

- Tetrahedron: Asymmetry* **1991**, 2, 1; c) B. J. Bunn, N. S. Simpkins, Z. Spavold, M. J. Crimmin, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 1* **1993**, 3113; d) R. Shirai, D. Sato, K. Aoki, M. Tanaka, H. Kawasaki, K. Koga, *Tetrahedron* **1997**, 53, 5963.
- [13] E. J. Corey, A. W. Gross, *Tetrahedron Lett.* **1984**, 25, 495.
- [14] Bemerkenswerterweise liefert das analoge chirale Harnstoffderivat aus (S)-1-Phenylethylamin den entsprechenden Silylenolether mit nur 40% ee (34% Ausbeute). Dies unterstreicht deutlich die Wichtigkeit des pseudo-C₂-symmetrischen Gerüstes.
- [15] a) M. Murakata, M. Nakajima, K. Koga, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1990**, 1657; b) Y. Hasegawa, H. Kawasaki, K. Koga, *Tetrahedron Lett.* **1993**, 34, 1963; c) M. Imai, A. Hagihara, H. Kawasaki, K. Mamabe, K. Koga, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, 116, 8829.

Katalytische Copolymerisation von Ethen und Kohlenmonoxid an Nickelkomplexen**

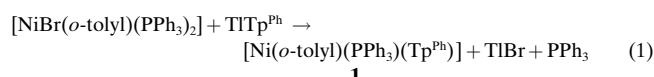
Bernd Domhöver, Wolfgang Kläui,* Andreas Kremer-Aach, Ralf Bell und Dietrich Mootz

Professor Peter Böttcher zum 60. Geburtstag gewidmet

Polyketone aus Olefinen und Kohlenmonoxid, 1996 unter dem Namen „Carilon“ erstmals industriell produziert, sind neue Kunststoffe mit interessanten Werkstoffeigenschaften. Dazu gehören hohe Steifigkeit und Schlagzähigkeit, gute chemische Resistenz gegenüber Säuren, Laugen und Lösungsmitteln sowie hohe Kriechstromfestigkeit und Beständigkeit gegen elektrolytische Korrosion – Eigenschaften, durch die Polyketone den Polyolefinen, Polyamiden und Polyacetalen überlegen sind.^[1–3] Obwohl die Copolymerisation von Ethen mit Kohlenmonoxid an Tetracyanonickelat(II) bei 100–200 °C schon 1951 von Reppe und 1976 von Shryne und Holler beschrieben wurde,^[4, 5] sind die entstehenden Polymere nie im technischen Maßstab hergestellt worden. Der Durchbruch gelang mit einem Palladium-Phosphan-Komplex, der die Bildung eines perfekt alternierenden 1:1-Copolymers aus Ethen oder Propen und Kohlenmonoxid unter milden Reaktionsbedingungen katalysiert.^[6, 7]

Kann das relativ teure Palladium, das bei der industriellen Kunststoffproduktion nicht zurückgewonnen wird, durch Nickel ersetzt werden? Bisher sind nur wenige Nickel(II)-Komplexe bekannt, die die alternierende Copolymerisation von Ethen und Kohlenmonoxid unter milden Bedingungen katalysieren: Klabunde et al. zeigten, daß die Polyketonbildung durch Arylnickel(II)-Verbindungen mit P,O-Chelatliganden katalysiert wird, wie man sie auch im SHOP-Verfahren (SHOP = Shell Higher Olefins Process) verwendet.^[8, 9] Cavell et al. beschrieben ähnlich aktive Arylnickel(II)-Verbindungen mit N,O-Chelatliganden.^[10] Allerdings muß man in beiden

