

Steuerung der Aggregation von Mangankomplexen durch unterschiedliche Basen an den Beispielen $[\text{Mn}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{py})_4]$ und $[\text{Mn}_3(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{benz})_6]$

Kay Hübner, Herbert W. Roesky*, Mathias Noltemeyer und Rakesh Bohra

Institut für Anorganische Chemie der Universität Göttingen,
Tammannstraße 4, D-3400 Göttingen

Eingegangen am 20. August 1990

Key Words: Manganese complexes / Aggregation

Influencing the Aggregation of Manganese Complexes by Different Bases: Formation of $[\text{Mn}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{py})_4]$ and $[\text{Mn}_3(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{benz})_6]$

Manganese powder reacts quantitatively with trifluoroacetic acid to yield $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2$ (**1**). The aggregation of **1** is directed by different N-containing bases. Pyridine (py) forms the mono-

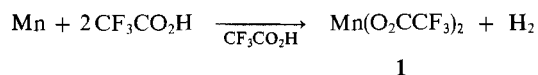
nuclear complex $[\text{Mn}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{py})_4]$ (**2**), while benzonitrile (benz) yields the trinuclear complex $[\text{Mn}_3(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{benz})_6]$ (**3**). The X-ray structures of **2** and **3** are described.

Seit vielen Jahren wird der Aufbau des Photosystem-II-Zentrums (PS II) untersucht, um den Mechanismus der Wasseroxidation zu verstehen. Mit großer Wahrscheinlichkeit sind am PS-II-System vier Manganatome beteiligt^{1–7}. In den letzten Jahren wurde eine große Zahl zwei- und mehrkerniger Mangankomplexe mit O,N-Donoratomen und verbrückenden O,N-Liganden als Modellkomplexe für das PS II synthetisiert^{1–3,8–10}. Die Synthese mehrkerniger Mangankomplexe war jedoch häufig zufälliger Art. In einer Reihe von Arbeiten, die die Darstellung ein- und mehrkerniger Komplexe beschreiben, konnten wir zeigen, daß die Koordinationszahl am Metallzentrum nicht nur durch sterisch anspruchsvolle Liganden, sondern auch durch geeignete Donatoren beeinflusst wird^{11–17}.

In diesem Zusammenhang stellte sich uns die Frage, ob sich auch die Aggregation beispielsweise von Mangankomplexen durch die Wahl der koordinierenden Base beeinflussen läßt und sich ein- und mehrkernige Komplexe isolieren lassen.

Ergebnisse und Diskussion

Als Ausgangsverbindung haben wir Mangan(II)-bis(trifluoracetat) (**1**) gewählt, das wir aus Mangan-Pulver und Trifluoressigsäure herstellen.

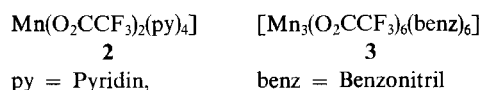


Der Vorteil dieser Synthese ist zum einen, daß sich die Komponenten quantitativ umsetzen, und zum anderen, daß keine Nebenprodukte entstehen, die schwer trennbar sind.

Kristallstruktur von **2**

In Pyridin gelöstes **1** kristallisiert als der bereits bekannte¹⁸, einkernige Mangan-Komplex $[\text{Mn}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2(\text{py})_4]$ (**2**), den wir durch Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eindeutig charakterisieren konnten (Abb. 1). In diesem Komplex liegt ein oktaedrisch koordiniertes Mangan-Atom vor. Dabei sind die beiden Trifluoracetat-Liganden axial an-

geordnet, und vier Pyridin-Moleküle besetzen die verbleibenden Koordinationsstellen. Die Trifluoracetat-Liganden sind einzähnig an das Mangan-Atom gebunden.



Die O(2)–Mn–O(2a)-Verbindungsachse ist mit 170.8(1)° leicht gewinkelt, die Mn–O-Bindungslängen liegen mit 213.5(2) pm in der zu erwartenden Größenordnung¹⁹.

