

Zweikernige Tripod-Cobalt-Komplexe mit verbrückenden 1,4,5,8-Tetraoxonaphthalin und 1,4,9,10-Tetraoxoanthracen-Liganden: Strukturen, spektroskopische, magnetische und elektrochemische Eigenschaften[☆]

Katja Heinze, Susanne Mann, Gottfried Huttner*, and Laszlo Zsolnai

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg,
Im Neuenheimer Feld 270, D-69120 Heidelberg, Germany

Received April 17, 1996

Key Words: Tripod ligands / Dinuclear cobalt complexes / Dihydroxynaphthoquinones / Dihydroxyanthraquinones / Magnetism

Dinuclear Tripod Cobalt Complexes with Bridging 1,4,5,8-Tetraoxonaphthalene and 1,4,9,10-Tetraoxoanthracene Ligands: Structures, Spectroscopic, Magnetic, and Electrochemical Properties[☆]

The syntheses, structures, optical, magnetic, and redox properties of dinuclear *tripod*cobalt(II) complexes [*tripod* = CH₃C(CH₂PPh₂)₃] with bridging 1,4,5,8-tetraoxonaphthalene 1²⁻ and 1,4,9,10-tetraoxoanthracene 2²⁻ are described. UV/Vis/NIR spectroscopy indicates interaction between the ligand and the metal orbitals. The magnetic interactions invol-

ving the two cobalt(II) centers and the bridging ligand are characterized by EPR spectroscopy and magnetic measurements and are analyzed in terms of qualitative Molecular Orbital calculations. The redox chemistry of these complexes is investigated by cyclic voltammetry and interpreted as metal-based oxidations and ligand-based reductions.

Die Untersuchung zweikerniger Metallkomplexe hat besondere Bedeutung für das Verständnis der Wechselwirkung von Metallzentren über längere Distanzen^[1]. Diese Wechselwirkung über Brückenliganden beeinflusst die magnetischen Eigenschaften der Komplexe im Vergleich zu entsprechenden einkernigen Komplexen und bewirkt eine reichhaltigere Redoxchemie der Zweikernverbindungen. Insbesondere Komplexe mit redoxaktiven Metallen sind Gegenstand intensiver Untersuchungen^[2]. Die Verwendung „nicht-unschuldiger“ Liganden, d.h. Liganden, die selbst eine ausgeprägte Redoxchemie aufweisen^[3], führt zu Verbindungen, deren elektronische Struktur nicht a priori vorhergesagt werden kann. Solche Liganden ermöglichen Elektronenübergänge in intramolekularen Redoxreaktionen, sowie elektrochemische und magnetische Austauschwechselwirkungen innerhalb der Komplexe (Ligand-vermittelte Metall-Metall-Wechselwirkungen). Die bisherigen Untersuchungen solcher Redox Eigenschaften zweikerniger Komplexe konzentrierten sich hauptsächlich auf zweikernige Tetraammin-Ruthenium-Komplexe vom Typ des klassischen Creutz-Taube-Ions^[1a,4]; die magnetischen Wechselwirkungen in zweikernigen Komplexen wurden meist an Kupfer(II)-Systemen studiert^[1e,5]. Über die Wechselwirkungen in zweikernigen Cobalt(II)-Verbindungen ist bisher noch wenig bekannt.

Wir beschreiben hier die Synthesen, Strukturen und Eigenschaften der zweikernigen Cobaltkomplexe 3²⁺ (BF₄⁻)₂ und 4²⁺ (BF₄⁻)₂ (Abb. 2) mit dem tripodalen Phosphan *tripod* [CH₃C(CH₂PPh₂)₃] als terminalen Liganden und den bis-bidentaten, dianionischen 1,4,5,8-Tetraoxonaphthalin- und 1,4,9,10-Tetraoxoanthracen-Brückenliganden, 1²⁻ und 2²⁻ (Abb. 1). Als Vergleichs- und Modellschubstanz dient der

bereits von L. Sacconi^[5] dargestellte einkernige low-spin Komplex *tripod*Co^{II}(acac)⁺(BPh₄⁻), 5⁺ (BPh₄⁻) (acac = Acetylacetonat) (Abb. 2). Die magnetischen, optischen und elektrochemischen Eigenschaften der untersuchten Verbindungen werden im Rahmen einer qualitativen Molekülorbitalbetrachtungsweise rationalisiert.

Die Verwendung von *tripod* als terminalen Liganden hat für die Untersuchung der elektronischen und magnetischen Eigenschaften von Cobaltkomplexen folgende Vorteile: Die Phosphan-Donoren spalten die d-Atomorbitale des Cobalts so stark auf, daß die mit Koliganden entstehenden Komplexe meist nur fünffach koordiniert sind und nur 17 (d⁷-Co^{II}^[6]) bzw. 16 Valenzelektronen (d⁶-Co^{III}^[7]) aufweisen, während fünffach-koordinierte 18 Valenzelektronen-Komplexe (d⁸-Co^{II}^[8]) bisher kaum bekannt sind. Die d⁷-Co^{II}-Komplexe liegen in der Regel in der low-spin-Konfiguration mit einem ungepaarten Elektron vor^[6]. Zudem unterdrückt die durch den starren, tripodalen Liganden aufgezwungene niedrige Symmetrie das Auftreten allzugroßer Bahnmomente^[9] in den paramagnetischen Komplexen.

Abb. 1. Liganden 1²⁻ und 2²⁻

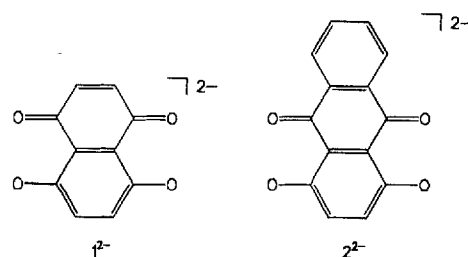
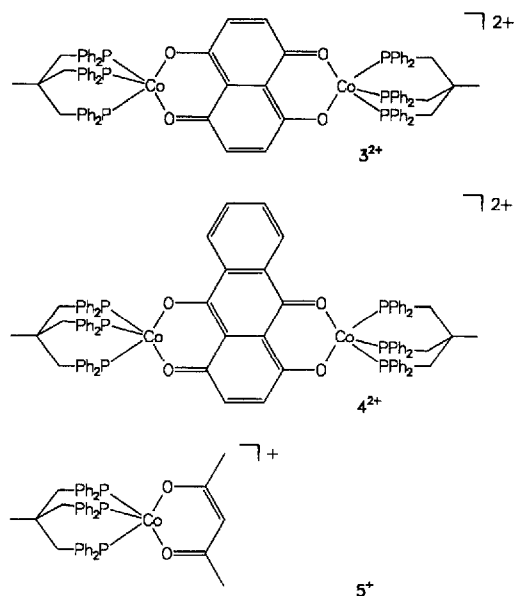


