

Synthese und Eigenschaften von (Phthalocyaninato)cobalt(II)-Addukten mit Stickstoffbasen

Josef Metz und Michael Hanack*

Institut für Organische Chemie, Lehrstuhl für Organische Chemie II der Universität Tübingen,
Auf der Morgenstelle 18, D-7400 Tübingen

Eingegangen am 25. Februar 1987

(α -) und (β -Phthalocyaninato)cobalt(II) (PcCo) reagiert mit Liganden L = Pyrazin (pyz), 4-Methylpyrazin (4-mepyz), Pyridin (py), Pyridin- d_5 (py- d_5), 4,4'-Bipyridin (bpy) und *n*-Butylamin (bu) zu den PcCo-Addukten PcCoL (L = pyz, mepyz, me₃pyz, Clpyz, py, py- d_5 , bu); PcCo-L-CoPc (L = bpy), [PcCoL]_n (L = pyz); PcCoL₂ (L = pyz, py, py- d_5 , pip, bpy), welche durch ESR-Spektroskopie sowie durch thermische und magnetische Messungen charakterisiert werden. Bevorzugt werden die pentakoordinierten Komplexe PcCoL gebildet. Hexakoordinierte Komplexe PcCoL₂ mit L = py, 4-mepy, bpy, pyz, Piperidin (pip) werden nur bei hoher Ligandenkonzentration erhalten. [PcCo(pyz)]_n wird als stabile Verbindung isoliert; Versuche, [PcCo(bpy)]_n zu gewinnen, waren nicht erfolgreich. Mit 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan (dabco), einem vergleichsweise starken σ -Donorliganden, bildet sich die entsprechende verbrückte Verbindung [PcCo(dabco)]_n leicht. Zusätzlich werden die Reaktionen von PcCo mit 1,6-Naphthyridin (naph), Benzylisocyanid (bzNC) und 1,4-Diisocyanobenzol (dib) untersucht.

Synthesis and Properties of (Phthalocyaninato)cobalt(II) Adducts with Nitrogen Bases

(α -) and (β -phthalocyaninato)cobalt(II) (PcCo) are treated with ligands L = pyrazine (pyz), 4-methylpyrazine (4-mepyz), pyridine (py), pyridine- d_5 (py- d_5), 4,4'-bipyridine (bpy), and *n*-butylamine (bu). The PcCo adducts PcCoL obtained (L = pyz, mepyz, me₃pyz, Clpyz, py, py- d_5 , bu); PcCo-L-CoPc (L = bpy), [PcCoL]_n (L = pyz); PcCoL₂ (L = pyz, py, py- d_5 , pip, bpy), are characterized by ESR spectroscopy, thermal and magnetic measurements. Pentacoordinated complexes PcCoL are formed preferentially. Hexacoordinated complexes PcCoL₂ with L = py, 4-mepy, bpy, pyz, piperidine (pip) are only formed at a high ligand concentration. While the polymer [PcCo(bpy)]_n was isolated as a stable compound, attempts to obtain [PcCo(bpy)]_n were unsuccessful. With 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane (dabco), a strong σ -donor ligand, [PcCo(dabco)]_n is easily formed. In addition, the reaction of PcCo with 1,6-naphthyridine (naph), benzyl isocyanide (bzNC), and 1,4-diisocyanobenzene (dib) was also investigated.

Phthalocyaninato- (PcM) und Tetrabenzoporphyrinato- (TBPM)-Übergangsmetallkomplexe lassen sich axial über zweizählige Brückenliganden L [L = z. B. Pyrazin (pyz), Tetrazin (tz), 4,4'-Bipyridin (bpy), 1,4-Diisocyanobenzol (dib), Cyanid (CN⁻), Thiocyanat (SCN⁻)] zu linearen PcM-L-PcM-L- bzw. TBPM-L-TBPM-L-Ketten verknüpfen (M = z. B. Fe, Ru, Co, Rh). Die erfolgreiche Synthese von [PcM(pyz)]_n (M = Fe¹, Ru²), [TBPFe(pyz)]_n³, [PcM(tz)]_n (M = Fe⁴, Ru⁵) und von [PcFe(bpy)]_n⁶ haben gezeigt, daß koordinativ gebundene Brückenliganden stabile Koordinationspolymere mit vergleichsweise hohen Leitfähigkeiten bilden⁷.

Die Fähigkeit von PcCo, stickstoffhaltige Basen wie Pyridin (py), 3-Methylpyridin (3-mepy), 4-Methylpyridin (4-mepy), Pyridazin (pdz), Chinolin, 2-Methylchinolin oder Isochinolin axial zu koordinieren, ist bekannt und wurde ESR-spektroskopisch untersucht⁸. Festkörper definierter Zusammensetzung wurden jedoch erst vor wenigen Jahren isoliert. So erhielten Cariati und Mitarbeiter⁹ durch Umsetzung von PcCo mit py und 4-mepy je nach Reaktionstemperatur die hexakoordinierten Produkte PcCo(py)₂, PcCo(4-mepy)₂ und die pentakoordinierten Komplexe PcCo(py), PcCo(4-mepy). Die quasi-oktaedrische Umgebung in PcCo(4-mepy)₂ wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse bestätigt¹⁰. Bei Umsetzungen von PcCo mit 3-mepy konnte dagegen ausschließlich das pentakoordinierte Produkt PcCo(3-mepy) isoliert werden¹¹. Aus diesen Arbeiten folgt, daß anders als PcFe PcCo stabile pentakoordinierte Komplexe des Typs PcCoL mit der Stöchiometrie

PcCo:L = 1:1 bildet. Diese Stöchiometrie liegt auch in überbrückten Verbindungen des Typs [PcCoL]_n vor, wobei L jetzt ein zweizähliger Ligand (Brücke) ist. Auch mit zweizähligen Liganden wäre dann die Bildung der Monomereinheit PcCoL möglich. Die bei PcFe für zweizählige Liganden L gültige Arbeitshypothese, daß eine Stöchiometrie PcFe:L = 1:1 charakteristisch für überbrückte Systeme [PcFeL]_n ist, ist für Cobalt als Zentralatom nicht mehr zutreffend.

Die Charakterisierung von überbrückten Komplexen [PcCoL]_n ist daher von der Unterscheidungsmöglichkeit zwischen penta- und hexakoordiniertem Zentralatom bei gleicher Stöchiometrie abhängig.

Ergebnisse und Diskussion.