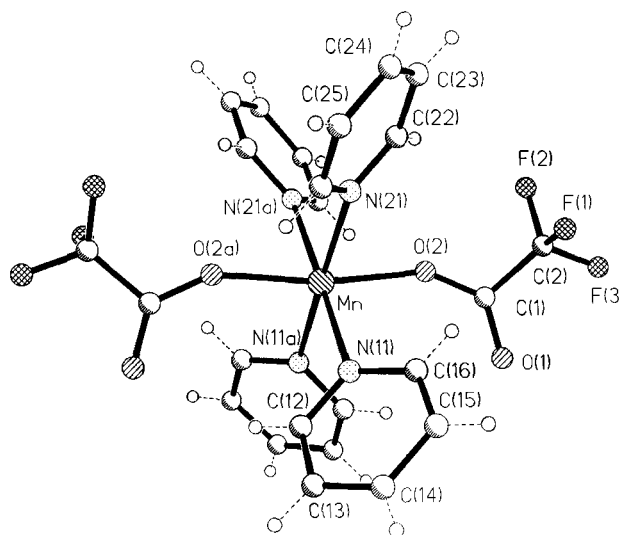


Abb. 1. Molekülstruktur von **2** im Kristall

Kristallstruktur von **3**

Wird **1** hingegen aus Benzonitril, das viel weniger basisch als Pyridin ist, umkristallisiert, so entsteht der Komplex $[\text{Mn}_3(\text{O}_2\text{CCF}_3)_6(\text{benz})_6]$ (**3**). In diesem kommt es zu einer Verbrückung der Mangan-Atome durch die Trifluoracetat-Liganden (Abb. 2). In **3** sind die drei Mangan-Atome wie in **2** oktaedrisch koordiniert. Das zentrale Mn(1)-Atom liegt

auf einem kristallographischen Inversionszentrum. Die Metall-Atome werden durch sechs zweizählige Trifluoracetat-Liganden verknüpft und die jeweils verbleibenden drei Koordinationsstellen an den endständigen Mangan-Atomen durch Benzonitril-Moleküle besetzt.

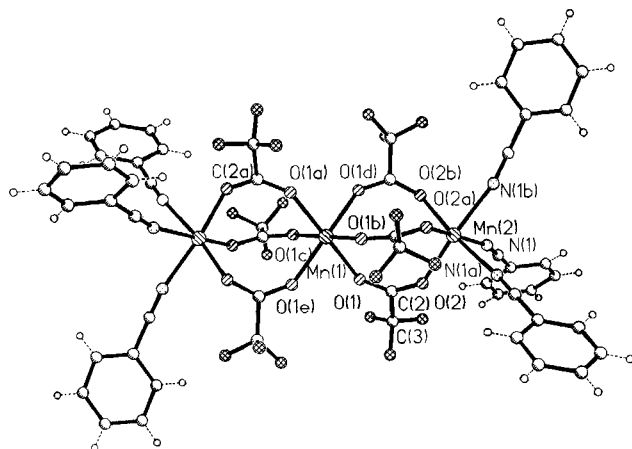


Abb. 2. Molekülstruktur von 3 im Kristall

Im Gegensatz zu den wenigen in der Literatur beschriebenen linearen dreikernigen Mangan-Komplexen, $[\text{Mn}_3(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6(\text{biphen})_2]^{19}$, $[\text{Mn}_3(\text{O}_2\text{CPh})_6(\text{bpy})_2]^{3)}$ oder dem polymeren $\text{Mn}(\text{O}_2\text{CCH}_3)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}^{20}$, das auch $[\text{Mn}_3(\text{O}_2\text{CCH}_3)_6]$ -Einheiten enthält, sind in 3 alle Trifluoracetat-Liganden völlig äquivalent. Dies drückt sich in den gleichen O—Mn—O-Winkeln aus $[93.1(1), 93.2(1)^\circ]$. Bei den oben zitierten Komplexen weist dagegen eine der drei Carboxylat-Brücken strukturelle Besonderheiten auf, wie beispielsweise einzählige Anordnung statt Zweizähligkeit^{2,12,13)}.

Die sechs Mn(1)—O-Bindungen sind mit 217.1(4) pm etwas länger als die jeweils drei Mn(2)—O-Bindungen [bzw. Mn(3)—O-Bindungen] der endständigen Mangan-Atome [210.5(3) pm], so daß die Mn(2)- bzw. Mn(3)-Oktaeder verzerrt sind.