Abb. 2. Komplexe 3^{2+} , 4^{2+} und 5^{+} 

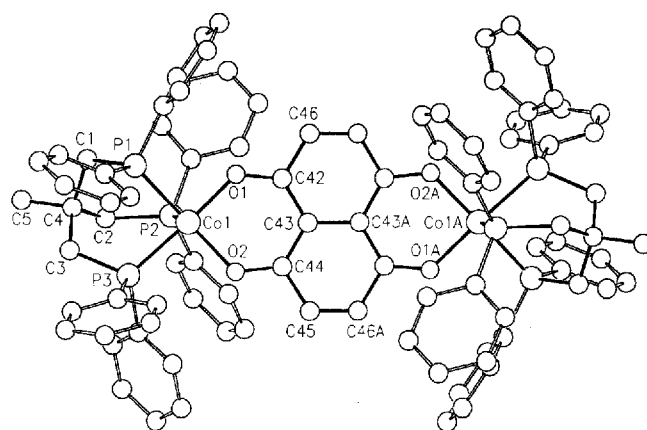
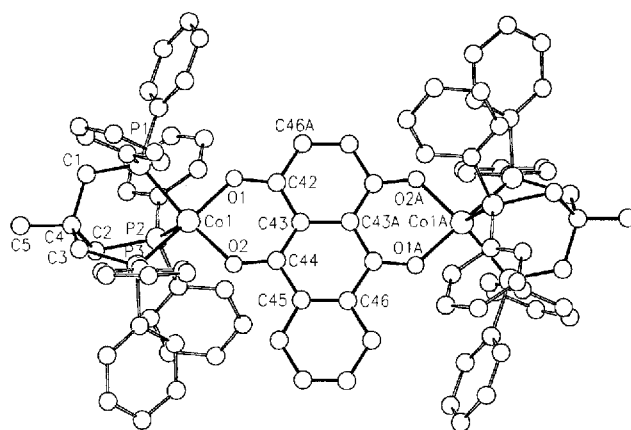
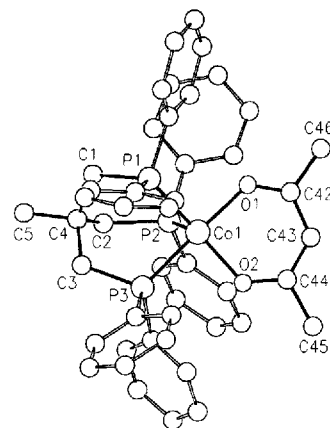
Die Komplexe 3^{2+} (BF_4^-)₂ und 4^{2+} (BF_4^-)₂ sind unseres Wissens^[10,11] die ersten strukturell charakterisierten und ausführlich untersuchten zweikernigen Cobalt(II)-Komplexe mit diesem Typ von Brückenliganden. Bisher existieren nur thermogravimetrische und IR-spektroskopische Untersuchungen polymerer Cobaltkomplexe mit diesem Ligandtyp^[12], sowie Untersuchungen zweikerniger Metallkomplexe von 1^{2-} mit Kupfer(II), Nickel(II)^[13], Ruthenium(II)^[14] und UV/Vis-spektroskopische und elektrochemische Untersuchungen eines Komplexes von 2^{2-} mit Cobalt(III)^[15].

Synthese und Eigenschaften von 3^{2+} (BF_4^-)₂ und 4^{2+} (BF_4^-)₂

Bei der Umsetzung äquimolarer Mengen von $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ mit *tripod* und einem halben Äquivalent des Liganden $\text{H}_2\text{1}$ bzw. $\text{H}_2\text{2}$ erhält man die schwarz-grünen Verbindungen 3^{2+} (BF_4^-)₂ bzw. 4^{2+} (BF_4^-)₂. Die Bildung von 3^{2+} und 4^{2+} wird jeweils durch das Auftreten der Molpeaks von 3^{1+} und 4^{1+} mit korrekter Isotopenverteilung im FAB-Massenspektrum belegt. Außerdem findet man, wie für Dikationen erwartet, ein Signal für 3^{2+} bzw. 4^{2+} bei der halben Massenzahl, sowie vollständig interpretierbare Zerfallsmuster (siehe Exp. Teil). Das IR-Spektrum (CsI-Pressling, CH_2Cl_2 -Lösung) zeigt keine Absorption im Carbonylbereich ($\tilde{\nu}_{\text{C=O}}$, freier Ligand (CH_2Cl_2) = 1627 cm^{-1}), was beweist, daß der Ligand mit jeweils beiden Sauerstoffdonoratomen an die Cobaltzentren koordiniert ist.

Von beiden Verbindungen konnten Röntgenstrukturanalysen^[16] durchgeführt werden (Abb. 3 und 4, Tab. 5). Die Komplexe kristallisieren in den monoklinen, zentrosymmetrischen Raumgruppen $P2_1/n$ [3^{2+} (BF_4^-)₂] bzw. $P2_1/c$ [4^{2+} (BF_4^-)₂] mit 4 bzw. 3.5 Solvatmolekülen (CH_2Cl_2). Beide Verbindungen besitzen kristallographische Inversionssymmetrie, die bei 4^{2+} mit einer Fehlordnung des dritten Sechsrings des Anthracen-Liganden einhergeht, da 4^{2+}

selbst keine C_i -Symmetrie besitzt. Die restlichen strukturellen Parameter (Tab. 1) sind bei beiden Verbindungen so ähnlich, daß sie nur am Beispiel von 3^{2+} diskutiert werden. Zum Vergleich der Strukturdaten wurde die Röntgenstrukturanalyse des einkernigen Komplexes 5^{+} (BPh_4^-) durchgeführt (Abb. 5).

Abb. 3. Molekülstruktur von 3^{2+} im Kristall^[16]Abb. 4. Molekülstruktur von 4^{2+} im Kristall^[16]Abb. 5. Molekülstruktur von 5^{+} im Kristall^[16]

Das Koordinationspolyeder um das Cobaltion entspricht in allen drei Verbindungen einer verzerrten quadratischen Pyramide mit dem Phosphoratom P2 im Apex. Die apicale

P2–Co-Bindung ist außerdem gegenüber den basalen P–Co-Bindungslängen um über 10 pm verlängert. Die Co–O-Abstände betragen in allen drei Verbindungen durchschnittlich 191 pm; man kann daher für 3^{2+} und 4^{2+} dieselbe Elektronenverteilung wie in 5^{+} annehmen. Die C–O-Bindungslängen von durchschnittlich 128 pm liegen zwischen einer C–O-Doppel- und einer C–O-Einfachbindung (121 pm bzw. 139 pm), wie sie z.B. im 5,8-Diacetoxy-1,4-naphthochinon^[17] gefunden werden. Der Chelatsechsring ist an der O–O-Achse gewinkelt (3^{2+} : 8.1° , 4^{2+} : 2.1° , 5^{+} : 12.7°) und zeigt nahezu ausgeglichene Bindungslängen. Dagegen ist das Kohlenstoffgerüst des Brückenliganden planar und zeigt erwartungsgemäß kaum Abweichungen von den für sp^2 -hybridisierte Kohlenstoffatome zu erwartenden 120° -Winkeln.

Innerhalb der zwei annelierten, die Metalle verbrückenden Kohlenstoffsechsringe findet man drei verschieden große C–C-Bindungslängen: die mittlere C–C-Bindung (C43–C43A), die die beiden Molekülhälften verknüpft, ist mit 146 pm die längste, während die beiden äußeren (C45–C46A) mit 135 pm in 3^{2+} bzw. 138 pm in 4^{2+} die kürzesten sind. Die am Chelatsechsring beteiligten C–C-Bindungen (C42–C43, C43–C44) liegen mit durchschnittlich 142 pm dazwischen. Diese „Quasialternanz“ der Bindungslängen läßt eine Grenzstruktur mit *p*-chinoidem Charakter, die eine C–C-Doppelbindung für C43–C43A impliziert, nicht zu. Eine mögliche Grenzform mit kreuzkonjugierten Doppelbindungen, die mit den Strukturdaten vereinbar ist, ist in Abbildung 2 dargestellt. Der intramolekulare Metall–Metall-Abstand in den zweikernigen Komplexen beträgt 811 pm, der kürzeste intermolekulare 1094 pm bei 3^{2+} und 1196 pm bei 4^{2+} . Dies belegt die elektronische und magnetische Isolierung der Molekülkationen im Kristallgitter.