Synthesen von penta- und hexakoordinierten PcCo-Komplexen mit Pyridin, substituierten Pyridinen, Pyrazin, substituierten Pyrazinen, 4,4'-Bipyridin, 1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan und Naphthyridin

(β -Phthalocyaninato)cobalt(II) (PcCo) wurde nach bekannter Vorschrift¹² aus Phthalsäureanhydrid und CoCl₂ dargestellt. Die α -Form wurde durch Umfällen aus konzentrierter Schwefelsäure erhalten¹³. Sämtliche Reaktionen wurden mit beiden Modifikationen durchgeführt und ergaben übereinstimmende Resultate. Im folgenden wird zur Vereinfachung daher lediglich die Bezeichnung PcCo ohne Angabe der Kristallform verwendet.

Der Bispyridinkomplex $\text{PcCo}(\text{py})_2$ und das entsprechende Monoaddukt $\text{PcCo}(\text{py})$ wurden durch Umsetzung von PcCo in Pyridin bei Raumtemperatur bzw. beim Siedepunkt mit anschließender Heißfiltration dargestellt⁹⁾. Die Pyridin- d_5 -(py-d_5)-Komplexe $\text{PcCo}(\text{py-d}_5)_2$ und $\text{PcCo}(\text{py-d}_5)$ wurden für spektroskopische Untersuchungen benötigt und wurden auf demselben Weg erhalten. PcCo bildet mit Piperidin (pip) unabhängig von der Reaktionstemperatur ausschließlich $\text{PcCo}(\text{pip})_2$. Mit *n*-Butylamin (bu) hingegen konnte nur das Monoaddukt $\text{PcCo}(\text{bu})$ isoliert werden. $\text{PcCo}(\text{pip})_2$ und $\text{PcCo}(\text{bu})$ wurden auch von Cariati und Mitarbeitern beschrieben¹⁴⁾.

Durch Umsetzungen von PcCo mit Pyrazin (pyz) konnten das Bisaddukt $\text{PcCo}(\text{pyz})_2$ und zwei unterschiedliche Produkte mit 1:1-Stöchiometrie erhalten werden. Bei einer Reaktionstemperatur von 54°C (Schmp. von pyz) wird im Gegensatz zu den beschriebenen Ergebnissen¹⁴⁾ ein Gemisch aus $\text{PcCo}(\text{pyz})$ und $\text{PcCo}(\text{pyz})_2$ isoliert.

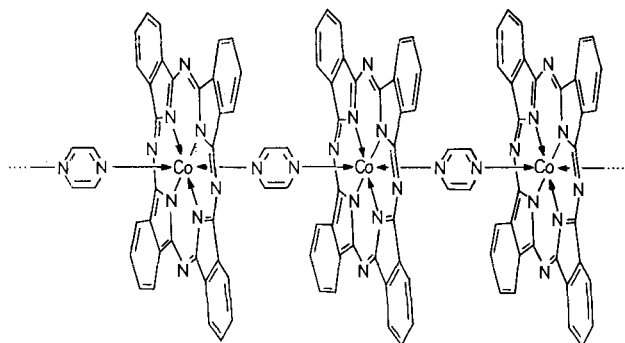
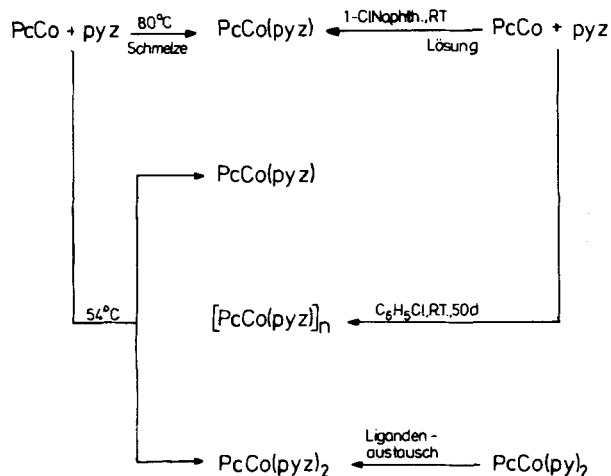


Abb. 1. Schematische Zeichnung von $[\text{PcCo}(\text{pyz})]_n$

Abb. 1 zeigt den schematischen Aufbau von $[\text{PcCo}(\text{pyz})]_n$. Die Ergebnisse der Reaktionen von PcCo mit Pyrazin sind in Schema 1 zusammengefaßt.

Schema 1. Reaktionen von PcCo mit Pyrazin



Die Darstellung einer reinen PcCoL_2 -Verbindung mit hexakoordiniertem Cobalt ist demzufolge nur bei Raumtemperatur möglich.

Die monomeren 1:1-Addukte $\text{PcCo}(\text{mepyz})$, $\text{PcCo}(\text{me}_2\text{pyz})$ und $\text{PcCo}(\text{Clpyz})$ werden durch Reaktion von PcCo in den reinen flüssigen Liganden dargestellt. Entsprechende Versuche mit 2,3-Dimethylpyrazin, 2,5-Dimethylpyrazin und 2,3,5,6-Tetramethylpyrazin führten zu keinen in Substanz faßbaren Komplexen. Stabile isolierbare Verbindungen mit substituierten Pyrazinen entstehen demnach nur, wenn das Pyrazin ein Stickstoffatom aufweist, dessen nachbarständige Kohlenstoffatome nicht substituiert sind. In $\text{PcCo}(\text{mepyz})$, $\text{PcCo}(\text{me}_2\text{pyz})$ und $\text{PcCo}(\text{Clpyz})$ erfolgt die Bindung zum Metall über den sterisch nicht gehinderten Stickstoff. Substituierte Pyrazinderivate sind daher zum Aufbau von Koordinationspolymeren wie in Abb. 1 nicht geeignet.

Bei Umsetzungen von PcCo mit 2-*tert*-Butylpyrazin konnten ebenfalls nur die Ausgangsverbindungen isoliert werden. Die sterisch anspruchsvolle *tert*-Butylgruppe scheint beide Koordinationszentren zu blockieren.

Die Reaktion von PcCo mit 4,4'-Bipyridin (bpy) in der Schmelze führt zum hexakoordinierten $\text{PcCo}(\text{bpy})_2$; dieses ist auch durch Umsetzung von PcCo mit einem 50fachen Überschuß an Ligand in DMSO als Lösungsmittel zugänglich. Wird PcCo mit bpy (10facher Überschuß) bei Raumtemperatur in Chlorbenzol umgesetzt, wird das Dimere $\text{PcCo}(\text{bpy})\text{CoPc} \cdot 0.5 \text{ClC}_6\text{H}_5$ erhalten. Die Darstellung eines Polymeren $[\text{PcCo}(\text{bpy})]_n$ gelang nicht.

Das monomere Bisaddukt $\text{PcCo}(\text{dabco})_2$ wird durch Umsetzung von PcCo mit überschüssigem dabco in DMSO bei Raumtemperatur erhalten. $\text{PcCo}(\text{dabco})_2$ entsteht in einer Ligandenaustauschreaktion über den intermediär vorliegenden Bis-DMSO-Komplex.

