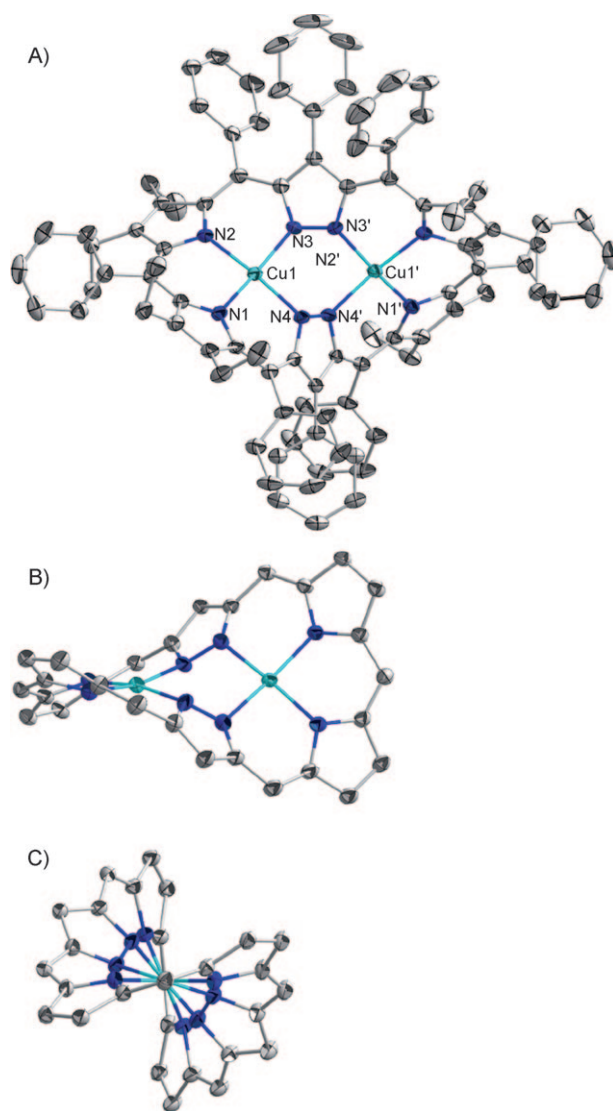


Abbildung 3. ORTEP-Graph (thermische Ellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit) der Molekülstruktur von $\mathbf{9Cu_2}$. A) Aufsicht und Benennung der Atome; B) Seitenansicht, zur Darstellung der orthogonalen Verdrehung der beiden (idealisierten) quadratisch-planaren $\{\text{N}_4\text{Cu}\}$ -Ebenen; C) Blick entlang der Cu1-Cu1' -Verbindungsline. Wasserstoffatome und Lösungsmittelmoleküle (vier Toluolmoleküle pro Elementarzelle) sind weggelassen, ebenso Phenyl- und Ethylgruppen in (B) und (C). Für weitere Details siehe Hintergrundinformationen.

gleich. Die entsprechenden Bindungslängen in $\mathbf{9Cu_2}$ hingen unterscheiden sich. Die Bindungen zeigen ein alternierendes lang-kurz-Muster, das charakteristisch für konjugierte – aber nichtaromatische – π -Systeme ist (Abbildung S15 in den Hintergrundinformationen).^[14] Diese Beobachtung ist in Einklang mit den optischen Eigenschaften des Makrocyclus.

Messungen der magnetischen Suszeptibilität für $\mathbf{9Cu_2}$ (Abbildung 4) ergaben ein effektives magnetisches Moment von $2.73\mu_{\text{B}}$ bei Raumtemperatur. Dieser Wert liegt nahe am Spin-only-Wert für zwei nicht koppelnde $\text{Cu}^{\text{II}}(S=1/2)$ -Ionen ($2.66\mu_{\text{B}}$ für $g=2.17$). Bei Temperaturniedrigung steigt μ_{eff} kontinuierlich an und erreicht ein Maximum von $3.06\mu_{\text{B}}$ bei 8 K . Die experimentellen Daten konnten durch Verwendung