Tab. 1. Bindungslängen^{a)} und -winkel^{a)} von $3^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$, $4^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$ und $5^{+}(\text{BPh}_4^-)$

Bindungs- längen [pm]	3^{2+}	4^{2+}	5^{+}	Bindungs- winkel $^{\circ}$	3^{2+}	4^{2+}	5^{+}
Co1–O1	189.7(4)	189.2(6)	192.2(2)	O1–Co1–O2	90.4(1)	89.5(3)	91.47(9)
Co1–O2	192.1(4)	190.7(6)	191.6(2)	C42–O1–Co1	129.6(4)	130.1(6)	126.6(2)
Co1–P1	223.5(2)	220.9(3)	221.2(1)	C44–O2–Co1	127.9(4)	130.1(7)	126.3(2)
Co1–P2	234.7(2)	232.2(3)	234.5(1)	O1–C42–C43	125.5(5)	125.1(9)	124.8(3)
Co1–P3	221.5(2)	221.5(3)	221.3(1)	O2–C44–C43	125.9(5)	125.1(1)	125.1(3)
O1–C42	128.1(6)	127.1(1)	126.5(3)	C42–C43–C44	120.9(5)	120.1(8)	123.4(3)
O2–C44	129.8(6)	128.1(1)	128.3(4)	C43–C44–C45	118.6(5)	119.3(8)	120.3(3)
C42–C43	142.0(7)	143.1(1)	139.7(5)	C44–C45–C46A	119.4(4)	121(1)	-
C43–C44	141.1(7)	139(1)	138.2(5)	C42–C43–C43A	119.5(6)	119(1)	-
C44–C45	145.3(7)	146(1)	150.5(5)	C44–C43–C43A	120.5(6)	121(1)	-
C42–C46	145.3(7)	145(1)	150.6(4)	P1–Co1–P2	93.91(6)	90.9(1)	93.84(3)
C45–C46A	135.4(8)	138(1)	-	P1–Co1–P3	87.35(6)	88.0(1)	88.62(3)
C43–C43A	146(1)	146(2)	-	P2–Co1–P3	88.30(6)	89.4(1)	88.89(3)
				P1–Co1–O1	87.2(1)	89.5(2)	90.31(6)
				P1–Co1–O2	159.8(1)	158.9(2)	154.53(7)
				P2–Co1–O1	100.0(1)	103.0(2)	97.55(6)
				P2–Co1–O2	106.3(1)	109.9(2)	111.08(7)
				P3–Co1–O1	170.4(1)	167.4(2)	173.52(6)
				P3–Co1–O2	92.0(1)	88.4(2)	86.77(7)
Co1–Co1A	811	811	-				

^{a)} Standardabweichung in Einheiten der letzten jeweils angegebenen Dezimalen in Klammern.

Die magnetischen und ESR-spektroskopischen Eigenschaften von $3^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$, $4^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$ und $5^{+}(\text{BPh}_4^-)$ sind in Tabelle 2 zusammengefaßt. Das magnetische Moment von $5^{+}(\text{BPh}_4^-)$ ($2.04 \mu_B$ ^[5]) belegt dessen Formulierung als low-spin Cobalt(II)-Komplex (zusätzliche Bahnmomentanteile bewirken Abweichungen vom spin-only Wert $1.73 \mu_B$). Aus

dem ESR-Spektrum läßt sich aufgrund des *g*-Wertes und der beobachteten Kopplung zum Cobaltkern ableiten, daß das ungepaarte Elektron weitgehend am Cobalt lokalisiert ist. Der spin-only Wert, den man für zwei nicht-koppelnde low-spin Cobalt(II)-Zentren ($S = 1/2$) erwartet, beträgt $2.45 \mu_B$. Unter Einrechnung der Tatsache, daß der einkernige Komplex $5^{+}(\text{BPh}_4^-)$ ein magnetisches Moment aufweist, das über dem spin-only Wert liegt, lassen sich für die zweikernigen Komplexe μ_{eff} -Werte von $2.89 \mu_B$ erwarten. Die für 3^{2+} und 4^{2+} gefundenen magnetischen Momente (Tab. 2) lassen damit auf eine kleine antiferromagnetische Kopplung zwischen den $S = 1/2$ -Zentren schließen^[1e,1f]. Eine Messung der magnetischen Suszeptibilität von $4^{2+}(\text{BF}_4^-)_2$ im Festkörper zwischen 5–290 K^[27] zeigt den für eine antiferromagnetische Kopplung charakteristischen Verlauf mit einem Maximum der Suszeptibilitätskurve im Bereich von 40 K. Die Kurve läßt sich mit einem Heisenberg-Ansatz reproduzieren und führt zu einem Wert der Kopplungskonstanten $J \approx -29 \text{ cm}^{-1}$ ^[1e,1f].

Die ESR-Spektren sind mit diesen Befunden in Einklang. In Lösung beobachtet man ein breites Signal um $g = 2.11$, in dem die Hyperfeinstruktur nicht aufgelöst ist. Im Festkörper (mikrokristallines Gemenge in CH_2Cl_2) beobachtet man Spektren, aus denen sich die in Tab. 2 angegebenen Daten gewinnen lassen. Die Hyperfeinkopplung ist nur in den Randbereichen des Spektrums aufgelöst. Bei etwa halbem Feld beobachtet man breite, nicht strukturierte Signale, deren Ursache nicht eindeutig festzulegen ist: die magnetischen Messungen legen allerdings nahe, sie trotz ihrer vergleichsweise hohen Intensität als Halbfeldsignale zu interpretieren^[13]. Sie entsprächen dann dem $\Delta M_S = 2$ -Übergang innerhalb des Triplettzustandes und belegen die aus den magnetischen Messungen gewonnene Erkenntnis der elektronischen Kopplung zwischen den Cobaltzentren über den Brückenliganden hinweg zusätzlich.

Tab. 2. Magnetische und ESR-spektroskopische Daten der Komplexe

Komplex	μ_{eff} / μ_B	<i>g</i> -Faktor (A_{Co}) ^{c)}	B_{Halbfeld} ^{d)}
3^{2+}	2.88 ^{a)}	2.20 (68, 57)	5.3 (5)
4^{2+}	2.60 ^{a)}	2.21 (52, 46)	4.4 (10)
5^{+}	2.04 ^{b)}	2.20 (61, 53)	-

^{a)} Evans-Methode CD_2Cl_2 , 293 K. – ^{b)} Faraday-Methode, 293 K^[5]. – ^{c)} CH_2Cl_2 , 100 K, gemittelter *g*-Faktor, A_{Co} in Gauss. –

^{d)} CH_2Cl_2 , 100 K, Intensität relativ zum Hauptsignal in %.