Außerdem sind die Verbindungsachsen zu den endständig koordinierten Benzonitril-Molekülen leicht gewinkelt $[\text{Mn}(2) - \text{N}(1) - \text{C}(1) 166.7(4)^\circ]$, was vermutlich auf sterische Gründe zurückzuführen ist. Der Mn...Mn-Abstand in 3 (444.4 pm) ist größer, als er für die anderen, linearen dreikernigen Komplexe gefunden wurde^{2,19,20)}. Die Mn...Mn-Abstände im aktiven Zentrum des PS II sind durch EXAFS-Messungen von Cramer et al.¹⁰⁾ mit polarisierter Synchrotronstrahlung an orientierten Chloroplasten bestimmt worden (270 und 330 pm). Diese Aufweitung des Mn...Mn-Abstandes in 3 ist wahrscheinlich auf die Verbrückung der Mangan-Atome durch die drei äquivalenten Trifluoracetat-Liganden zurückzuführen. Ähnliche Verhältnisse findet man in dem dreifach verbrückten, zweikernigen Mn(II)-Komplex $[\text{Mn}_2(\text{O}_2\text{CCH}_3)_3\text{L}_2][\text{BPh}_4]$ (Mn...Mn 403.4 pm)²¹⁾. Sobald eine dieser drei Brücken-Liganden nur einzählige auftritt, kommt es zur Verkürzung des Mn...Mn-Abstandes^{2,19,20)}.

An den Beispielen 2 und 3 ist somit gezeigt, daß die Bildung mehrkerniger Komplexe durch Stickstoff-haltige Basen gesteuert werden kann.

Wir danken dem Bundesministerium für Forschung und Technologie und dem Fonds der Chemischen Industrie für die Förderung dieser Arbeit.

Experimenteller Teil

Sämtliche Arbeiten wurden unter N_2 und in sorgfältig getrockneten Lösungsmitteln durchgeführt. — IR: Perkin-Elmer 180 und 325. — Elementaranalysen: Analytisches Laboratorium der Universität Göttingen und Mikroanalytisches Laboratorium Beller, Göttingen. — MS: Finnigan MAT 8230.

Mangan-bis(trifluoracetat) (1): In einem 100-ml-Zweihalskolben mit Rückflußkühler werden 10.0 g (0.18 mol) Mangan-Pulver mit 50 ml Trifluoressigsäure versetzt, wobei mindestens 28 ml (0.36 mol) zugegeben werden müssen und der Überschuß als Lösungsmittel fungiert. Nach Zugabe der Trifluoressigsäure tritt nach wenigen min eine sehr lebhaft Reaktion mit Gasentwicklung ein, bei der sich die Trifluoressigsäure bis zum Sieden erhitzt. Außerdem wird ein dichter, weißer Niederschlag gebildet. Man läßt noch 3–4 h bei Raumtemp. rühren, bis sich das Mangan-Pulver quantitativ umgesetzt hat, filtriert den entstandenen Niederschlag ab und trocknet ihn i. Vak. Ausb. 50.7 g (100%), Schmp. 63°C . — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1686 \text{ cm}^{-1}$ sst, 1204 st, 1147 st, 1033 st, 799 st, 724 st.

$\text{C}_4\text{F}_6\text{MnO}_4$ (281.0) Ber. C 17.1 F 40.6 Gef. C 17.2 F 40.4

Addukt 2 von Pyridin an 1: Aus einer Pyridin-Lösung von 1 kristallisieren bei Raumtemp. farblose Kristalle von 2. Schmp. 190°C . — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 1688 \text{ cm}^{-1}$ sst, 1600 st, 1446 sst, 1377

Tab. 1. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und $U(\text{eq})$ -Werte ($\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$) von 2 [$U(\text{eq})$ berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors]

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Mn	7500	2500	616(1)	42(1)
O(1)	6152(2)	-425(3)	1518(2)	102(1)
O(2)	6604(1)	911(2)	513(1)	61(1)
C(1)	6273(2)	-155(3)	820(2)	53(1)
C(2)	6006(3)	-1278(4)	229(2)	75(1)
F(1)	6602(3)	-2143(4)	58(2)	165(2)
F(2)	5774(2)	-778(3)	-454(2)	141(2)
F(3)	5488(2)	-2157(4)	487(2)	162(2)
N(11)	8192(1)	1264(3)	1558(1)	51(1)
C(12)	8608(2)	1945(4)	2121(2)	63(1)
C(13)	9076(2)	1243(4)	2655(2)	73(1)
C(14)	9132(2)	-226(4)	2628(2)	72(1)
C(15)	8712(2)	-952(4)	2060(2)	67(1)
C(16)	8249(2)	-187(3)	1542(2)	56(1)
N(21)	8140(1)	1228(3)	-362(1)	47(1)
C(22)	7754(2)	550(4)	-950(2)	58(1)
C(23)	8119(2)	-203(4)	-1542(2)	67(1)
C(24)	8914(2)	-310(4)	-1539(2)	65(1)
C(25)	9315(2)	367(4)	-941(2)	60(1)
C(26)	8914(2)	1125(3)	-373(2)	53(1)