Bei der Reaktion von PcCo in einer dabco -Schmelze bei 165°C bildet sich ebenfalls $\text{PcCo}(\text{dabco})_2$, jedoch wegen bereits eintretender partieller Zersetzung nicht analysenrein. Ein Produkt mit reproduzierbarer, konstanter Stöchiometrie $\text{PcCo}:\text{dabco} = 1:1$ wird durch Umsetzung von PcCo mit überschüssigem dabco in 1,2-Dichlorbenzol erhalten. Dieses Produkt ist ebenfalls zugänglich, wenn eine Suspension von $\text{PcCo}(\text{dabco})_2$ in 1,2-Dichlorbenzol 2 h bei Raumtemperatur gerührt wird. Die Umsetzung verläuft sehr schnell und ist an einem Farbumschlag der Suspension von blau nach violett zu verfolgen. Bei Durchführung derselben Reaktion in Chlorbenzol werden Produkte unterschiedlicher Stöchiometrie isoliert. Rühren von PcCo mit überschüssigem 2,6-Naphthyridin¹⁵⁾ 60 Tage in Chlorbenzol bei Raumtemperatur ergibt ein Addukt der Stöchiometrie $\text{PcCo}:\text{naph} = 2:1$, das etwa 7% Chlorbenzol enthält. Versuche, ein hexakoordiniertes 1:2-Addukt durch Ligandenaustausch herzustellen, waren erfolglos.

Tab. 1 zeigt, welche Liganden zur erfolgreichen Synthese von PcCo -Addukten verwendet wurden und welche Stöchiometrie die stabilen Komplexe aufweisen. Sie wurden alle als blaue oder violette, mikrokristalline Pulver isoliert. Die Bisaddukte PcCoL_2 sind in normalen organischen Lösungsmitteln, z. B. Toluol oder Chloroform, löslich. Die Lösungen sind jedoch nur in Gegenwart überschüssiger Base stabil. Wird keine Base zugesetzt, dissoziiert der Komplex in Lösung in Ligand und PcCo , welches ausfällt⁹⁾. Monoaddukte PcCoL sind in organischen Lösungsmitteln unlöslich, werden aber im reinen Liganden (Lösung oder Schmelze) „solvatisiert“. Diese Lösungen enthalten dann jedoch nicht die

pentakoordinierte Spezies, sondern das Bisaddukt (vgl. die ESR-Untersuchungen).

Tab. 1. PcCo-Addukte PcCoL_2 , PcCoL , $[\text{PcCoL}]_n$ und $\text{PcCo}-\text{L}-\text{CoPc}$

Ligand L	1:2	Stöchiometrie PcCo:L 1:1	2:1
py	PcCo(py)_2	PcCo(py)	—
py-d ₅	$\text{PcCo(py-d}_5)_2$	$\text{PcCo(py-d}_5)$	—
pip	PcCo(pip)_2	—	—
bu	—	PcCo(bu)	—
pyz	PcCo(pyz)_2	$\text{PcCo(pyz)}^{\text{a)}$	—
		$[\text{PcCo(pyz)} \cdot 0.5 \text{ C}_6\text{H}_5\text{Cl}]_n^{\text{b)}$	—
mepyz	—	PcCo(mepyz)	—
me ₂ pyz ^{c)}	—	$\text{PcCo(me}_2\text{pyz)}$	—
Clpyz	—	PcCo(Clpyz)	—
bpy	PcCo(bpy)_2	—	PcCo(bpy)CoPc $0.5 \text{ C}_6\text{H}_5\text{Cl}$
dabco	PcCo(dabco)_2	$[\text{PcCo(dabco)} \cdot n \text{ C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2]_n$	—
naph	—	—	PcCo(naph)CoPc

^{a)} In der Schmelze dargestellt. — ^{b)} In Lösung dargestellt. — ^{c)} 2,6-Dimethylpyrazin.

Alle Komplexe wurden durch TG/DTA-Messungen, IR-, FIR-, UV-VIS/NIR-, ESR-Spektroskopie und Suszeptibilitätsbestimmungen charakterisiert.

Thermische Eigenschaften der Komplexe

Zur Bestimmung der Stöchiometrie sind thermogravimetrische Messungen besonders geeignet, da sich die vorliegenden Koordinationskomplexe thermisch in PcCo und den flüchtigen Liganden L spalten lassen (Tab. 2). Die Abspal-

tung der axialen Liganden in den Bisaddukten PcCo(py)_2 , $\text{PcCo(py-d}_5)_2$, PcCo(pip)_2 und PcCo(bpy)_2 verläuft in einer Stufe und nicht über die intermediäre Bildung des entsprechenden Monoadduktes. Ein Vergleich der Daten der penta- und hexakoordinierten Komplexe zeigt eine höhere thermische Beständigkeit der Monoaddukte. So erfolgt die Zersetzung von PcCo(py) , $\text{PcCo(py-d}_5)$ und PcCo(pyz) erst oberhalb der Temperatur, die als Endpunkt der Abspaltung der entsprechenden Bisaddukte beobachtet wird.

Ein direkter Vergleich der Ergebnisse für PcCo(py) und PcCo(py)_2 mit den Resultaten von Cariati und Mitarbeitern⁹⁻¹¹⁾ ist problematisch, da diese Untersuchungen mit anderer Aufheizrate durchgeführt wurden.

Die Beobachtung, daß Komplexe PcCoL mit pentakoordiniertem Zentralatom thermisch deutlich stabiler sind als entsprechende Verbindungen mit hexakoordiniertem Cobalt, wurde durch Untersuchungen an einer Vielzahl von PcCo -Addukten substituierter Pyridinderivate bestätigt¹⁴⁾. Die thermische Beständigkeit der Pyrazinkomplexe $\text{PcCo(pyz)}_2 < [\text{PcCo(pyz)}]_n < \text{PcCo(pyz)}$ entsprechend der Abfolge Bisaddukt < Polymer < Monoaddukt bestätigt die geringere Stabilität der hexakoordinierten Derivate. Keinen derart ausgeprägten Unterschied in der thermischen Stabilität zeigen PcCo(bpy)_2 und PcCo(bpy)CoPc .