Die elektronischen Spektren von 3^{2+} und 4^{2+} enthalten mehrere intensive Übergänge im UV-, sichtbaren und NIR-Bereich (Tab. 3). Der längstwellige Übergang bei etwa 950 nm wird ebenso im Spektrum von 5^{+} gefunden. Dieser kann damit – auch aufgrund seiner relativ geringen Intensität ($\epsilon \approx 1300 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) – einem metallzentrierten Ligan-feld-Übergang zugeordnet werden. Zur weiteren Analyse der elektronischen Spektren ist es hilfreich, die Spektren der freien Liganden in ihrer protonierten und deprotonierten Form zu betrachten (Tab. 3). Für die protonierten Liganden findet man im UV zwei Banden bei etwa 270 nm und 330 nm, die als $\pi \rightarrow \pi^*$ und $n \rightarrow \pi^*$ Übergänge interpretiert wurden^[15]. Im sichtbaren Bereich zeigen die Spektren

ein charakteristisches Bandenmuster mit Schwingungsstruktur^[15], das etwa bei 520 nm (H_21) bzw. 480 nm (H_22) zentriert ist. Diese Banden werden dem HOMO-LUMO-Übergang des chinoiden π -Systems zugeordnet und beinhalten Ladungstransfer von der mittleren C–C-Bindung und den Sauerstoff-Atomen zu den äußeren C–C-Bindungen^[15]. Durch Deprotonierung werden diese HOMO-LUMO-Übergänge zu größeren Wellenlängen verschoben. Diese Rotverschiebung entsteht durch die Destabilisierung des HOMOs relativ zum LUMO aufgrund der doppelten negativen Ladung des deprotonierten Liganden. Die HOMO-LUMO-Übergänge von 2^{2-} sind im Vergleich mit denen von 1^{2-} etwas energiereicher. Dies läßt sich mit der Stabilisierung des HOMOs in 2^{2-} aufgrund der zusätzlichen Delokalisationsmöglichkeit der Elektronen über den dritten Ring des Anthrachinongerüsts erklären. In den zweikernigen Komplexen werden die $\pi \rightarrow \pi^*$ Übergänge des Liganden durch die intensiven Absorptionen der Aromaten des Phosphanliganden überdeckt. Die $n \rightarrow \pi^*$ -Bande bleibt in ihrer Lage unverändert (Tab. 3). Die HOMO-LUMO-Übergänge von 1^{2-} und 2^{2-} werden durch die Koordination der *tripod*Cobalt-Fragmente verbreitert und zu höheren Energien verschoben. Das verdeutlicht die Stabilisierung des HOMOs des doppelt geladenen Liganden durch die Wechselwirkung mit den Cobalt- d_{π} -Orbitalen. Diese Stabilisierung durch die Koordination der Metallfragmente ($\approx 2400\text{ cm}^{-1}$) ist allerdings deutlich geringer als die, die durch Protonierung erreicht wird ($\approx 3100\text{ cm}^{-1}$).

Tab. 3. UV/Vis/NIR-spektroskopische Daten^{a)} der Komplexe und Liganden

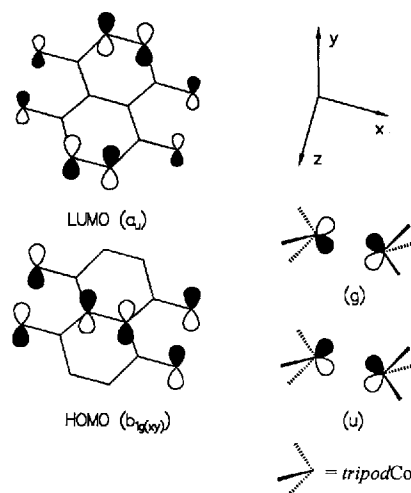
H_21 b)	271 (8190)	337 (920)	492 (5400), 522 (5740), 545 (sh), 561 (3150)	
H_22 b)	281 (7940)	327 (1580)	460 (sh), 472 (sh), 484 (6310), 502 (sh), 516 (sh)	
1^{2-} c)	308 (5620)	322 (sh)	614 (sh), 652 (7240)	
2^{2-} d)	252 (31600)	290 (10000)	515 (sh), 548 (12600), 580 (sh)	
3^{2+} b)		334 (22070)	460 (10580), 590 (6890), 700 (3530, sh)	968 (1370)
4^{2+} b)		334 (22370)	462 (14100), 558 (7070), 680 (2960, sh)	959 (1070)
5^{+} b)	444 (730, sh)	501 (360, sh)	666 (90, sh)	923 (470)

a) λ in nm, ϵ in $M^{-1} \text{ cm}^{-1}$. – b) in CH_2Cl_2 . – c) in CH_3CN ^[14]. – d) in Ethylenglycol^[15].

Die Ergebnisse einer Molekülorbital-Rechnung mit Hilfe der ZINDO-Methode^[18,19] für den Liganden 1^{2-} zeigt Abbildung 6. Dargestellt sind die Molekülorbitale des Liganden im Grenzoritalbereich mit π -Symmetrie bezüglich der Ligandenebene (xz -Ebene), sowie die Kombinationen der Grenzorbitale zweier CoL_3 -Fragmente^[20]. Die Symmetriebezeichnungen beziehen sich auf die Punktgruppe D_{2h} des Liganden bzw. auf die Inversionssymmetrie der CoL_3 -Kombinationen. Das LUMO von 1^{2-} (Abb. 6, links) besitzt in der xy -Ebene einen Knoten, während sich die beiden Kombinationen (Abb. 6, rechts) der *tripod*Cobalt-Fragmente gegenüber dieser Symmetrieeoperation symmetrisch verhalten^[21]. Daher ist keine Überlappung der Metallorbitale mit dem LUMO von 1^{2-} möglich. Das nächst energiereichere Ligandorbital ist dagegen bezüglich der xz -Ebene vom σ -Typ und daher von vornherein für eine Überlappung mit den Grenzorbitalen des *tripod*Cobalt-Fragments ungeeignet. Dagegen kann das HOMO von 1^{2-} mit der antisymmetrischen g-Kombination der *tripod*Cobalt-Orbitale in Wechselwirkung treten. Dadurch wird die Energie des HOMOs

von 1^{2-} relativ zum LUMO gesenkt und die Energie der g-Kombination der Grenzorbitale der *tripod*Cobalt-Fragmente relativ zur u-Kombination angehoben.

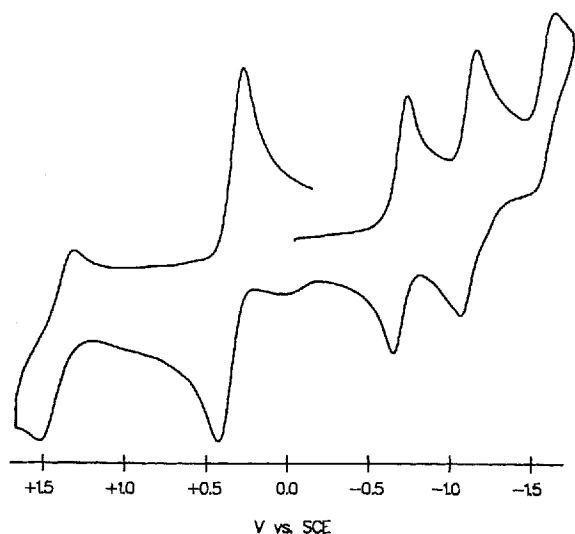
Abb. 6. Grenzorbitale des Liganden 1^{2-} und der *tripod*Co-Fragmente^[20]



Aufgrund dieser Überlegungen überrascht das Ergebnis der MO-Rechnung für den zweikernigen Komplex nicht: die Grenzorbitale des Komplexes besitzen im wesentlichen Cobalt(d_{π})-Charakter in Einklang mit der Formulierung der Komplexe als Cobalt(II)-Verbindungen. Die längstwellige Absorption im elektronischen Spektrum ist damit wie oben bereits angedeutet ein dd-Übergang. Die Wechselwirkung der g-Kombination der *tripod* Co_2 -Orbitale mit dem HOMO des Liganden führt zu einer geringen energetischen Aufspaltung der g- und u-Kombinationen sowie zur Stabilisierung des HOMOs des Liganden. Diese beiden Effekte erklären die experimentellen Beobachtungen: 1) die energetische Aufspaltung der g- und u-Kombinationen durch die Wechselwirkung mit dem HOMO von 1^{2-} senkt die Energie des Singulett-Zustandes relativ zum Triplett-Zustand und ermöglicht somit eine schwache, durch den Liganden vermittelte antiferromagnetische Kopplung der Elektronen. 2) genau dieselbe Wechselwirkung senkt die Energie des HOMOs von 1^{2-} im Komplex relativ zur HOMO-Energie des unkomplexierten 1^{2-} und bewirkt so die beobachtete Blauverschiebung der HOMO-LUMO-Banden des Liganden.