Tab. 2. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel $^\circ$ von 2

Mn—O(2)	213.5 (2)	Mn—N(11)	228.1 (2)
Mn—N(21)	229.5 (2)	Mn—O(2A)	213.5 (2)
Mn—N(11A)	228.1 (2)	Mn—N(21A)	229.5 (2)
O(2)—Mn—N(11)	94.9(1)	O(2)—Mn—N(21)	86.2(1)
N(11)—Mn—N(21)	89.2(1)	O(2)—Mn—O(2A)	170.8(1)
N(11)—Mn—O(2A)	91.5(1)	N(21)—Mn—O(2A)	87.2(1)
O(2)—Mn—N(11A)	91.5(1)	N(11)—Mn—N(11A)	92.6(1)
N(21)—Mn—N(11A)	177.2(1)	O(2A)—Mn—N(11A)	94.9(1)
O(2)—Mn—N(21A)	87.2(1)	N(11)—Mn—N(21A)	177.2(1)
N(21)—Mn—N(21A)	89.1(1)	O(2A)—Mn—N(21A)	86.2(1)
N(11A)—Mn—N(21A)	89.2(1)		

Tab. 3. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und $U(\text{eq})$ -Werte [$\text{pm}^2 \cdot 10^{-1}$] von **3** [$U(\text{eq})$ berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors]

	x	y	z	$U(\text{eq})$
Mn(1)	6667	3333	3333	49(1)
Mn(2)	6667	3333	314(1)	42(1)
O(1)	7583(2)	3234(2)	2530(2)	81(2)
C(2)	7851(2)	3261(2)	1767(3)	50(1)
O(2)	7689(2)	3455(2)	1037(2)	66(1)
N(1)	6855(2)	2456(2)	-610(2)	57(1)
C(1)	7064(3)	2049(3)	-949(3)	51(2)
C(11)	7336(2)	1529(2)	-1364(3)	50(1)
C(12)	7684(3)	1188(3)	-808(3)	71(2)
C(13)	7940(3)	682(3)	-1188(3)	78(2)
C(14)	7859(3)	526(3)	-2103(3)	76(2)
C(15)	7516(3)	864(3)	-2638(3)	79(2)
C(16)	7248(3)	1368(3)	-2283(3)	67(2)
C(3)	8518(3)	3016(3)	1723(3)	87(2)
F(1)	8423(7)	2433(5)	2256(5)	161(2)
F(2)	9255(3)	3623(5)	1807(13)	207(2)
F(3)	8485(6)	2664(5)	962(4)	120(2)
F(4)	8968(10)	3277(14)	1007(8)	287(3)
F(5)	9025(4)	3361(5)	2384(5)	133(2)
F(6)	8186(7)	2264(3)	1985(8)	175(2)

Tab. 4. Ausgewählte Bindungslängen [pm] und -winkel [$^\circ$] von **3**

Mn(1)-O(1)	217.1 (4)	Mn(1)-O(1A)	217.2 (4)
Mn(1)-O(1B)	217.1 (4)	Mn(1)-O(1C)	217.1 (4)
Mn(1)-O(1D)	217.1 (4)	Mn(1)-O(1E)	217.1 (4)
Mn(2)-O(2)	210.5 (3)	Mn(2)-N(1)	229.5 (4)
Mn(2)-O(2A)	210.4 (4)	Mn(2)-O(2B)	210.5 (3)
Mn(2)-N(1A)	229.5 (3)	Mn(2)-N(1B)	229.5 (3)
O(1)-Mn(1)-O(1A)	180.0(1)	O(1)-Mn(1)-O(1B)	93.2(1)
O(1A)-Mn(1)-O(1B)	86.8(1)	O(1)-Mn(1)-O(1C)	86.9(1)
O(1A)-Mn(1)-O(1C)	93.1(1)	O(1B)-Mn(1)-O(1C)	180.0(1)
O(1)-Mn(1)-O(1D)	93.2(1)	O(1A)-Mn(1)-O(1D)	86.8(1)
O(1B)-Mn(1)-O(1D)	93.1(1)	O(1C)-Mn(1)-O(1D)	86.9(1)
O(1)-Mn(1)-O(1E)	86.9(1)	O(1A)-Mn(1)-O(1E)	93.1(1)
O(1B)-Mn(1)-O(1E)	86.8(1)	O(1C)-Mn(1)-O(1E)	93.2(1)
O(1D)-Mn(1)-O(1E)	180.0(1)	O(2)-Mn(2)-N(1)	85.3(1)
O(2)-Mn(2)-O(2A)	96.7(1)	N(1)-Mn(2)-O(2A)	173.4(1)
O(2)-Mn(2)-O(2B)	96.7(1)	N(1)-Mn(2)-O(2B)	89.3(1)
O(2A)-Mn(2)-O(2B)	96.7(1)	O(2)-Mn(2)-N(1A)	89.3(1)
N(1)-Mn(2)-N(1A)	88.4(1)	O(2A)-Mn(2)-N(1A)	85.3(1)
O(2B)-Mn(2)-N(1A)	173.4(1)	O(2)-Mn(2)-N(1B)	173.4(1)
N(1)-Mn(2)-N(1B)	88.4(1)	O(2A)-Mn(2)-N(1B)	89.3(1)
O(2B)-Mn(2)-N(1B)	85.3(1)	N(1A)-Mn(2)-N(1B)	88.5(1)
Mn(1)-O(1)-C(2)	145.6(4)	O(1)-C(2)-O(2)	131.5(5)
O(1)-C(2)-C(3)	114.0(4)	O(2)-C(2)-C(3)	114.5(4)
Mn(2)-O(2)-C(2)	139.7(3)	Mn(2)-N(1)-C(1)	166.7(4)