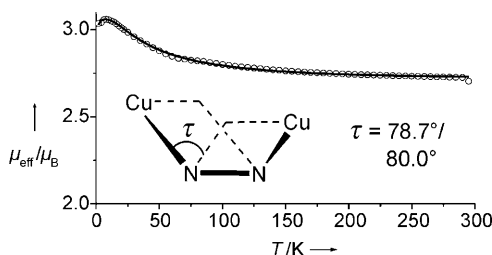


Abbildung 4. Auftragung von μ_{eff} gegen T für 9-Cu_2 (bei 0.5 T): experimentelle Daten (○) und berechnete Anpassung (—). Einschub: Darstellung des Cu-N^{Pz}-N^{Pz}-Cu-Diederwinkels.

eines isotropen Heisenberg-Dirac-van-Vleck-Hamilton-Operators für Austauschkopplung und Zeeman-Aufspaltung simuliert werden^[18,19] und ergaben eine beträchtliche ferromagnetische Kopplung von $J = +16.3 \text{ cm}^{-1}$ zwischen den beiden Kupfer(II)-Zentren ($g = 2.17$).

Das Vorhandensein von ferromagnetischen Kopplungen in $[\text{Cu}^{\text{II}}(\mu\text{-N,N'}\text{-pyrazolato})_2\text{Cu}^{\text{II}}]\text{-Komplexen}$ wurde vorhergesagt,^[20a] aber alle bislang bekannten, zweifach Pyrazolat-verbrückten Komplexe zeigten ausschließlich antiferromagnetische Wechselwirkungen (im Bereich $-245 \leq J \leq -70 \text{ cm}^{-1}$).^[20,21] Die helicale Verdrillung des Makrocyclus 9-Cu_2 mit den beiden Cu1-N^{Pz}-N^{Pz}-Cu1'-Torsionswinkeln von 78.7 und 80.0° bewirkt hier eine nahezu orthogonale Anordnung der beiden magnetischen $d_{x^2-y^2}$ -Metallorbitale.^[22] Diese Quasi-Orthogonalität führt zu einem minimalen Überlappungsintegral, wodurch es zu einem verschwindend geringen antiferromagnetischen Anteil ($J_{\text{antiferro}}$) im gesamten Kopplungsterm ($J = J_{\text{ferro}} + J_{\text{antiferro}}$) kommt – das System zeigt somit resultierende ferromagnetische Kopplung. Ein Torsionswinkel-abhängiger Vorzeichenwechsel der Metall-Metall-Wechselwirkung von antiferromagnetisch zu ferromagnetisch wurde schon bei verschiedenen Brückenliganden beobachtet,^[23–26] ist für Pyrazolatbrücken aber beispiellos.

Zusammenfassend haben wir ein neuartiges Pyrazol-explandiertes Porphyrin 9H_4 und dessen Kupfer(II)-Homodimetallkomplex 9-Cu_2 hergestellt. Das siamesische Zwillingssporphyrin vereint zwei porphyrinoide $[\text{N}_4]$ -Koordinations-taschen, zeigt aber weder in den individuellen Taschen noch im Gesamtmolekül porphyrinoide Aromatizität. Dass die formale Substitution von Pyrrol durch Pyrazol in einem Porphyrin zur Unterbrechung des aromatisch konjugierten Systems führt, wurde schon zuvor nachgewiesen.^[5a] Dies spiegelt sich nun in den Eigenschaften des Pyrazol-explandierten Makrocyclus 9H_4 wider. Die enorme Verdrillung des neuen Makrocyclus ermöglichte hier die erstmalige Beobachtung ferromagnetischer Kopplung in einem zweifach Pyrazol-verbrückten Dikupfer(II)-Komplex.