Die Cyclovoltammogramme von $3^{2+}(BF_4)_2$ und $4^{2+}(BF_4)_2$ (Abb. 7) zeigen drei reversible Wellen (Tab. 4). Die Oxidation ist, wie das Polarogramm beweist, ein Zweielektronenprozeß und die beiden reversiblen Reduktionen sind jeweils Einelektronenprozesse.

Diese Redoxprozesse belegen die Existenz der tetrakationischen, dikationischen, monokationischen und neutralen Spezies 3^{4+} , 3^{2+} , 3^{+} und 3^0 bzw. 4^{4+} , 4^{2+} , 4^{+} und 4^0 . Die trikationischen Spezies 3^{3+} bzw. 4^{3+} sind bezüglich der Disproportionierung in die tetra- und dikationischen Verbindungen thermodynamisch instabil. Die Komproportionierungskonstanten K_c liegen offenbar nahe an dem statistischen Wert von $4^{[1a]}$; sie sind zumindest kleiner als ca. $50^{[1a]}$, dem maximalen Wert, der sich aus der Auflösung des CV-

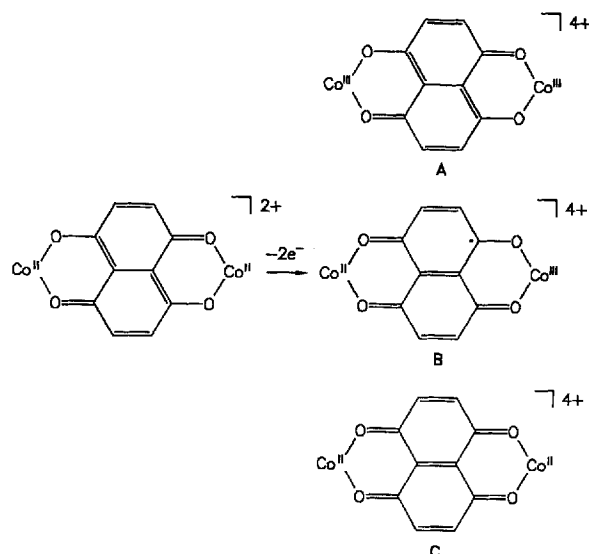
Abb. 7. Cyclovoltammogramm von $4^{2+}(\text{BF}_4)_2$ Tab. 4. Cyclovoltammetrische Daten^{a)} der Liganden und Komplexe

H ₂ I	1.6 ^{b)}	-0.43	-0.98	
H ₂ 2	1.5 ^{b)}	-0.67	-1.2	
3 ²⁺	0.36	-0.46	-0.95	-1.7 ^{b)}
4 ²⁺	0.39	-0.64	-1.1	-1.5 ^{b)}
5 ⁺	0.49	-1.0 ^{b)}		

^{a)} $E_{1/2}$ in V gegen SCE in CH_3CN . – ^{b)} irreversibel, E_p in V.

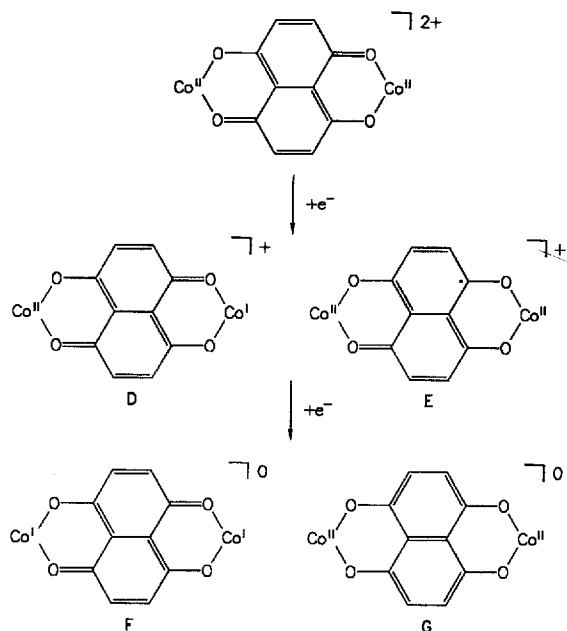
Experiments unter diesen experimentellen Bedingungen (100 mV) ergibt^[28]. Die Zweielektronen-Oxidationsprodukte 3^{4+} bzw. 4^{4+} lassen sich prinzipiell durch drei verschiedene Grenzstrukturen beschreiben (Abb. 8, A–C). Aus dem einfachen MO-Bild des dikationischen Komplexes läßt sich ableiten, daß bei einer Oxidation die Elektronen aus im wesentlichen metallzentrierten Orbitalen stammen, so daß das gebildete Oxidationsprodukt als Cobalt(III)-Komplex (Abb. 8, A) zu beschreiben ist. Dies ist auch vereinbar mit den cyclovoltammetrischen Daten, die für die Liganden und den Vergleichskomplex 5^{+} erhalten werden. Die Liganden selbst sind nicht reversibel oxidierbar, während 5^{+} sehr wohl zum entsprechenden Cobalt(III)-Komplex oxidiert werden kann. Zudem sind *tripod*Cobalt(III)-Komplexe mit sauerstoffhaltigen Chelatliganden bereits beschrieben^[7] und außerordentlich stabil.

Im Gegensatz zur Oxidation verläuft die Reduktion von 3^{2+} bzw. 4^{2+} in zwei getrennten Eielektronenprozessen. Tatsächlich läßt sich aus den elektrochemischen Potentialen eine starke Stabilisierung der monokationischen Verbindungen gegenüber einer Disproportionierung ablesen. Die aus den Potentialen (Tab. 4) abgeleiteten Komproportionierungskonstanten $K_c^{[1a]}$ von 3^{+} und 4^{+} betragen $1.6 \cdot 10^8$ bzw. $1.0 \cdot 10^7$. Die gemischt-valenten Verbindungen 3^{3+} und 4^{3+} liegen damit an der Grenze zwischen Klasse II und Klasse III der Klassifizierung von gemischt-valenten Verbindungen nach Robin und Day^[1a,b]. Für die Reduktionsprodukte von 3^{2+} und 4^{2+} lassen sich ebenfalls wieder mehrere Grenzstrukturen formulieren (Abb. 9, D–G). Für die Modellverbindung 5^{+} zeigen die CV-Daten (Tab. 4), daß

Abb. 8. Oxidation von 3^{2+} 

die Cobalt(I)-Stufe nicht stabil ist, sondern eine Folge- bzw. Zerfallsreaktion eingeht. Es ist für fünffach-koordinierte *tripod*Cobalt-Komplexe bekannt, daß die Aufspaltung der Energie der Grenzorbitale durch die Phosphan-Donoren so groß ist, daß in guter Näherung nur zwei von den drei Grenzorbitalen die Chemie bestimmen. Das bedeutet, daß bei 17 Valenzelektronen-Komplexen das oberste Grenzorbinital gerade einfach besetzt ist und daß die doppelte Besetzung, wie sie bei 18 Valenzelektronen-Komplexen auftreten würde, fast immer vermieden wird^[22]. Damit erscheint bei den hier untersuchten zweikernigen Komplexen die metallzentrierte Reduktion zu Cobalt(I)-Komplexen (Abb. 9, D, F) unwahrscheinlich. Die alternative Beschreibung der reduzierten Spezies als Cobalt(II)-Verbindungen mit radikalischem Charakter des Liganden in 3^{+} (Abb. 9, E) bzw. mit aromatischem, tetraanionischem Charakter des Liganden in 3^0 (Abb. 9, G) läßt sich durch Vergleich der Reduktionspotentiale der freien Liganden (Tab. 4) mit denen der Komplexe plausibel machen. Sie liegen nahezu im selben Potentialbereich und deuten daher auf ligandzentrierte Reduktionen. Im klassischen Sinn ist die monokationische Spezies keine gemischt-valente Verbindung, da sie keine Metallzentren in verschiedenen Oxidationsstufen bzw. in einer mittleren Oxidationsstufe enthält. Dennoch ist die Komproportionierungskonstante K_c eine sinnvolle physikalische Größe, da sie die Stabilität des semichinoiden Liganden in den Komplexen gegenüber einer Disproportionierung in seine chinoiden und seine aromatische Form beschreibt.