st, 1188 sst, 1119 sst, 1099 st, 1008 st, 832 st, 795 st, 762 st, 705 st, 625 st, 416 st. — MS (E.I.): $m/z = 518$ [$\text{M} - \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$].

$\text{C}_{24}\text{H}_{20}\text{F}_6\text{MnN}_4\text{O}_4$ (597.4) Ber. C 48.2 H 3.4 F 19.1 N 9.4
Gef. C 47.9 H 3.3 F 18.9 N 9.2

Addukt 3 von Benzonitril an Trimangan-hexakis(trifluoracetat): Aus einer Benzonitril-Lösung von **1** kristallisieren bei Raumtemp. farblose Kristalle von **3**. Schmp. 153°C . — IR (Nujol): $\tilde{\nu} = 2251 \text{ cm}^{-1}$ sst, 2245 st, 1700 sst, 1203 sst, 1144 sst, 933 st, 836 st, 797 st, 717 st, 684 st, 556 st.

$\text{C}_{54}\text{H}_{30}\text{F}_{18}\text{Mn}_3\text{N}_6\text{O}_{12}$ (1461.7)

Ber. C 44.2 H 2.1 F 23.4 Mn 11.3 N 5.7

Gef. C 43.9 H 2.1 F 23.0 Mn 11.4 N 5.7

Röntgenstrukturanalysen von 2 und 3: Zur Datensammlung wurde ein Stoe-Siemens-Vierkreisdiffraktometer mit Graphit-monochromatisierter Mo-K_α -Strahlung ($\lambda = 71.069 \text{ pm}$) benutzt. Semiempirische Absorptionskorrekturen wurden durchgeführt. Alle Nichtwasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoff-Atome wurden geometrisch positioniert [C-H -Abstand 96 pm ,

$U(\text{H}) = 800 \text{ pm}^2$] und mit Hilfe eines Reitermodells verfeinert. Atomkoordinaten, ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in den Tabellen 1–4 aufgeführt.

Addukt 2: Kristallsystem orthorhombisch; Raumgruppe $Pccn$; $Z = 4$; $a = 1715.7(2)$, $b = 925.5(1)$, $c = 1672.4(2) \text{ pm}$; $V = 2.6554 \text{ nm}^3$; $\mu(\text{Mo-K}_\alpha) = 0.55 \text{ mm}^{-1}$; $\rho = 1.494 \text{ Mg m}^{-3}$, Kristallgröße $0.5 \times 0.5 \times 0.7 \text{ mm}$, 4184 Reflexe gemessen, davon 1490 mit $F > 3\sigma(F)$ für alle Berechnungen verwendet, $R = 0.039$, $R_w = 0.053$ [wobei $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0004 F^2$], Reflex: Parameter-Verhältnis 8.4, maximale und minimale Restelektronendichte 0.36 bzw. $-0.28 \times 10^6 \text{ e pm}^{-3}$.