Fällen die Polymerisation zunächst mit Ethen allein starten, da Kohlenmonoxid vor Beginn der Reaktion ein Katalysatorgift ist. Dieses Problem wird mit einem von Keim et al. beschriebenen Katalysator zur Polyketonsynthese umgangen, der sich offenbar in situ aus Thiolcarbonsäuren und Nickelverbindungen bildet.^[11] Wir haben nun erstmals einen Aryl-Nickel(II)-Komplex synthetisiert und strukturell charakterisiert, der wie die Palladium-Phosphan-Komplexe schon oberhalb 20 °C und unter 50 bar Gesamtdruck die Polymerisation von Ethen und Kohlenmonoxid katalysiert, wobei ausschließlich ein streng alternierendes Polyketon gebildet wird. Man kann die Reaktion ohne Aktivitätsverlust mit dem Aufpressen von Kohlenmonoxid beginnen. Dabei entsteht der Aroyl-Komplex, der bei Zugabe von Ethen die Polyketonbildung startet. Der Aryl-Nickel(II)-Komplex **1** wurde entsprechend Gleichung (1) synthetisiert.



Wie Abbildung 1 zeigt, ist der tripodale Tris(pyrazolyl)borat-Ligand Tp^{Ph} ^[12] von **1** als zweizähniger Chelatligand an das Nickelatom koordiniert.^[13] Bisher ist nicht geklärt, warum gerade dieser Nickelkomplex die Polyketonbildung katalysiert. A priori könnte man erwarten, daß die Gegenwart eines

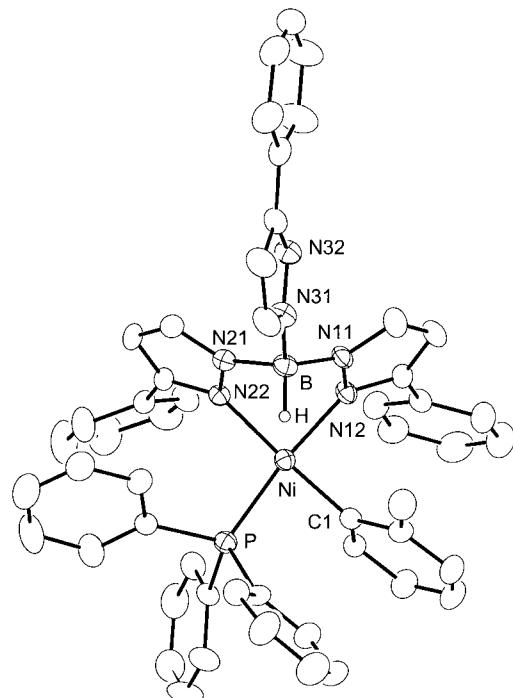


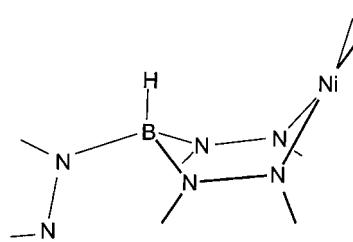
Abb. 1. Struktur von **1** im Kristall. Schwingungsellipsoide für 25% Aufenthaltswahrscheinlichkeit, für C-Atome ohne Äquatoren. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurden die H-Atome mit Ausnahme desjenigen am B-Atom nicht dargestellt. Ausgewählte Abstände [Å], Bindungswinkel [°] und Torsionswinkel [°]: Ni-N12 1.940(4), Ni-N22 1.961(4), Ni-C1 1.906(5), Ni-P 2.182(1), Ni-H 2.92(3), B-N11 1.544(6), B-N21 1.560(6), B-N31 1.517(5), B-H 1.20(3), N11-N12 1.384(4), N21-N22 1.369(4), N31-N32 1.371(5); N12-Ni-N22 87.0(2), N12-Ni-C1 90.4(2), N22-Ni-C1 174.9(2), P-Ni-C1 85.9(1), P-Ni-N12 164.3(1), P-Ni-N22 97.8(1), N11-B-N21 107.3(4), N11-B-N31 111.7(4), N21-B-N31 107.8(4), N11-B-H 112(2), N21-B-H 108(2), N31-B-H 110(2); N22-Ni-N12-N11 56.1(3), N12-Ni-N22-N21 – 56.6(3).