Die Abspaltung der axialen Liganden bei der Thermoanalyse von PcCo(dabco)_2 erfolgt endotherm in einer Stufe zwischen 145 und 225°C. Damit ist PcCo(dabco)_2 neben PcCo(bpy)_2 das thermisch stabilste PcCo -Bisaddukt. In den dabco-Produkten mit 1:1-Stöchiometrie erfolgt die Abspaltung des axialen Liganden zusammen mit dem Solvens in einer Stufe zwischen 140 und 230°C. Damit unterscheiden sich diese Produkte in der Stabilität nur wenig vom Monomeren, PcCo(dabco) . Auch bei PcCo(naph)CoPc zeigt

Tab. 2. Thermoanalytische Ergebnisse der PcCo -Mono- und -Bisaddukte. Alle Abspaltungen erfolgen endotherm

Ligand (L)		Bisaddukt				Monoaddukt			
		Abspaltungsbereich der Liganden [°C]	Massenverlust (%)			Abspaltungsbereich der Liganden [°C]	Massenverlust (%)		
			ber.	gef.			ber.	gef.	
py	PcCo(py)_2	85–135	21.7	21.0	PcCo(py)	130–190	12.1	12.0	
py-d ₅	$\text{PcCo(py-d}_5)_2$	80–135	22.7	21.5	$\text{PcCo(py-d}_5)$	130–185	12.8	12.6	
pip	PcCo(pip)_2	80–150	22.9	22.4	—	—	—	—	
bu	—	—	—	—	PcCo(bu)	160–220	11.3	10.8	
pyz	PcCo(pyz)_2	80–130	21.8	21.0	PcCo(pyz)	140–195	12.25	11.5	
					$[\text{PcCo(pyz)} \cdot 0.5 \text{ C}_6\text{H}_5\text{Cl}]_n$	120–150	12.6	12.5	
mepyz	—	—	—	—	PcCo(mepyz)	120–170	14.1	14.0	
me ₂ pyz	—	—	—	—	$\text{PcCo(me}_2\text{pyz)}$	100–140	15.9	15.8	
Clpyz	—	—	—	—	PcCo(Clpyz)	120–165	16.7	15.8	
bpy	PcCo(bpy)_2	130–230	35.4	34.8	—	—	—	—	
dabco	PcCo(dabco)_2	145–225	28.2	27.8	$[\text{PcCo(dabco)} \cdot 1.1 \text{ C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2]_n$	100–230	30.7	30.7	

das Thermogramm die Abspaltung des Solvens und des Liganden in einer Stufe (75–215°C). Das Maximum der Abspaltung liegt in Übereinstimmung mit dem DTA-Signal bei 185°C (ber. 10.2%, gef. 9.8%).

Anhand von Symmetriebetrachtungen und gruppentheoretischen Ableitungen lassen sich aus der Lage der Schwingungen in den IR- und NIR-Spektren Aussagen über die Koordination der hier dargestellten PcCo-Komplexe treffen. Darüber und über die FIR-Spektren solcher Komplexe haben wir bereits an anderer Stelle berichtet^{16,17}.

Unterscheidung zwischen penta- und hexakoordinierten PcCo-Komplexen durch ESR-Spektroskopie

ESR-Studien wurden an polykristallinem (α -, β -Phthalocyaninato)cobalt(II) und seiner beim Lösen in Stickstoffbasen auftretenden Addukte⁸) durchgeführt. Später wurde die ESR-Spektroskopie vorwiegend zur Untersuchung löslicher (Porphinato)- und (Porphyrinato)cobalt-Derivate eingesetzt¹⁸). Aufgelöste Hyperfein- oder Superhyperfeinstrukturen können an polykristallinen Materialien nicht beobachtet werden¹⁹), dennoch zeigten alle bisher untersuchten polykristallinen Verbindungen, teilweise sogar bei Raumtemperatur, ein durch zwei g -Faktoren (g_{\parallel} , g_{\perp}) beschreibbares ESR-Signal, wie es für Low-spin- Co^{2+} -Komplexe mit axialer magnetischer Symmetrie erwartet wird²⁰).

Es wurden ESR-Spektren von polykristallinen $\text{PcCo}(\text{py})$ und $\text{PcCo}(\text{py})_2$ aufgenommen, die mit den bereits veröffentlichten Daten übereinstimmen⁹). ESR-Daten einer Reihe weiterer Mono- und Bisaddukte von PcCo mit substituierten Pyridinen sind bekannt^{10,14}). Die axiale Koordination des Co^{2+} verschiebt den g_{\perp} -Zweig des Spektrums deutlich zu höherem Feld, wobei die Ligandenstärke des koordinierenden Moleküls ein Maß für die Verschiebung ist. Der g_{\parallel} -Zweig erscheint nach Komplexbildung leicht zu tieferem Feld verschoben. In dieses Ergebnis reiht sich auch die Beobachtung g_{\perp} (pentakoordiniertes Co^{2+}) $>$ g_{\parallel} (hexakoordiniertes Co^{2+}) ein, da zwei axiale Liganden eine deutlichere Beeinflussung des Zentralatoms zeigen als ein Ligand⁹).

In Tab. 3 sind die ESR-Daten des unumgesetzten PcCo und seiner Addukte zusammengestellt. Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur an polykristallinen Proben erhalten. Die pentakoordinierten Derivate zeigen, wie erwartet, Werte um 2.28 für g_{\perp} und Werte um 2.10 für g_{\parallel} . Im Gegensatz dazu zeigen die hexakoordinierten Komplexe $g_{\perp} \approx 2.20$ und $g_{\parallel} \approx 2.00$.

Angewendet auf $\text{PcCo}(\text{pyz})$, $\text{PcCo}(\text{pyz})_2$ und $[\text{PcCo}(\text{pyz})]_n$ bestätigen die für $[\text{PcCo}(\text{pyz})]_n$ gefundenen g -Faktoren dessen hexakoordiniertes Zentralatom und damit seine polymere Struktur. Zur Interpretation des ESR-Spektrums von $\text{PcCo}(\text{pyz})$ sind zwei g -Faktoren nicht mehr ausreichend, d. h. eine axiale magnetische Symmetrie liegt nicht vor. Damit ist $\text{PcCo}(\text{pyz})$ auch ESR-spektroskopisch nicht mit den übrigen Verbindungen vergleichbar.