Addukt 3: Kristallsystem rhomboedrisch auf hexagonalen Achsen; Raumgruppe $R\bar{3}$, $Z = 3$; $a = 1876.9(1)$, $c = 1471.8(1) \text{ pm}$; $V = 4.4902 \text{ nm}^3$; $\mu(\text{Mo-K}_\alpha) = 0.714 \text{ mm}^{-1}$; $\rho = 1.622 \text{ Mg m}^{-3}$, Kristallgröße $0.3 \times 0.3 \times 0.7 \text{ mm}$, 9274 Reflexe gemessen, davon 1097 mit $F > 3\sigma(F)$ für alle Berechnungen verwendet, $R = 0.043$, $R_w = 0.057$ [wobei $w^{-1} = \sigma^2(F) + 0.0004 F^2$], Reflex: Parameter-Verhältnis 6.4, maximale und minimale Restelektronendichte 0.52 bzw. $-0.35 \times 10^6 \text{ e pm}^{-3}$.

Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-7514 Eggenstein-Leopoldshafen 2, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-54791, der Autorennamen und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.

CAS-Registry-Nummern

1: 21972-78-1 / **2:** 131101-35-4 / **3:** 131043-63-5 / Mn: 7439-96-5 / $\text{F}_3\text{CCO}_2\text{H}$: 76-05-1

- ¹ K. Wieghardt, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1179; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1153.
- ² G. C. Christou, *Acc. Chem. Res.* **22** (1989) 328.
- ³ G. Renger, *Angew. Chem.* **99** (1987) 660; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **26** (1987) 643.
- ⁴ G. I. Babcock in *New Comprehensive Biochemistry: Photosynthesis* (J. Ames, Ed.), S. 125, Elsevier, Amsterdam 1987.
- ⁵ V. L. Pecoraro, *Photochem. Photobiol.* **48** (1988) 249.
- ⁶ M. Kusunoki in *The Oxygen Evolving System of Photosynthesis* (Y. Inoue, A. R. Crofts, R. Govindjee, N. Murata, G. Renger, K. Satoh, Eds.), S. 165, Academic Press, Tokyo 1983.
- ⁷ G. Renger in *Photosynthetic Oxygen Evolution* (H. Metzner, Ed.), S. 229, Academic Press, London 1978.
- ⁸ R. D. Cannon, R. P. White, *Prog. Inorg. Chem.* **36** (1988) 195.
- ⁹ R. Cammack, A. Chapman, W. P. Lu, A. Karagouni, D. P. Kelly, *FEBS Lett.* **253** (1989) 239.
- ¹⁰ G. N. George, R. C. Prince, S. P. Cramer, *Science* **243** (1989) 789.
- ¹¹ H. W. Roesky, K. V. Katti, U. Seseke, U. Scholz, R. Herbst, E. Egert, G. M. Sheldrick, *Z. Naturforsch., Teil B*, **41** (1986) 1509.
- ¹² H. W. Roesky, T. Tojo, M. Ilmann, D. Westhoff, *Z. Naturforsch., Teil B*, **42** (1987) 877.
- ¹³ H. W. Roesky, M. Zimmer, M. Noltemeyer, G. M. Sheldrick, *Chem. Ber.* **121** (1988) 1377.
- ¹⁴ H. W. Roesky, M. Zimmer, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, *Z. Naturforsch., Teil B*, **43** (1988) 1490.
- ¹⁵ M. Scholz, H. W. Roesky, D. Stalke, K. Keller, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **366** (1989) 73.
- ¹⁶ H. W. Roesky, M. Scholz, M. Noltemeyer, K. Keller, F. T. Edelmann, *Inorg. Chem.* **28** (1989) 3829.
- ¹⁷ M. Scholz, M. Noltemeyer, H. W. Roesky, *Angew. Chem.* **101** (1989) 1419; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **28** (1989) 1383.
- ¹⁸ S. Amasa, D. H. Brown, D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc. A* **19** (1969) 2892.
- ¹⁹ R. L. Rardin, A. Bino, P. Poganiuch, W. B. Tolman, S. Liu, S. J. Lippard, *Angew. Chem.* **102** (1990) 842; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **30** (1990) 812.
- ²⁰ E. F. Bertraut, D. T. Qui, P. Bulet, W. Thomas, J. M. Moreau, *Acta Crystallogr., Sect. B*, **30** (1974) 2234.
- ²¹ K. Wieghardt, U. Bossek, B. Nuber, J. Weiss, J. Bonvoisin, M. Corbella, S. E. Vitols, J.-J. Girerd, *J. Am. Chem. Soc.* **110** (1988) 7398.

[280/90]