[*] Prof. Dr. W. Kläui, Dr. B. Domhöver, Dr. A. Kremer-Aach, Dr. R. Bell, Prof. Dr. D. Mootz
Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie der Universität
Universitätsstraße 1, D-40225 Düsseldorf
Fax: (+49) 211-81-12287
E-mail: klaeui@uni-duesseldorf.de

[**] Wir danken Prof. Dr. W. Keim für hilfreiche Diskussionen und der BASF AG, Ludwigshafen, für die MALDI-TOF-MS-Spektren.

dritten koordinierenden Donorzentrums die Bildung von reversibel freiwerdenden Koordinationsstellen eher behindert und damit die Katalyse unterdrückt.^[14] Bei Untersuchungen zur Koordinationschemie des Tp^{Ph} -Liganden haben wir kürzlich gezeigt, daß die Flexibilität dieses Liganden einen leichten Wechsel zwischen zwei- und dreizähniger Koordination ermöglicht.^[15] Offenbar ist die potentielle Dreizähnigkeit nicht nachteilig. Dagegen ist es sicherlich von Bedeutung, daß die Stickstoffzentren als relativ harte Lewis-Basen und der starke Chelateffekt des Tp^{Ph} -Liganden das Nickelzentrum auch in Gegenwart von Kohlenmonoxid in der Oxidationsstufe + II halten können. Dies ist für die Lebensdauer des Katalysators entscheidend, da bei einer Reduktion unter Bildung von Carbonyl-Phosphan-Ni⁰-Komplexen die Katalyse abbricht.

Die im Festkörper nachgewiesene Orientierung des nichtkoordinierenden dritten Pyrazolrings bewirkt, daß das Boran-Wasserstoffatom in die Nähe des Nickelzentrums gelangt. Das



veranlaßte uns zu der Spekulation, daß eine intermediär entstehende Nickelhydrid-Spezies den Katalysezyklus starten könnte. Um diese Annahme zu prüfen, haben wir versucht, analoge Aryl-Nickel-Tp-Komplexe mit anderen Substituenten zu synthetisieren.

Bei der Umsetzung von $[\text{NiBr}(o\text{-tolyl})(\text{PPh}_3)_2]$ mit TiTp oder $\text{TiTp}^{\text{Me,Me}}$ nach Gleichung (1) entstehen die Komplexe $[\text{Ni}(\text{Tp})_2]$ bzw. $[\text{Ni}(\text{Tp}^{\text{Me,Me}})_2]$ – katalytisch inaktive, oktaedrische Nickelverbindungen, denen die Arylgruppe am Nickelzentrum fehlt. Die Reaktion mit $\text{TiTp}^{p\text{-Tolyl,Me}}$ führte nur zu Zersetzungsprodukten, und mit dem sterisch noch anspruchsvolleren Liganden Tp^{Bu} entsteht im Lösungsmittel Dichlormethan der Chlоро-Nickel-Komplex $[\text{NiCl}(\text{Tp}^{\text{Bu}})]$. Lediglich mit dem Liganden $\text{Tp}^{p\text{-Tolyl}}$ konnten wir den zu **1** analogen Komplex $[\text{Ni}(o\text{-tolyl})(\text{PPh}_3)(\text{Tp}^{p\text{-Tolyl}})]$ **2** herstellen. Dieser ist katalytisch deutlich weniger aktiv als **1**, d.h., die Zugänglichkeit und damit die katalytische Aktivität von Aryl-Nickel-Komplexen mit $\text{Tp}^{\text{R,R'}}$ -Liganden hängt außerordentlich empfindlich von den Substituenten R und R' ab. Ob die Bor-Wasserstoff-Einheit für die katalytische Aktivität eine Rolle spielt, kann derzeit noch nicht gesagt werden.