In den Spektren der Komplexe $\text{PcCo}(\text{mepyz})$ und $\text{PcCo}(\text{me}_2\text{pyz})_2$ konnten schwache Signale bei sehr tiefem Feld beobachtet werden. Entsprechende Linien wurden bei PcCo-Monoaddukten substituierter Pyridine einer High-spin-Spezies zugeordnet¹⁰). Da diese Signale nur bei größerer Verstärkung erhalten wurden, andererseits in den literaturbekannten Fällen sehr große Intensität aufwiesen, sollte der Anteil an High-spin-Komplex in $\text{PcCo}(\text{mepyz})$ und $\text{PcCo}(\text{me}_2\text{pyz})_2$ sehr gering sein. Während $\text{PcCo}(\text{py})$ im über-

Tab. 3. ESR-Daten polykristalliner PcCo-Mono- und -Bisaddukte

	g_{\perp}	g_{\parallel}
β -PcCo ^{a)}	2.94	1.89
α -PcCo ^{a)}	2.60	1.99
$\text{PcCo}(\text{py})$ ^{b)}	2.28	2.13
$\text{PcCo}(\text{py})$	2.28	2.11
$\text{PcCo}(4\text{-mepyz})$ ^{b)}	2.27	2.11
$\text{PcCo}(\text{mepyz})$	2.29	2.09
$\text{PcCo}(\text{me}_2\text{pyz})$	2.26	2.11
$\text{PcCo}(\text{bpy})\text{CoPc}$	2.28	c
$\text{PcCo}(\text{py})_2$ ^{b)}	2.20	2.01
$\text{PcCo}(\text{py})_2$	2.19	1.98
$\text{PcCo}(4\text{-mepyz})_2$ ^{b)}	2.21	2.02
$\text{PcCo}(\text{pyz})_2$	2.20	1.99
$[\text{PcCo}(\text{pyz}) \cdot 0.5 \text{ C}_6\text{H}_5\text{Cl}]_n$	2.20	1.96
$\text{PcCo}(\text{bpy})_2$ ^{d)}	2.23	2.02
$\text{PcCo}(\text{pip})_2$	2.22	c
$\text{PcCo}(\text{mepyz})$ ^{e)}	2.24	2.02
$\text{PcCo}(\text{dabco})_2$	2.22	c
$[\text{PcCo}(\text{dabco}) \cdot 1.1 \text{ C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2]_n$	2.23	2.01
$\text{PcCo}(\text{naph})\text{CoPc}$	2.28	2.01

^{a)} Lit.⁸⁾ — ^{b)} Lit.⁹⁾ — ^{c)} Nicht auswertbar. — ^{d)} In Toluol, -160°C . — ^{e)} In 2-Methylpyrazin, -160°C .

schüssigen Liganden unlöslich ist, kann von $\text{PcCo}(\text{mepyz})$ ein ESR-Spektrum in 2-Methylpyrazin bei -160°C aufgenommen werden. Die Superhyperfeinaufspaltung zeigt im g_{\parallel} -Zweig des Spektrums die auf zwei koordinierende äquivalente Stickstoffe hinweisende 5-Linien-Aufspaltung mit einem Abstand benachbarter Linien $\Delta H = 15$ G. Der mittlere Abstand der Cobaltlinien beträgt im g_{\perp} -Zweig $\Delta H \approx 12$ G und im g_{\parallel} -Zweig $\Delta H \approx 86$ G. Dieses Ergebnis spricht für die Existenz einer sechsfach koordinierten Spezies in Lösung.

Das ESR-Spektrum von $\text{PcCo}(\text{bpy})_2$ konnte in einer gefrorenen Toluollösung aufgenommen werden. Es setzt sich, wie erwartet, aus einem g_{\perp} -Zweig bei tiefem Feld mit einem Cobalthyperfeinabstand $\Delta H \approx 12$ G und einem g_{\parallel} -Zweig mit $\Delta H \approx 86$ G zusammen. Im g_{\parallel} -Spektrum wurden die Kopplungen der axialen Stickstoffe mit einem Abstand benachbarter Linien $\Delta H = 15$ G beobachtet. Die Werte für g_{\perp} und g_{\parallel} liegen mit 2.24 bzw. 2.02 in der Größenordnung wie bei anderen hexakoordinierten PcCo-Addukten (in Lösung bzw. Glas aufgenommen)⁹).

Die ESR-Daten von $\text{PcCo}(\text{dabco})_2$, gemessen an Pulvern, liegen im g_{\perp} -Zweig mit $g_{\perp} = 2.22$ in dem für Bisaddukte erwarteten Bereich, während g_{\parallel} nur mit Unsicherheit zu-

geordnet werden kann. ESR-Spektren von $\text{PcCo}(\text{dabco})_2$, die in Toluol bei -160°C aufgenommen wurden, zeigen qualitativ eine 5-Linien-Aufspaltung der Co-Hyperfeinstruktur im g_{\parallel} -Zweig, die ebenfalls die Koordination zweier axialer Liganden bestätigt. Die ESR-Daten von den in Chlorbenzol und Dichlorbenzol erhaltenen Produkten, $g_{\perp} = 2.23$, $g_{\parallel} = 2.01$, und von $\text{PcCo}(\text{dabco})_2$, $g_{\perp} = 2.22$, stimmen mit den Werten anderer hexakoordinierter Verbindungen gut überein. Die IR- und ESR-Spektren sowie die thermische Stabilität der Produkte legen eine Formulierung von zweizähni-gem dabco in Form des Polymers oder Oligomers $[\text{PcCo}(\text{dabco})]_n$ nahe. Das ESR-Spektrum des Naphthyridin-Produktes (polykristalline Probe bei Raumtemperatur) zeigt einen für das pentakoordinierte Zentralatom erwarteten g_{\perp} -Wert von 2.28. Der g_{\parallel} -Wert liegt mit 2.01 in einem Bereich, der für hexakoordinierte Derivate üblich ist. Die ermittelte Stöchiometrie in Verbindung mit den ESR-Resultaten und der δ ($\text{N}_{\text{pc}} - \text{Co} - \text{N}_{\text{pc}}$)-Verschiebung legen die Formulierung eines Dimeren $\text{PcCo}(\text{naph})\text{PcCo}$ nahe.

Magnetische Eigenschaften von $\text{PcCo}(\text{pyz})$, $\text{PcCo}(\text{pyz})_2$, $\text{PcCo}(\text{mepyz})$ und $\text{PcCo}(\text{me}_2\text{pyz})$

Das magnetische Verhalten von Low-spin- Co^{2+} -Komplexen mit unterschiedlichen Koordinationspolyedern wird durch den auftretenden Bahnmomentanteil mehr oder weniger charakteristisch beeinflusst²¹⁾. In der vorliegenden Arbeit waren Verbindungen des Typs PcCo (quadratisch planar), PcCoL (quadratisch pyramidal), und PcCoL_2 (oktaedrisch) zu unterscheiden. Der Bahnmomentanteil wird durch die Aufspaltung der d-Orbitale im Ligandenfeld bestimmt²²⁾. Anhand dieser Überlegungen und im Vergleich mit Literaturwerten ähnlicher Verbindungen²³⁾ kann folgende Reihe abgeleitet werden (μ_{eff} [B. M.]):

Quadrat. planar < Quadrat. Pyr. < Quadrat. Bipyr. < Oktaedrisch
2.7 2.2–2.6 1.9–2.1 1.73

Diesen Werten können Populationseffekte überlagert sein, wenn angeregte elektronische Zustände am Grundzustand beteiligt sind.