Eingegangen am 15. September 2010

Online veröffentlicht am 14. Januar 2011

Stichwörter: Dimetallische Komplexe · Kupfer · Magnetische Eigenschaften · Porphyrinoide · Pyrazol

- [1] a) J. L. Sessler, D. Seidel, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5292–5333; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 5134–5175; b) R. Misra, T. K. Chandrashekar, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 265–279.
- [2] Siehe z.B.: a) J. L. Sessler, A. Gebauer, S. J. Weghorn in *The Porphyrin Handbook*, Bd. 2 (Hrsg.: K. M. Kadish, K. M. Smith, R. Guilard), Academic Press, San Diego, **2000**, S. 55; b) Z. S. Yoon, A. Osuka, D. Kim, *Nat. Chem.* **2009**, *1*, 113–122; c) Z. S. Yoon, D.-G. Cho, K. S. Kim, J. L. Sessler, D. Kim, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 6930–6931; d) T. Higashino, J. M. Lim, T. Miura, S. Saito, J.-Y. Shin, D. Kim, A. Osuka, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 5070–5074; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 4950–4954; e) M. Stępień, B. Szyszko, L. Latos-Grażyński, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 3140–3152; f) T. Koide, K. Furukawa, H. Shinokubo, J.-Y. Shin, K. S. Kim, D. Kim, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 7246–7247; g) H. Fliegl, D. Sundholm, S. Taubert, F. Pichierri, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 7153–7161.
- [3] Neueste Beispiele: a) S. Mori, A. Osuka, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 8030–8031; b) S. Mori, A. Osuka, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3937–3939; c) T. Koide, G. Kashiwazaki, K. Furukawa, A. Osuka, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4595–4595.
- [4] a) Y. Matano, H. Imahori, *Acc. Chem. Res.* **2009**, *42*, 1193–1204; b) T. K. Chandrashekar, S. Venkatraman, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 676–691; c) A. Asat, D. Dolphin, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2267–2340.
- [5] a) T. D. Lash, A. M. Young, A. L. Von Ruden, G. M. Ferrence, *Chem. Commun.* **2008**, 6309–6311; b) A. M. Young, T. D. Lash in *Abstracts of Papers*, 239th ACS National Meeting, San Francisco (USA), 21.–25. März **2010**, ORGN-234.
- [6] J. Klingele, S. Dechert, F. Meyer, *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253*, 2698–2741.
- [7] S. Shimizu, A. Osuka, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 1319–1335.
- [8] a) E. J. Lind, M. S. thesis, Michigan State University, East Lansing (USA), **1984**; b) E. J. Lind, Dissertation, Michigan State University, East Lansing (USA), **1987**. In dieser Dissertation wurde das Zielmolekül als Octaaza[1.5.1.5]platyrin bezeichnet.
- [9] a) S. Katsiaouni, S. Dechert, C. Brückner, F. Meyer, *Chem. Commun.* **2007**, 951–953; b) S. Katsiaouni, S. Dechert, R. P. Brinas, C. Brückner, F. Meyer, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 4823–4835.
- [10] S. Katsiaouni, Dissertation, Georg-August-Universität Göttingen, **2007**.
- [11] Ähnliche Beobachtungen wurden auch von Lash und Mitarbeitern gemacht.^[5a]
- [12] A. Sachse, L. Penkova, G. Noel, S. Dechert, O. A. Varzatskii, I. O. Fritsky, F. Meyer, *Synthesis* **2008**, *5*, 800–806.
- [13] H. Falk, *The Chemistry of Linear Oligopyrroles and Bile Pigments*, Springer, New York, **1989**.
- [14] M. Stepień, L. Latos-Grażyński, *Top. Heterocycl. Chem.* **2009**, *19*, 83–153.
- [15] CCDC 792555 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [16] L. D. Sparks, C. J. Medforth, M. S. Park, J. R. Chamberlain, M. R. Ondrias, M. O. Senge, K. M. Smith, J. A. Shelnutt, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 581–592.
- [17] A. L. Gavrilova, B. Bosnich, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 349–383.
- [18] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, Wiley-VCH, Weinheim, **1993**.
- [19] Die Simulation der experimentellen magnetischen Daten mit einer vollständigen Matrixdiagonalisierung der Austauschkopplung und der Zeeman-Aufspaltung wurde mit dem julX-Program (E. Bill: Max-Planck Institut für Bioanorganische Chemie, Mülheim/Ruhr) durchgeführt.
- [20] a) D. Ajò, A. Bencini, F. Mani, *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 2437–2444; b) V. P. Hanot, T. D. Robert, J. Kolnaar, J. P. Haasnoot, J. Reedijk, H. Kooijman, A. L. Spek, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*