Der hier vorgestellte Katalysator eröffnet einen Zugang zu weiteren Nickelkomplexen, die die Bildung eines streng alternierenden Polyketons unter milden Bedingungen katalysieren. Erst wenn einige davon synthetisiert worden sind, können wir gezielt nach Liganden mit optimalen sterischen und elektronischen Eigenschaften suchen. Kürzlich durchgeführte Dichtefunktional- und Ab-initio-MO-Rechnungen zur Polyketonsynthese ergaben, daß die Insertion von Kohlenmonoxid und Ethen in Gegenwart von Nickelkomplexen mit niedrigerer Selektivität verläuft als mit Palladiumkatalysatoren.^[16] Dieses Ergebnis ist im Einklang damit, daß man mit den bisher beschriebenen Nickelkomplexen erst die Polymerisation von Ethen starten muß, bevor die 1:1-Copolymerisation von Ethen und Kohlenmonoxid erfolgt.

Experimentelles

Typische Arbeitsvorschrift für die Katalyse: 0.10 g **1** (0.11 mmol) werden in 10 mL Toluol gelöst und im Autoklaven unter Rühren bei 60 °C mit 0.3 mol Ethen (4000 kPa) und 0.02 mol Kohlenmonoxid (350 kPa) 16 h umgesetzt. Man filtriert den farblosen Niederschlag ab, wäscht mit THF und trocknet das Polyketon im Vakuum. Ausbeute 1.15 g. Schmp. 260–262 °C; IR (KBr): $\tilde{\nu} = 1690 \text{ cm}^{-1}$ (C=O); $^{13}\text{C}[\text{H}]$ -NMR (50.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 36.4$ (s, CH_3), 212.7 (s, C=O); $M_w = 5770$, $M_w/M_n = 1.3$ (MALDI-TOF-MS; Flugzeitmassenspektrometrie mit matrixunterstützter Laserdesorptions-Ionisierung). Elementaranalyse: ber. für $(\text{C}_3\text{H}_4\text{O})_n$: C 64.3, H 7.2; gef.: C 64.2, H 7.0.

1: Unter Schutzgas wurden 2.0 g (2.7 mmol) $[\text{NiBr}(o\text{-tolyl})(\text{PPh}_3)_2]$ in 25 mL Dichlormethan gelöst, mit 1.7 g (2.7 mmol) Thalliumtris(3-phenylpyrazolyl)borat (TiTp^{Ph}) versetzt und 1 h gerührt. Das ausgefallene TiBr wurde abfiltriert und die Lösung nach Zugabe von 10 mL Hexan auf die Hälfte eingeengt. Der entstandene gelbe Feststoff wurde mit Hexan gewaschen, bis das Filtrat farblos blieb. Anschließend wurde der Komplex in wenig Toluol gelöst, erneut filtriert und die Lösung nach Zugabe von Hexan eingeengt. Ausbeute 1.9 g (82%). Zur Röntgenstrukturanalyse geeignete Kristalle wurden durch Umkristallisieren aus Diethylether gewonnen. ^1H -NMR (200 MHz, CDCl_3): $\delta = 1.60$ (s, 3H; $\text{CH}_3\text{-Tolyl}$), 5.51 (dt, 1H; Tolyl), 5.78 (d, $^3J_{\text{HH}} \approx 2.3$ Hz, 1H; Pyrazolyl), 6.04 (d, $^3J_{\text{HH}} \approx 2.1$ Hz, 1H; Pyrazolyl), 6.20 (m, 2H; Tolyl), 6.52 (d, $J \approx 8.1$ Hz, 2H), 6.69 (m, 6H), 6.87 (d, $^3J_{\text{HH}} \approx 2.1$ Hz, 1H; Pyrazolyl), 7.06 (m, 6H), 7.41 (m, 19H), 8.01 (d, $J \approx 7.2$ Hz, 2H), 8.28 (d, $^3J_{\text{HH}} \approx 2.2$ Hz, 1H; Pyrazolyl); $^{13}\text{C}[\text{H}]$ -NMR (50.3 MHz, CDCl_3): $\delta = 23.3$, 103.1, 106.3, 107.1, 119.8, 122.7, 126.7, 127.7 (d, $J_{\text{PC}} \approx 13.9$ Hz), 128.0, 128.2 (d, $J_{\text{PC}} \approx 9.7$ Hz), 128.5, 129.1, 129.3, 130.0, 130.1, 130.4, 130.7, 134.5 (d, $J_{\text{PC}} \approx 9.8$ Hz), 135.0, 135.1, 135.4, 135.7, 139.6, 140.1 (d, $J_{\text{PC}} \approx 5.2$ Hz), 146.3; $^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR (81 MHz, CDCl_3): $\delta = 18.4$ (s); IR (KBr): $\tilde{\nu} = 2382$ (w, BH), 1468 (w), 1438 (w), 1433 (w), 1371 (w), 1280 (w), 1207 (m), 530 cm^{-1} (m). Elementaranalyse: ber. für $\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{N}_6\text{NiP} \cdot \text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$: C 72.5, H 5.9, N 9.1; gef.: C 72.1, H 5.8, N 9.1.