β - PcCo weist ein effektives magnetisches Moment von 2.73 B. M. auf²⁴⁾. Neuere Messungen an Einkristallen der β -Modifikation zeigen die paramagnetische Anisotropie des Moleküls²⁵⁾. Für das magnetische Moment parallel und senkrecht zur Symmetrieachse wurden 2.85 bzw. 1.7 B. M. gemessen. Die Werte sind zwischen -190 und 50°C nahezu temperaturunabhängig.

Die in Tab. 4 aufgeführten magnetischen Daten der pentakoordinierten Komplexe $\text{PcCo}(\text{mepyz})$ und $\text{PcCo}(\text{me}_2\text{pyz})$ liegen in den für das quadratisch pyramidal koordinierte Cobalt(II) angegebenen Grenzen. Dasselbe gilt für den literaturbekannten Komplex $\text{PcCo}(4\text{-mepy})$, $\mu_{\text{eff}} = 2.42$. $\text{PcCo}(\text{py})$ weist ein effektives magnetisches Moment von 2.03 B. M. auf und liegt knapp außerhalb des angegebenen Bereichs. Dennoch gilt für alle bekannten Verbindungspaare $\text{PcCoL}/\text{PcCoL}_2$, daß $\mu_{\text{eff}}(\text{PcCoL}) < \mu_{\text{eff}}(\text{PcCoL}_2)$.

Zur Interpretation der pyz-Komplexe muß die oben angegebene Reihe der Verbindungstypen noch um das Polymere $[\text{PcCoL}]_n$ erweitert werden. Liegen äquivalente $\text{Co}-\text{N}_{\text{L}}$ -Abstände vor, so beschreibt ein tetragonal verzerrtes Oktaeder (quadratische Bipyramide) die Umgebung des Cobalts. Wenn benachbarte Co-Zentren *nicht* miteinander in Wechselwirkung treten, sollte daher ein μ_{eff} von

1.9–2.1 B. M. einer $\text{PcCo:L} = 1:1$ -Verbindung auf einen polymeren Aufbau hinweisen. Nicht berücksichtigt sind in dieser Betrachtung Effekte, die durch pentakoordinierte Zentralatome am Kettenende auftreten können. Sind die $\text{Co}-\text{N}_{\text{L}}$ -Abstände jedoch alternierend, d. h. der Brückenligand L bildet zu einem Co(II) eine starke Bindung aus, während das benachbarte Zentralatom nur durch eine Fernkoordination gebunden ist, so entspricht die Umgebung des Cobalts(II) einer quadratischen Pyramide. Für diesen Koordinationstyp sollte daher ein μ_{eff} zwischen 2.2 und 2.6 B. M. erwartet werden.

Tab. 4. Magnetische Daten^{a)} von PcCo -pyz-Komplexen

	μ_{eff} [B. M.]	Diamagnetische Korrektur ^{b)}
$\text{PcCo}(\text{pyz})$	2.0	$500 \cdot 10^{-6}$
$[\text{PcCo}(\text{pyz}) \cdot 0.5 \text{C}_6\text{H}_5\text{Cl}]_n$	2.2	$530 \cdot 10^{-6}$
$\text{PcCo}(\text{pyz})_2$	2.1	$575 \cdot 10^{-6}$
$\text{PcCo}(\text{mepyz})$	2.5	$515 \cdot 10^{-6}$
$\text{PcCo}(\text{me}_2\text{pyz})$	2.6	$530 \cdot 10^{-6}$

^{a)} Die μ_{eff} -Werte waren bei allen Komplexen zwischen -190 und 30°C von der Temperatur nahezu unabhängig. — ^{b)} Die diamagnetische Korrektur von PcCo wurde der Literatur²⁶⁾ entnommen, die Beiträge der axialen Liganden wurden mit der Inkrementmethode nach Lit.²⁷⁾ berechnet.

Für die PcCo -pyz-Komplexe (s. Tab. 4) wurden Werte zwischen 2.0 und 2.2 B. M. gemessen. Damit besteht kein Widerspruch zur bisher getroffenen Strukturzuordnung, allerdings ist eine zwingende Aussage aufgrund der Magnetmessungen nicht möglich.

Umsetzungen von PcCo mit Benzylisocyanid (bzNC) und 1,4-Diisocyanobenzol (dib)

Polymere des Typs $[\text{PcM}(\text{dib})]_n$ mit $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ru}$ sind von uns dargestellt und charakterisiert worden^{1,2)}. Ziel der Umsetzungen von PcCo mit Isonitrilen war die Synthese des entsprechenden $[\text{PcCo}(\text{dib})]_n$ -Polymers. Da PcCo -Isonitriladdukte bislang noch nicht bekannt waren, wurde zur Untersuchung des Verhaltens von PcCo gegenüber diesem Ligandentyp ein einzähniger Ligand, Benzylisocyanid (bzNC), gewählt.

PcCo reagiert mit Benzylisocyanid (bzNC) ausschließlich im reinen Liganden. Umsetzungsversuche unter 5- bis 20fachem Ligandenüberschuß in THF und Aceton führten weder bei Raumtemperatur noch im siedenden Lösungsmittel zu einem isolierbaren Produkt. Die Thermoanalyse zeigt eine endotherme Abspaltung entsprechend einem Massenverlust von 14.8% zwischen 120 und 160°C . Dieser Wert weicht um 2.2% von dem für das pentakoordinierte $\text{PcCo}(\text{bzNC})$ berechneten Wert (17.0%) ab und ist auf Zersetzung des Isonitrils im Verlauf der Abspaltung zu nicht flüchtigen Bestandteilen zurückzuführen. Das IR-Spektrum weist die für das Isonitril charakteristische NC-Valenzfrequenz bei 2190 cm^{-1} auf und liegt damit ca. 35 cm^{-1} über dem für das freie Benzylisonitril gemessenen Wert, d. h. der Ligand fungiert ausschließlich als σ -Donor. Das Ergebnis der Mo-

dellreaktion zeigt damit einerseits eine geringe Tendenz von PcCo zur Bildung einer Co–CN-Bindung (die Umsetzung erfolgt nur im reinen Liganden) und andererseits die Ausbildung einer pentakoordinierten Spezies, deren thermische Stabilität geringer ist als die entsprechender PcCo-Stickstoffbasen-Komplexe. Beide Beobachtungen lassen die Synthese eines $[\text{PcCo}(\text{dib})]_n$ wenig aussichtsreich erscheinen. Bei allen Versuchen, PcCo mit überschüssigem 1,4-Diisocyanobenzol in Aceton bei Raumtemperatur umzusetzen, wurde nur PcCo isoliert.