Die einfache MO-Beschreibung des dikationischen Komplexes weist das LUMO allerdings als Metallorbital aus, so daß eine Reduktion formal zu einer Cobalt(I)-Spezies führen sollte. Möglicherweise bleibt die Orbitalreihenfolge bei der Reduktion aber nicht erhalten. Durch Hinzufügen eines Elektrons können die Cobalt-d-Orbitale so stark destabilisiert werden, daß sie energiereicher als das ligandzentrierte LUMO werden. Durch diese Relaxation der Orbitale durch Aufnahme eines Elektrons kann es dann zu einer Inversion

Abb. 9. Reduktion von 3^{2+} 

der energetischen Orbitalreihenfolge in den reduzierten Spezies kommen, wie sie bereits in Chrom-*o*-chinon-Komplexen festgestellt wurde^[23].

Die reichhaltige Redoxchemie der zweikernigen Verbindungen 3^{2+} und 4^{2+} lässt sich also zusammenfassend durch eine metallzentrierte Zweielektronen-Oxidation unter Bildung eines Cobalt(III)-Komplexes und durch zwei, jeweils ligandenzentrierte Reduktionen unter Bildung von Cobalt(II)-Komplexen mit semichinoidem bzw. aromatischem Brückenliganden beschreiben. Die Isolierung und Charakterisie-

rung der „gemischt-valenten“, monokationischen Spezies mit formal drei ungepaarten Elektronen (je eines an den Cobaltionen und eines am Brückenliganden) ist Gegenstand gegenwärtiger Untersuchungen.

Schlussfolgerung

Mit dieser ersten Untersuchung von zweikernigen Cobaltkomplexen mit tripodalen Phosphanliganden wird eine Möglichkeit für das Studium intramolekularer Elektronentransfer-Reaktionen und intramolekularer magnetischer Wechselwirkungen zwischen low-spin-Cobalt(II)-Zentren geschaffen. An den untersuchten Beispielen kann gezeigt werden, daß in Komplexen mit den redoxaktiven Brückenliganden 1^{2-} und 2^{2-} – trotz des großen Cobalt–Cobalt-Abstandes – durch den Liganden vermittelte Cobalt–Cobalt-Wechselwirkungen auftreten. Die vielfältige Redoxchemie der Verbindungen kann auf der Basis einfacher Überlegungen gedeutet werden. Weitere Untersuchungen von zweikernigen, durch π -Systeme verbrückten Cobaltkomplexen, in denen stärkere elektronische und magnetische Wechselwirkungen mit dem und durch den Liganden vermittelt auftreten, sind notwendig und lohnend.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft (SFB 247), der Volkswagen-Stiftung, dem Fonds der Chemischen Industrie und dem Bundesministerium für Forschung und Technologie für die Förderung dieser Arbeit. Für die cyclovoltammetrischen Untersuchungen danken wir Herrn D. Günauer; der Belegschaft des Mikroanalytischen Labors des Org.-Chem. Instituts der Universität Heidelberg danken wir für die Durchführung der Elementaranalysen.

Experimenteller Teil

Alle Arbeiten wurden in Schlenk-Gefäßen unter Argon durchgeführt (H_2O -Entfernung durch Molekularsieb 4 Å der Fa. Merck, O_2 -Entfernung durch CuO-Katalysator BTS R3-11 der Fa. BASF). Die verwendeten Lösungsmittel wurden frisch destilliert eingesetzt (THF über Kalium; Ethanol über Magnesium; CH_2Cl_2 und Diethylether über Calciumhydrid). Die zur Synthese der Komplexe notwendigen Ausgangsverbindungen sind entweder im Handel erhältlich oder wurden nach folgenden Literaturzitaten hergestellt: *tripod*^[24], $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ ^[25].

Massenspektren: Finnigan MAT 8230, Ionisierungsmethode FAB, Matrix Nitrobenzylalkohol. – IR-Spektren: FT-IR-Spektrometer IFS 66 der Fa. Bruker, CsI-Preßlinge. – UV/Vis/NIR-Spektren: Perkin-Elmer Lambda 19, Küvetten 0.2 cm Schichtdicke, Typ Hellma 110 suprasil, Lösungsmittel CH_2Cl_2 . – Cyclovoltammogramme: Potentiostat/Galvanostat Modell 273 der Fa. EG & G Princeton Applied Research, Substanz 10^{-3} M in 0.1 M *n*-Bu₄NPF₆/CH₃CN-Lösung, Spannungsvorschubgeschwindigkeit 200 mV/sec, Potentiale in V gegen gesättigte Kalomelektrode an Glassy Carbon Electrode, 295 K. Zur Überprüfung der experimentellen Daten wurde jeweils am Ende einer Messung das Cyclovoltammogramm von $\text{Cp}_2\text{Fe}/\text{Cp}_2\text{Fe}^+$ aufgenommen. – CH-Analysen: CHN-Analysator der Fa. Heraeus. – Schmelzpunkte: Melting Point Apparatus MFB 595 010 der Fa. Gallenkamp; die angegebenen Werte sind nicht korrigiert. – ESR-Spektren: Bruker ESP 300 E, X-Band, externer Standard DPPH (Diphenylpicrylhydrazyl), Proben temperierung mit Temperaturkontroller Eurotherm B-VT 2000.

(μ -1,4,5,8-Tetraoxonaphthalino)bis[1,1,1-tris(diphenylphosphanomethyl)ethan]cobalt]-di(tetrafluoroborat) [$3^{2+}(\text{BF}_4)_2$]: Zu einer Lösung von 624 mg *tripod*-Ligand (1 mmol) in 15 ml THF

Tab. 5. Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung^[16]