Eingegangen am 20. Mai 1998 [Z11885]

Stichwörter: Homogene Katalyse • Ketone • Nickel • N-Liganden • Polymerisationen

- [1] M. van Opstal, *Chem. Weekbl.* **1995**, (4/28. Januar).
- [2] *Eur. Chem. News* **1996**, 66 (1727), 22.
- [3] a) *Plastverarbeiter* **1997**, 48 (4), 104–5; b) C. E. Ash, *Int. J. Polym. Mater.* **1995**, 30, 1–13.
- [4] W. Reppe, US-Patent 2577208, **1951** [*Chem. Abstr.* **1952**, 46, 6143b].
- [5] T. M. Shryne, H. V. Holler (Shell), US-Patent 3984388, **1976** [*Chem. Abstr.* **1976**, 85, 178219w].
- [6] E. Drent, J. A. M. van Broekhoven, M. J. Doyle, *J. Organomet. Chem.* **1991**, 417, 235–251.
- [7] a) E. Drent, J. A. M. van Broekhoven, M. J. Doyle, P. K. Wong in *Ziegler Catalysts: Recent Innovations and Technological Improvements* (Hrsg.: G. Fink, R. Mülhaupt, H. H. Brintzinger), Springer, Berlin, **1995**, S. 481–496; b) E. Drent, P. H. M. Budzelaar, *Chem. Rev.* **1996**, 96, 663–681.
- [8] U. Klabunde, T. H. Tulip, D. C. Roe, S. D. Ittel, *J. Organomet. Chem.* **1987**, 334, 141–156.
- [9] U. Klabunde, S. D. Ittel, *J. Mol. Catal.* **1987**, 41, 123–134.
- [10] S. Y. Desjardins, K. J. Cavell, J. L. Hoare, B. W. Skelton, A. N. Sobolev, A. H. White, W. Keim, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 544, 163–174.
- [11] B. Driessens, M. J. Green, W. Keim (BP), US-Patent 5214126 **1993**, EP 470759 **1992** [*Chem. Abstr.* **1992**, 116, 152623g].
- [12] Die hier verwendete Abkürzung entspricht der von Trofimenco eingeführten Nomenklatur: S. Trofimenco, *Chem. Rev.* **1993**, 93, 943–980.
- [13] Kristallstrukturanalyse von **1**·Et₂O: monoklin, Raumgruppe $P2_1/c$, $Z = 4$, $a = 15.303(3)$, $b = 17.361(2)$, $c = 19.827(3)$ Å, $\beta = 109.60(1)$ °, $V = 4962(1)$ Å³, $\rho_{\text{ber.}} = 1.242 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1952$, $T = 293$ K. Die Daten wurden auf einem Syntex-Siemens-P2₁/P3-Vierkreisdiffraktometer (ω -2 θ -Scan) mit Mo_{Kα}-Strahlung ($\lambda = 0.71073$ Å) bei Raum-