Schlussfolgerungen

Ursache für die Schwierigkeiten bei der Synthese von $[\text{PcCo}(\text{pyz})]_n$ und die erfolglosen Darstellungsversuche von $[\text{PcCo}(\text{bpy})]_n$ ist die hohe Bildungstendenz und Stabilität pentakoordinierter PcCo-Komplexe. Hexakoordinierte PcCo-Derivate vom Typ PcCoL_2 konnten nur mit speziellen axialen Ligandensystemen (z. B. py, 4-mepy, bpy, pyz, pip) unter hohem Ligandendruck erhalten werden. Diese Bedingungen sind jedoch zur Bildung polymerer Strukturen ungeeignet.

Die Verwendung des starken σ -Donorliganden dabco ermöglichte die Darstellung des Polymeren $[\text{PcCo}(\text{dabco}) \cdot 1.1 \text{ Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4]_n$, das eine vergleichsweise hohe thermische Stabilität aufweist. Die Bildungstendenz der Co–N_{dabco}-Bindung ist hoch, die Reaktion erfolgt nahezu spontan. Dieses Ergebnis stützt die durchgeführten Berechnungen¹⁴⁾. Die Umsetzung von PcCo mit naph führt analog zu bpy zu einer dimeren Verbindung. Die gegenüber pyz höhere Basizität wirkt sich nicht in erwarteter Weise (Stabilisierung der Hexakoordination) auf die Donatoreigenschaften des Moleküls aus.

Im Isonitrilkomplex $\text{PcCo}(\text{bzNC})$ wirkt das Benzylisocyanid nahezu ausschließlich als σ -Donor. Die ebenfalls aufgrund der zitierten Rechnungen vorgeschlagene Stabilisierung der Hexakoordination durch σ -Donoren mit starken π -Akzeptoreigenschaften konnte mit Benzylisonitril als Modellsystem nicht verifiziert werden.

Experimenteller Teil

Synthesen der (Phthalocyaninato)cobalt(II)-Addukte mit Pyridin, Pyridin-*d*₃, Pyrazin, substituierten Pyrazinen, 4,4'-Bipyridin, Piperidin und *n*-Butylamin: Die Bedingungen für die Darstellung aller Komplexe außer $\text{PcCo}(\text{pyz})_2$ und $[\text{PcCo}(\text{pyz})]_n$ sind in Tab. 5 zusammengefaßt. Die Umsetzungen werden im überschüssigen Liganden durchgeführt und verlaufen quantitativ: Ausbeuteverluste treten ausschließlich bei der Aufarbeitung auf und liegen bei Routineansätzen (ausgehend von 0.5–1 mmol PcCo)^{12,13)} zwischen 10 und 30%.

Der überschüssige Ligand kann durch Filtrieren, Absublimieren oder durch Auswaschen mit einem Lösungsmittel entfernt werden. Die durch Filtrieren oder Auswaschen isolierten Produkte wurden anschließend bei 10^{-2} Torr (1.3 Pa) und Raumtemp. getrocknet. Die in Tab. 2 aufgeführten thermoanalytischen Daten sind zur Überprüfung der Stöchiometrie ausreichend.

(Phthalocyaninato)bis(pyrazin)cobalt(II), $\text{PcCo}(\text{pyz})_2$: 0.33 g (0.50 mmol) $\text{PcCo}(\text{py})_2$ und 4.0 g (50 mmol) Pyrazin werden in 10 ml trockenem Chlorbenzol 7 d bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird abgesaugt und im Hochvak. getrocknet.

Tab. 5. Synthesen der PcCo-Addukte (RT = Raumtemp.)

Ligand	Reaktions- temperatur	Reakt.- Zeit	Aufarbeitung	Produkt
py	RT	3 d	Absaugen	$\text{PcCo}(\text{py})_2$
	Rückfluß	3 d	Heißfiltration	$\text{PcCo}(\text{py})$
py- <i>d</i> ₃	RT	3 d	Absaugen	$\text{PcCo}(\text{py-}d_3)_2$
	Rückfluß	3 d	Heißfiltration	$\text{PcCo}(\text{py-}d_3)$
pip	RT bis Rückfluß	1 d	Absaugen	$\text{PcCo}(\text{pip})_2$
bu	Rückfluß	3 d	Absaugen	$\text{PcCo}(\text{bu})$
pyz	80°C	3 d	Absublimieren, RT	$\text{PcCo}(\text{pyz})$
mepyz	25°C	2 d	Absaugen	$\text{PcCo}(\text{mepyz})$
me ₂ pyz	80°C	2 d	Absublimieren, 50°C	$\text{PcCo}(\text{me}_2\text{pyz})$
Clpyz	RT	7 d	Absaugen	$\text{PcCo}(\text{Clpyz})$
bpy	120°C	2 d	Absublimieren, 80°C	$\text{PcCo}(\text{bpy})_2$

(Phthalocyaninato)- μ -(pyrazin)-cobalt(II), $[\text{PcCo}(\text{pyz})]_n$: 0.57 g (1.0 mmol) PcCo und 1.00 g (12.5 mmol) Pyrazin werden in trockenem Chlorbenzol 50 d bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird abgesaugt und im Hochvak. getrocknet. Bei einer Reaktionszeit von 70 d wird $\text{PcCo}(\text{pyz})$ isoliert.

μ -(4,4'-Bipyridin)-bis[(phthalocyaninato)cobalt(II)], $\text{PcCo}(\text{bpy})\text{CoPc}$: 0.57 (1.0 mmol) PcCo und 1.0 g (6.4 mmol) 4,4'-Bipyridin werden in trockenem Chlorbenzol 10 d bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird abgesaugt, mit Ethanol gewaschen und im Hochvak. getrocknet.

Bis(1,4-diazabicyclo[2.2.2]octan)(phthalocyaninato)cobalt(II), $\text{PcCo}(\text{dabco})_2$: 0.57 g (1.0 mmol) PcCo werden in einer Lösung von 1.12 g (10 mmol) dabco in 40 ml DMSO suspendiert und 20 d bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird abgesaugt und i. Vak. getrocknet.

μ -(1,4-Diazabicyclo[2.2.2]octan)-(phthalocyaninato)cobalt(II)·*n*-Dichlorbenzol, $[\text{PcCo}(\text{dabco}) \cdot 1.1 \text{ Cl}_2\text{C}_6\text{H}_4]_n$

a) 0.57 g (1.0 mmol) PcCo werden in einer Lösung von 0.55 g (5.0 mmol) dabco in 50 ml trockenem 1,2-Dichlorbenzol suspendiert und 24 h auf 80°C erwärmt. Anschließend wird abgesaugt und i. Vak. getrocknet.

b) 0.39 g (0.50 mmol) $\text{PcCo}(\text{dabco})_2$ werden in 25 ml trockenem Dichlorbenzol suspendiert und 24 h bei Raumtemp. gerührt. Aufarbeitung wie a).