Verbindung	$3^{2+}(\text{BF}_4)_2 \cdot 4 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ $\text{C}_{92}\text{H}_{82}\text{P}_6\text{O}_4\text{Co}_2\text{B}_2\text{F}_8$	$4^{2+}(\text{BF}_4)_2 \cdot 3.5 \text{CH}_2\text{Cl}_2$ $\text{C}_{96}\text{H}_{84}\text{P}_6\text{O}_4\text{Co}_2\text{B}_2\text{F}_8$	$5^+(\text{BPh}_4)$ $\text{C}_{70}\text{H}_{66}\text{P}_3\text{O}_2\text{CoB}$
Summenformel			
Molmasse [g/mol]	2068.71	2076.30	1101.88
Kristalldimensionen [nm]	0.50 x 0.20 x 0.20	0.20 x 0.30 x 0.30	0.30 x 0.30 x 0.30
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Formeleinheiten pro Zelle	Z = 2	Z = 2	Z = 4
Raumgruppe (Nr.)	$\text{P}_2(1)/n$ (14)	$\text{P}_2(1)/c$ (14)	$\text{P}_2(1)/c$ (14)
a [pm]	1238.5(3)	1659.1(2)	1301.0(2)
b [pm]	3069.9(8)	1737.4(5)	2183.1(4)
c [pm]	1338.8(6)	1838.1(5)	2030.6(3)
β [°]	112.62(2)	111.44(2)	96.56(2)
Volumen [10^6 pm^3]	4698.70	4931.70	5729.60
Dichte (ber.) [g cm^{-3}]	1.456	1.389	1.277
Meßgerät	Siemens (Nicolet Syntex) R3m/V-Diffraktometer		
Strahlung	$\text{MoK}\alpha$, Graphit-Monochromator		
Meßtemperatur [K]	173	200	200
Zahl der Reflexe zur Zellparameterberechnung	30	25	31
Meßbereich [°]	$3.8 < 2\theta < 54.0$	$3.3 < 2\theta < 47.0$	$4.2 < 2\theta < 54.0$
Meßverfahren: ω -scan	$\Delta\omega = 0.60^\circ$	$\Delta\omega = 0.52^\circ$	$\Delta\omega = 0.60^\circ$
Scangeschwindigkeit [°/min]	$\omega = 10.0$	$\omega = 14.0$	$\omega = 10.0$
Gemessene Reflexe	10724	7438	13056
Unabhängige Reflexe	10259	7153	12311
Beobachtete Reflexe ($I > 2\sigma$)	5539	3893	8936
Verfeinerte Parameter	609	652	703
Korrekturen	Lorentz- und Polarisationsfaktor; exp. Absorptionskorrektur, ψ -Scan, 5 Reflexe, $\Delta\psi = 10^\circ$		
Strukturaufklärung	direkte Methoden		
Verfeinerung	Methode der kleinsten Fehlerquadrate		
Rechenprogramme	Kombination der Programme SHELXL93 ^[16a] und SHELXS86 ^[16a]		
Maximale Restelektronendichte [$10^{-6} \text{ e pm}^{-3}$]	0.59	1.22	0.74
R_1 [%]	7.3	8.9	4.9
R_w [%]	17.2 (F^2 -Verfeinerung)	26.7 (F^2 -Verfeinerung)	12.3 (F^2 -Verfeinerung)

gibt man unter Rühren 340 mg (1 mmol) $\text{Co}(\text{BF}_4)_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ in 15 ml Ethanol. Zu der orangefarbenen Lösung gibt man 95 mg (0.5 mmol) festes 5,8-Dihydroxy-1,4-naphthochinon. Nach 5 min Rühren färbt sich die Lösung grün-schwarz. Man läßt noch 2 h rühren und filtriert die Lösung über 2 cm Kieselgur. Die Reaktionsmischung wird nun bis zur beginnenden Kristallisation eingengt. Der entstandene mikrokristalline Niederschlag wird mit 10 ml kaltem Ethanol und dreimal mit je 10 ml Diethylether gewaschen und im Hochvakuum getrocknet. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Lösung des Komplexes in CH_2Cl_2 innerhalb von 4 Tagen erhalten werden. – Schmp.: 256 °C (Zers.). – Ausbeute: 690 mg (80%). – MS (FAB); m/z (%): 1640 (8) $[\text{M}^+ + \text{BF}_4^-]$, 1554 (100) $[\text{M}^+]$, 1006 (18) $[\text{M}^+ - \text{tripod} + \text{Ph}]$, 948 (58) $[\text{tripodCoLigand} + \text{Ph} + \text{I}]$, 872 (25) $[\text{tripodCoLigand}]$, 777 (30) $[\text{M}^{2+}]$, 683 (28) $[\text{tripodCo}]$. – IR (CsI): $\tilde{\nu} = 3062 \text{ cm}^{-1}$ (m), 2972 (m), 1530 (s), 1483 (m), 1436 (s), 1331 (w), 1275 (m), 1142 (m), 1096 (s), 1057 (br), 998 (m), 975 (m), 851 (m), 834 (m), 741 (m), 696 (s). – CV (CH_3CN): $E_{1/2} = -0.46 \text{ V (rev.)}$, -0.95 V (rev.) , -1.7 V (irr.) , $+0.36 \text{ V (rev., 2e)}$. – UV/Vis/NIR (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 334 nm (22070), 460 nm (10580), 590 nm (6890), 700 (3530, sh), 968 nm (1370). – ESR (CH_2Cl_2 , 100 K): $g_{\text{av}} \approx 2.20$, $g_{\text{HF}} \approx 5.3$. – Magnetismus (Evans^[26]): $\mu_{\text{eff}} = 2.88 \mu_{\text{B}}$ (293 K). – $\text{C}_{92}\text{H}_{82}\text{B}_2\text{Co}_2\text{F}_8\text{P}_6\text{O}_4$ (1729.0) · 1.0 CH_2Cl_2 : ber. C 61.58, H 4.67; gef. C 61.26, H 4.78.

(μ -1,4,9,10-Tetraoxanthraceno)bis[1,1,1-tris(diphenylphosphinomethyl)ethan]cobalt-di(tetrafluoroborat) $[\text{4}^{2+}(\text{BF}_4^-)_2]$: Dieser Komplex wird in analoger Weise mit 120 mg (0.5 mmol) festem 1,4-Dihydroxy-9,10-anthrachinon hergestellt. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Lösung des Komplexes in CH_2Cl_2 innerhalb von 10 Tagen erhalten werden. – Schmp.: >300 °C (Zers.). – Ausbeute: 670 mg (75%). – MS (FAB); m/z (%): 1688 (40) $[\text{M}^+ + \text{BF}_4^-]$, 1604 (38) $[\text{M}^+]$, 1057 (10) $[\text{M}^+ - \text{tripod} + \text{Ph}]$, 999 (100) $[\text{tripodCoLigand} + \text{Ph} + \text{I}]$, 922 (60) $[\text{tripodCoLigand}]$, 802 (40) $[\text{M}^{2+}]$, 683 (18) $[\text{tripodCo}]$. – IR (CsI): $\tilde{\nu} = 3073 \text{ cm}^{-1}$ (m), 2971 (m), 1529 (s), 1483 (m), 1459 (m), 1437 (s), 1305 (m), 1266 (m), 1149 (m), 1050 (br), 995 (m), 985 (m), 914 (m), 833 (m), 738 (s), 696 (s). – CV (CH_3CN): $E_{1/2} = -0.64 \text{ V (rev.)}$, -1.1 V (irr.) , -1.5 V (irr.) , $+0.39 \text{ V (rev., 2e)}$. – UV/Vis/NIR (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 334 nm (23370, sh), 462 nm (14100), 558 nm (7070), 680 (2960, sh), 959 nm (1070). – ESR (CH_2Cl_2 , 100 K): $g_{\text{av}} \approx 2.21$, $g_{\text{HF}} \approx 4.4$. – Magnetismus (Evans^[26]): $\mu_{\text{eff}} = 2.60 \mu_{\text{B}}$ (293 K). – $\text{C}_{92}\text{H}_{82}\text{B}_2\text{Co}_2\text{F}_8\text{P}_6\text{O}_4$ (1779.0): ber. C 64.81, H 4.76; gef. C 64.05, H 5.34.