temperatur gesammelt. Insgesamt wurden 9117 (davon 8777 unabhängige) Reflexe bis zu einem Winkel von $2\theta = 50^\circ$ gemessen. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden gelöst und gegen F^2 verfeinert. Pro Formeleinheit des Komplexes ist ein Molekül Diethylether enthalten. Alle Schweratome wurden anisotrop, die H-Atome nach Lokalisierung in der Differenz-Fourier-Karte isotrop verfeinert (die H-Atome an Et₂O wurden nach dem Reitermodell behandelt). Die Verfeinerung der 733 variierten Parameter konvergierte bei $R = 0.044$ für 3122 beobachtete Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ und $wR2 = 0.096$ für alle Reflexe. Min./max. Restelektronendichte $-0.219/0.208 \text{ e Å}^{-3}$. Die Strukturlösung wurde mit dem Programm SHELXS-86, die Strukturverfeinerung mit SHELXL-93 durchgeführt. Die kristallographischen Daten (ohne Strukturfaktoren) der in dieser Veröffentlichung beschriebenen Struktur wurden als „supplementary publication no. CCDC-101494“ beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien der Daten können kostenlos bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ (Fax: (+44)1223-336-033; E-Mail: deposit@ccdc.cam.ac.uk).

- [14] Dies wurde kürzlich bei der katalytischen Hydrierung mit Rhodium(I)-Komplexen dreizähniger Phosphanliganden festgestellt: J. Scherer, G. Huttner, H. Heidel, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *539*, 67–76.
- [15] A. Kremer-Aach, W. Kläui, R. Bell, A. Strerath, H. Wunderlich, D. Mootz, *Inorg. Chem.* **1997**, *36*, 1552–1563.
- [16] K. Morokuma, Q. Cui, M. Svensson, D. G. Musaev, R. D. J. Froese, T. Matsubara, *Am. Chem. Soc., Div. Pet. Chem.* **1997**, *42* (1), 119–120.

Möglichkeit besteht, die Übergangstemperatur durch die Wahl der Gegenionen Y zu variieren. Ein Beispiel für solche Systeme mit M = Mn wird in dieser Arbeit vorgestellt.

Die Reaktion zwischen [Mn(cth)Cl₂] (cth = (±)-5,7,7,12,14,14-Hexamethyl-1,4,8,11-tetraazacyclotetradecan) und dem 3,5-Di-*tert*-butylbrenzcatechin-Dianion (dtbcat) führt unter Schutzgas zu [Mn(cth)(dtbcat)]. An Luft bildet sich aus dem Komplex das Kation [Mn(cth)(diox)]⁺ als primäres Oxidationsprodukt. Mit Tetraphenylborat-Salzen wird ein gelbbrauner Niederschlag (**1**) erhalten, während in Gegenwart von Perchloraat ein grünes, mikrokristallines Derivat (**2**) ausfällt. Die Elementaranalysen der beiden Verbindungen entsprechen der allgemeinen Formel [Mn(cth)(diox)]Y (Y = BPh₄ bzw. ClO₄). Beide Verbindungen weisen unterschiedliche physikalische Eigenschaften im Festkörper auf, während die spektroskopischen Eigenschaften in Lösung identisch sind.

Leider konnten nur von Komplex **1** für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle erhalten werden. Abbildung 1^[6] zeigt die ORTEP-Darstellung des Kations von **1**. Das Metallion ist im Komplex sechsfach koordiniert, und der