- 1996, 4275–4281; c) H. Matsushima, H. Hamada, K. Watanabe, M. Koikawa, T. Tokii, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 971–977, zit. Lit.; d) T.-L. Hu, J.-R. Li, C.-S. Liu, X.-S. Shi, J.-N. Zhou, X.-H. Bu, J. Ribas, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 162–173.
- [21] a) P. King, R. Clérac, C. E. Anson, A. K. Powell, *Dalton Trans.* **2004**, 852–861; b) C. Miranda, F. Escartí, L. Lamarque, E. Garsía-España, P. Navarro, J. Latorre, F. Lloret, H. R. Jiménez, M. J. R. Yunta, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2005**, 189–208; c) S. Pal, A. K. Barik, S. Gupta, A. Hazra, S. K. Kar, S.-M. Peng, G.-H. Lee, R. J. Butcher, M. S. El Fallah, J. Ribas, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 3880–3889; d) S. Tanase, I. A. Koval, E. Bouwman, R. de Gelder, J. Reedijk, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7860–7865; e) J. Teichgräber, G. Leibelng, S. Dechert, F. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, *631*, 2613–2618; f) V. Mishra, F. Lloret, R. Mukherjee, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2161–2170; g) D. J. de Geest, A. Noble, B. Moubaraki, K. S. Murray, D. S. Larsena, S. Brooker, *Dalton Trans.* **2007**, 465–475; h) Q. F. Mokuolu, D. Foguet-Albiol, L. F. Jones, J. Wolowska, R. M. Kowalczyk, C. A. Kilner, G. Christou, P. C. McGowana, M. A. Halcrow, *Dalton Trans.* **2007**, 1392–1399; i) L. Penkova, S. Demeshko, M. Haukka, V. A. Pavlenko, F. Meyer I. O. Fritsky, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 2428–2436.
- [22] Eine Suche in der Cambridge Structural Database ergab, dass der Torsionswinkel normalerweise kleiner als 32° ist, in einem Fall ausnahmsweise $\tau = 41.5^\circ$ beträgt (für diesen Komplex wurden jedoch keine magnetischen Daten berichtet): X. Liu, J. A. McAllister, M. P. de Miranda, E. J. L. McInnes, C. A. Kilner, M. A. Halcrow, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 1827–1837.
- [23] Ni-NNN-Ni-Torsionswinkel in *E,E*-azidverbrückten Nickel(II)-Komplexen, siehe z. B.: a) J. Ribas, A. Escuer, M. Monfort, R. Vicente, R. Cortés, L. Lezama, T. Rojo, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *193–195*, 1027–1068, zit. Lit.; b) G. Leibelng, S. Demeshko, S. Dechert, F. Meyer, *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 7273–7276; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 7111–7114; c) S. Demeshko, G. Leibelng, S. Dechert, F. Meyer, *Dalton Trans.* **2006**, 3458–3465.
- [24] Mn-N-O-Mn-Torsionswinkel in dreieckigen $\{(Mn^{III})_3O\}$ -Substrukturen, siehe z. B.: R. Inglis, L. F. Jones, C. J. Milios, S. Datta, A. Collins, S. Parsons, W. Wernsdorfer, S. Hill, S. P. Perlepes, S. Piligkos, E. K. Brechin, *Dalton Trans.* **2009**, 3403–3412.
- [25] Cu-N-C-C-Torsionswinkel in Dikupfer(II)-Komplexen mit *m*-Phenylendiamin-Brücke, siehe z. B.: C. Yuste, J. Ferrando-Soria, D. Cangussu, O. Fabelo, C. Ruiz-Pérez, N. Marino, G. De Munno, S.-E. Stiriba, R. Ruiz-García, J. Cano, F. Lloret, M. Julve, *Inorg. Chim. Acta* **2010**, *363*, 1984–1994.
- [26] M-O-N-C^{py}-Torsionswinkel in Kupfer(II)- und Nickel(II)-Komplexen mit Nitroxid- und ähnlichen Radikalliganden, siehe z. B.: A. Okazawa, Y. Nagaichi, T. Nogami, T. Ishida, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 8859–8868. (Der Torsionswinkel nahe 0° impliziert die orthogonale Anordnung zwischen Metall-d_{xy}-Orbital und Radikal- π^* -Orbital.)