μ -(2,6-Naphthyridin)-bis(phthalocyaninato)cobalt(II), $\text{PcCo}(\text{naph})\text{CoPc}$: 0.15 g (0.26 mmol) PcCo werden in einer Lösung von 0.35 g (2.6 mmol) 2,6-Naphthyridin (durch Sublimation gereinigt) in 25 ml Chlorbenzol suspendiert und 60 d bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird abgepumpt und i. Vak. getrocknet.

(Benzylisocyanid)(phthalocyaninato)cobalt(II), $\text{PcCo}(\text{bzNC})$: 0.29 g (0.50 mmol) PcCo werden in 4.0 g (34 mmol) Benzylisocyanid suspendiert und 7 d bei Raumtemp. gerührt. Anschließend wird mit Aceton gewaschen und getrocknet.

CAS-Registry-Nummern

$\text{PcCo}(\text{py})_2$: 41677-39-8 / $\text{PcCo}(\text{py})$: 76857-35-7 / $\text{PcCo}(\text{py-}d_3)_2$: 108215-23-2 / $\text{PcCo}(\text{py-}d_3)$: 85252-70-6 / $\text{PcCo}(\text{pip})_2$: 77098-75-0 / $\text{PcCo}(\text{bu})$: 65704-08-7 / $\text{PcCo}(\text{pyz})$: 77111-28-5 / $\text{PcCo}(\text{mepyz})$: 81610-45-9 / $\text{PcCo}(\text{me}_2\text{pyz})$: 81610-46-0 / $\text{PcCo}(\text{Clpyz})$: 81736-90-5 / $\text{PcCo}(\text{bpy})_2$: 83854-38-0 / $\text{PcCo}(\text{pyz})_2$: 81610-44-8 / $\text{PcCo}(\text{dabco})_2$: 108215-24-3 / $[\text{PcCo}(\text{dabco})]_n$: 108215-26-5 / $[\text{PcCo}(\text{pyz}) \cdot 0.5 \text{ C}_6\text{H}_5\text{Cl}]_n$: 81768-67-4 / $\text{PcCo}(\text{naph})\text{CoPc}$: 108215-27-6 / $\text{PcCo}(\text{bpy})\text{CoPc}$: 81736-91-6 / PcCo: 3317-67-7 / bzNC: 10340-91-7 / dib: 935-16-0

- ¹⁾ O. Schneider, M. Hanack, *Angew. Chem.* **94** (1982) 68; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **21** (1982) 79; *Angew. Chem. Suppl.* **1982**, 41.
- ²⁾ W. Kobel, M. Hanack, *Inorg. Chem.* **25** (1986) 103.
- ³⁾ K. Fischer, *Dissertation*, Univ. Tübingen 1984.
- ^{4a)} O. Schneider, M. Hanack, *Angew. Chem.* **95** (1983) 804; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **22** (1983) 784. — ^{4b)} A. Lange, *Diplomarbeit*, Univ. Tübingen 1985.
- ^{5a)} U. Keppeler, S. Deger, A. Lange, M. Hanack, *Angew. Chem.* **99** (1987) 349; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 344. — ^{5b)} U. Keppeler, *Dissertation*, Univ. Tübingen 1985.
- ⁶⁾ O. Schneider, M. Hanack, *Chem. Ber.* **116** (1983) 2088.
- ^{7a)} M. Hanack, *Chimia* **37** (1983) 238. — ^{7b)} M. Hanack, A. Datz, R. Fay, K. Fischer, U. Keppeler, J. Koch, J. Metz, M. Metzger, O. Schneider, H.-J. Schulze in *Handbook of Conducting Polymers*, (T. Skotheim, Ed.) S. 133, Marcel Dekker, New York 1986.
- ^{8a)} J. M. Assour, W. K. Kahn, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 207. — ^{8b)} J. M. Assour, *J. Am. Chem. Soc.* **87** (1965) 4701.
- ⁹⁾ F. Cariati, D. Galizzioli, F. Morazzoni, C. Busetto, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1975**, 556.
- ¹⁰⁾ F. Cariati, F. Morazzoni, M. Zocchi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1978**, 1018.
- ¹¹⁾ F. Cariati, F. Morazzoni, C. Busetto, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 496.
- ¹²⁾ I. Ugi, H. Eckert, *Liebigs Ann. Chem.* **1972**, 278.
- ¹³⁾ E. N. Karasek, J. C. Decius, *J. Am. Chem. Soc.* **74** (1952) 4716.
- ¹⁴⁾ F. Cariati, G. Micera, M. A. Zoroddu, F. Morazzoni, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1981**, 535.
- ¹⁵⁾ A. Taurins, R. T. Li, *Can. J. Chem.* **52** (1974) 843.
- ¹⁶⁾ J. Metz, O. Schneider, M. Hanack, *Spectrochim. Acta, Part A*, **38** (1982) 1265.
- ¹⁷⁾ J. Metz, M. Hanack, *Nouv. J. Chem.* **5** (1981) 541.
- ^{18a)} F. A. Walker, *J. Am. Chem. Soc.* **92** (1970) 4235. — ^{18b)} L. D. Rollmann, S. I. Chan, *Inorg. Chem.* **10** (1971) 1978.
- ¹⁹⁾ F. K. Kneubühl, *J. Chem. Phys.* **33** (1960) 1074.
- ²⁰⁾ G. Palmer in *Methods for Determining Metal Ion Environment in Protein*, Bd. 2 (D. W. Darnall, R. G. Willkins, Ed.) Elsevier, North Holland.
- ²¹⁾ B. N. Figgis, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* **1959**, 338.
- ^{22a)} B. N. Figgis, R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.* **1954**, 12. — ^{22b)} S. F. A. Kettle, *Koordinationsverbindungen*. Verlag Chemie, Weinheim 1972.
- ²³⁾ A. Earnshaw, P. C. Hawlett, E. A. King, L. T. Karkworthy, *J. Chem. Soc.* **1968**, 241.
- ²⁴⁾ R. Havemann, W. Haberditzl, K. H. Mader, *Z. Phys. Chem.* **218** (1961) 71.
- ^{25a)} R. L. Martin, S. Mitra, *Chem. Phys. Lett.* **3** (1969) 183. — ^{25b)} A. K. Gregson, R. C. Martin, S. Mitra, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1976**, 1458.
- ²⁶⁾ K. Lonsdale, *J. Chem. Soc.* **1938**, 365.
- ²⁷⁾ W. Haberditzl (Ed.), *Magnetochemie*, Akademie-Verlag Berlin, Pergamon Press Oxford, Vieweg, Braunschweig 1968.

[65/87]