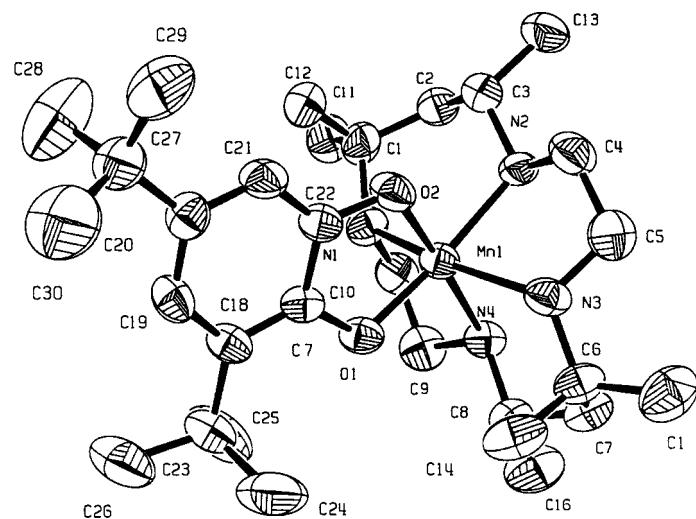


Abb. 1. ORTEP-Darstellung von [Mn(cth)(dtbcat)]⁺. Die Wasserstoffatome sind wegen der besseren Übersicht weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°]: Mn-O1 1.881(4), Mn-O2 1.876(4), Mn-N1 2.311(5), Mn-N2 2.117(5), Mn-N3 2.313(5), Mn-N4 2.129(5), O1-C17 1.369(7), O2-C22 1.356(7), C17-C22 1.398(8); O1-Mn-O2 85.3(2), O1-Mn-N1 90.8(2), O1-Mn-N2 173.4(2), O1-Mn-N3 101.0(2), O1-Mn-N4 90.6(2), O2-Mn-N1 99.8(2), O2-Mn-N2 88.3(2), O2-Mn-N3 91.8(2), O2-Mn-N4 175.7(7).

makrocyclische Ligand wird in gefalteter Konformation gebunden, während Benzochinon als zweizähniger Ligand auftritt. Die Eigenschaften des Koordinationspolyeders entsprechen der Formulierung [Mn^{III}(cth)(dtbcat)]⁺. So ist die Koordinationsgeometrie des Komplexes axial stark verzerrt, wie für eine High-spin-d⁴-Elektronenkonfiguration erwartet wird. Die Bindungslängen der Metall-Stickstoff-Bindungen sind für die axialen Stickstoffzentren deutlich länger als für die äquatoriale (2.31 bzw. 2.12 Å). Die mittlere Mn-O-Bindungslänge von 1.87 Å steht in guter Übereinstimmung mit Werten anderer Brenzcatechin-Metall(III)-Komplexe.^[7, 8] Schließlich sind die Strukturparameter des koordinierten

Valenztautomerie des *o*-Benzochinonaddukts eines tetraazamakrocyclischen Mangankomplexes

A. Caneschi und A. Dei*

Unter elektronisch bistabilen molekularen Systemen sind *o*-Benzochinon-Metallkomplexe, die Valenztautomerie aufweisen, eine recht neue Verbindungsklasse.^[1–3] Deren Attraktivität röhrt daher, daß ihr physikalisches Verhalten dem der gut untersuchten Spin-crossover-Metallkomplexe formal äquivalent ist und deren reversible Umwandlung zur Herstellung von adressierbaren Speichereinheiten genutzt werden kann.^[4, 5] Bis heute wurde das Phänomen der Valenztautomerie nur bei einer Gruppe von molekularen *o*-Benzochinonkomplexen der allgemeinen Formel [M(N-N)(diox)₂] (M = Co, Mn; N-N = Diazinligand; diox = Brenzcatechin-Dianion, Semichinon-Anion) gefunden. Deren Übergangstemperaturen T_c liegen im Bereich von 100 bis 350 K. Wir fanden jetzt eine Verbindungsgruppe der allgemeinen Formel [ML(diox)₂]Y (M = Mn, Co; L = tetraazamakrocyclischer Hilfsligand), bei der die Valenztautomere geladen sind und damit die

[*] Prof. A. Dei, Dr. A. Caneschi
Dipartimento di Chimica, Università di Firenze
Via Maragliano 75, I-50144 Firenze (Italien)
Fax: (+39) 55-354845
E-mail: adei@blu.chim1.unifi.it

[**] Wir danken Prof. D. Gatteschi für hilfreiche Diskussionen. Diese Arbeit wurde vom MURST, vom CNR und von 3MD (ERB 4061 PL 97-0197) gefördert.