[Acetylacetonato]1,1,1-tris(diphenylphosphinomethyl)ethan]cobalt-(tetraphenylborat) $[\text{5}^+(\text{BPh}_4^-)]$: Dieser Komplex wurde entsprechend^[5] dargestellt. Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle konnten durch Gasphasendiffusion von Diethylether in eine Lösung des Komplexes in CH_2Cl_2 innerhalb von 8 Tagen erhalten werden. – Ausbeute 825 mg (75%). – MS (FAB); m/z (%): 782 (100) $[\text{M}^+]$, 683 (8) $[\text{tripodCo}]$. – IR (CsI): $\tilde{\nu} = 3059 \text{ cm}^{-1}$ (m), 1562 (s), 1525 (s), 1483 (m), 1437 (s), 1365 (m), 1284 (w), 1095 (s), 998 (m), 848 (m), 742 (s), 699 (s). – CV (CH_3CN): $E_{1/2} = -0.98 \text{ V (irr.)}$, $+0.49 \text{ V (rev.)}$. – UV/Vis/NIR (CH_2Cl_2): λ_{max} (ϵ , $\text{M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) = 444 nm (730, sh), 501 nm (360, sh), 666 (90, sh), 923 nm (470). – ESR (CH_2Cl_2 , 100 K): $g_{\text{av}} \approx 2.20$. – $\text{C}_{70}\text{H}_{66}\text{BCoP}_3\text{O}_2$ (1102.0): ber. C 76.30, H 6.04, P 8.43; gef. C 75.77, H 6.09, P 8.42.

* Herrn Prof. Dr. R. Gleiter zum 60. Geburtstag gewidmet.

- [1] [1a] C. Creutz, *Prog. Inorg. Chem.* **1983**, 30, 1. – [1b] M. B. Robin, P. Day, *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* **1967**, 10, 247. – [1c] N. S. Hush, *Prog. Inorg. Chem.* **1967**, 8, 391. – [1d] R. A. Mar-

- cus, *Angew. Chem.* **1993**, 105, 1161; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1993**, 32, 1111. – [1e] O. Kahn, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 837; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1985**, 24, 834. – [1f] O. Kahn, *Molecular Magnetism*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1993**.
- [2] [2a] H. G. Jang, R. J. Wittebort, M. Sorai, Y. Kaneko, M. Nakano, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 2265. – [2b] M. Beley, S. Chodorowsky-Kimmes, J.-P. Collin, P. Laine, J.-P. Launay, J.-P. Sauvage, *Angew. Chem.* **1994**, 106, 1854; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1994**, 33, 1775. – [2c] J. R. Reimers, N. S. Hush, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 3686. – [2d] S. Ernst, V. Kasack, W. Kaim, *Inorg. Chem.* **1988**, 27, 1146.
- [3] [3a] M. D. Ward, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1712. – [3b] W. Kaim, V. Kasack, H. Binder, E. Roth, J. Jordanov, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 1229; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1988**, 27, 1174. – [3c] S. Ernst, P. Hänel, J. Jordanov, W. Kaim, V. Kasack, E. Roth, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, 111, 1733. – [3d] M. D. Ward, *Chem. Soc. Rev.* **1995**, 121.
- [4] C. Creutz, H. Taube, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 1086.
- [5] C. Mealli, S. Midollini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 2513.
- [6] [6a] C. A. Ghilardi, C. Mealli, S. Midollini, V. I. Nefedov, A. Orlandini, L. Sacconi, *Inorg. Chem.* **1980**, 19, 2454. – [6b] C. Bianchini, C. Mealli, A. Meli, G. Scapacci, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1982**, 799. – [6c] S. Vogel, G. Huttner, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch.* **1993**, 48b, 353. – [6d] V. Körner, A. Asam, G. Huttner, L. Zsolnai, M. Büchner, *Z. Naturforsch.* **1994**, 49b, 1183. – [6e] C. A. Ghilardi, F. Laschi, S. Midollini, A. Orlandini, G. Scappacci, P. Zanello, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1995**, 4, 531.
- [7] [7a] C. Bianchini, D. Masi, C. Mealli, A. Meli, G. Martini, F. Laschi, P. Zanello, *Inorg. Chem.* **1987**, 26, 3683. – [7b] S. Vogel, G. Huttner, L. Zsolnai, *Z. Naturforsch.* **1993**, 48b, 641.
- [8] V. Sernau, G. Huttner, J. Scherer, L. Zsolnai, T. Seitz, *Chem. Ber.* **1995**, 128, 193.
- [9] [9a] A. Weiss, H. Witte, *Magnetochemie*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1973**, S. 171ff. – [9b] G. De Munno, M. Julve, F. Lloret, J. Faus, A. Caneschi, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1994**, 1175. – [9c] M. Gerloch, P. N. Quedest, *J. Chem. Soc.* **1971**, A, 3729. – [9d] B. N. Figgis, M. Gerloch, J. Lewis, F. E. Mabbs, G. A. Webb, *J. Chem. Soc.* **1968**, A, 2068. – [9e] M. E. Lines, *J. Chem. Phys.* **1971**, 55, 2977.
- [10] Cambridge Structural Database-Suche vom 1.11.1995; F. H. Allen, O. Kennard, *Chemical Design Automation News* **1993**, 8(1), 1, 31–37.
- [11] Chemical Abstracts Service-Online-Suche vom 3.4.1996.
- [12] [12a] R. S. Bottei, P. L. Gerace, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, 23, 245. – [12b] H. D. Coble, H. F. Holtzclaw, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1974**, 36, 1049.
- [13] C. G. Pierpont, L. C. Francesconi, D. N. Hendrickson, *Inorg. Chem.* **1978**, 17, 3470.
- [14] A. Dei, D. Gatteschi, L. Pardi, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 1442.
- [15] E. A. Robinson, J. E. Earley, *Collect. Czech. Chem. Commun.* **1993**, 58, 62.
- [16] Weitere Einzelheiten zur Kristallstrukturuntersuchung können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbH, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummern CSD-405234, -405233, -405232, der Autorennamen und des vollständigen Zeitschriftenzitats angefordert werden. – [16a] SHELXL 93, Program for Crystal Structure Refinement, G. M. Sheldrick, Universität Göttingen, **1993**. SHELXS 86, Program for Crystal Structure Solution, Universität Göttingen, **1986**.
- [17] J. G. Rodriguez, F. H. Cano, S. Garcia-Blanco, *Acta Cryst.* **1977**, B33, 491.
- [18] Die ZINDO-Berechnungen wurden auf einem Apple Macintosh IIx mit Hardwareerweiterung der CAChe™ Scientific Inc. (Tektronix) mit dem Programm CAChe/ZINDO Version 3.6, 1990–1994 mit den vorhandenen INDO/1 Parametern durchgeführt. Für die Geometrie des Komplexes dienten die Röntgenstrukturdaten als Grundlage. Der tripodale Phosphanligand wurde durch drei isoelektronische PH_3 -Liganden ersetzt.
- [19] [19a] M. C. Zerner, *Reviews in Computational Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, **1991**, S. 313ff. – [19b] J. A. Pople, *J. Chem. Phys.* **1967**, 47, 2026.
- [20] [20a] A. R. Rossi, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 365. – [20b] M. Elian, M. M. L. Chen, D. M. P. Mingos, R. Hoffmann, *Inorg. Chem.* **1976**, 15, 1148. – [20c] T. A. Albright, *Tetrahedron* **1982**, 38, 1339.
- [21] P. J. Hay, J. C. Thibeault, R. Hoffmann, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, 97, 4884.

- [22] V. Sernau, G. Huttner, J. Scherer, O. Walter, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 243.
- [23] D. J. Gordon, R. F. Fenske, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 2907.
- [24] A. Muth, *Diplomarbeit*, Universität Heidelberg, **1989**.
- [25] H. Funk, F. Binder, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, *155*, 327.
- [26] [26a] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003. – [26b] T. H. Crawford, J. Swanson, *J. Chem. Educ.* **1971**, *48*, 382.
- [27] Für die Durchführung der magnetischen Messung danken wir Herrn Dr. E. Bill, Max-Planck-Institut für Strahlenchemie, Stiftstr. 34–36, D-45470 Mülheim a. d. Ruhr.
- [28] J. Heinze, *Angew. Chem.* **1984**, *96*, 823; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1984**, *23*, 831.

[96076]