



Synthese und Strukturuntersuchung von redoxaktiven Dodecamethoxoheptaoxohexavanadium-Clusterverbindungen

Johann Spandl, Charles Daniel, Irene Brüdgam und Hans Hartl*

Alkoxooxovanadium-Clusterverbindungen stehen mit ihrem chemischen Verhalten zwischen Metalloxiden und Metallalkoxiden.^[1,2] Sie sind als Ausgangsverbindungen für die Synthese neuartiger Polyoxometallate und als Reaktanten für Sol-Gel-Verfahren sowie Chemical-Vapor-Deposition-(CVD)-Methoden zur Herstellung von Metalloxiden von Bedeutung.^[3] Der häufig reversibel verlaufende Oxidationsstufenwechsel des Vanadiums macht diese Substanzklasse sowohl für die Grundlagenforschung als auch für technische Anwendungen interessant.^[4] Durch Variation der Alkoxo-Liganden und des V^{IV}/V^V-Verhältnisses ist es möglich, die Eigenschaften dieser Clusterverbindungen und die Zusammensetzung der durch thermische Zersetzung entstehenden Oxide in einem weiten Bereich zu steuern, was z. B. für die Entwicklung heterogener, auf Vanadiumoxiden gestützte Katalysatoren wichtig ist.

Bemerkenswerterweise gab es bislang mit [N_nBu₄]₄[V₆O₁₂(OCH₃)₇]^[5] und [V₆O₇(OC₂H₅)₁₂]^[6] nur zwei strukturell charakterisierte Alkoxooxovanadium-Komplexe, die neben den einzähnigen Alkoxo-Liganden keine weiteren Substituenten enthalten. Ansonsten wird eine Stabilisierung entweder durch mehrzählige Alkoxo-Liganden^[2b] oder durch zusätzliche Koordinationspartner wie Quadratat,^[7] Oxalat, Acetylacetonat oder Phenylphosphonat^[2b] sowie Metall-^[8] und Organometallkomplexe^[9] erreicht.

Uns ist nun die Synthese einiger Dodecamethoxoheptaoxohexavanadium-Verbindungen gelungen, die sich bei gleichbleibender Zusammensetzung [V_n^{IV}V_{6-n}^VO₇(OCH₃)₁₂]⁽⁴⁻ⁿ⁾ nur in ihrem V^{IV}/V^V-Verhältnis unterscheiden ($n = 3, 4, 5, 6$). Das Besondere an diesen Clusterverbindungen ist, dass sie nicht nur als Zwischenstufen elektrochemisch und spektroskopisch nachgewiesen, sondern ihre Strukturen auch röntgenographisch charakterisiert werden konnten.

Als geeignete Ausgangsstoffe für die Synthese von Alkoxooxovanadium-Verbindungen haben sich neben Vanadiumoxiden und Vanadaten^[1] auch in organischen Lösungsmitteln lösliche Polyoxovanadate mit großen organischen Kationen^[10] sowie *ortho*-Vanadinsäurester [VO(OR)₃] von

primären Alkoholen erwiesen.^[7,11] Die neutrale, gemischtvalente Verbindung [V₄^{IV}V₂^VO₇(OCH₃)₁₂] (**1**) (Abbildung 1) entsteht unter Solvothermalbedingungen bei der Reaktion von Vanadinsäure-*tert*-butylester [VO(O*t*Bu)₃] mit Methanol.

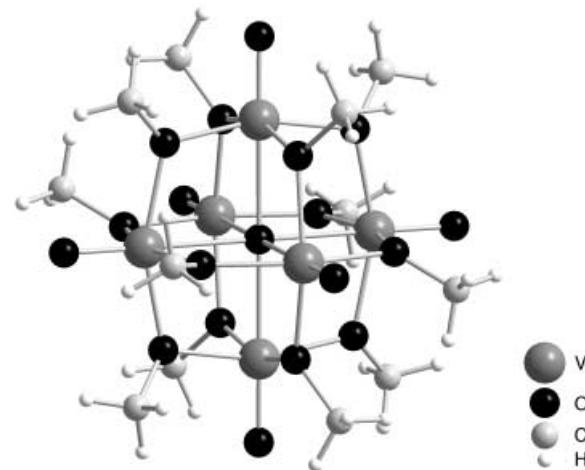


Abbildung 1. Kugel-Stab-Modell der neutralen Clusterverbindung [V₄^{IV}V₂^VO₇(OCH₃)₁₂] (**1**) (Bindungslängen [Å]: V-O_t 1.585(2)–1.592(2), V-O_b 1.896(2)–2.009(2), V-O_c 2.266(1)–2.296(1); O_t=terminale Oxo-Gruppen, O_b=verbrückende O-CH₃-Gruppen, O_c=zentrales Sauerstoffatom).

Die Struktur von **1** kann aus dem für Vanadium bislang unbekannten Hexametallat(v)-Anion [M₆O₁₉]⁸⁻ (M = Nb, Ta)^[12] abgeleitet werden, in dem die zwölf μ_2 -verbrückenden Sauerstoffatome durch Methoxo-Gruppen ersetzt werden. Hierbei liegen zwei Vanadiumatome in der Oxidationsstufe + V und vier Vanadiumatome in der Oxidationsstufe + IV vor. Wie es entsprechend dem starken Molmassensignal im Massenspektrum zu erwarten ist (siehe *Experimentelles*), lässt sich Verbindung **1** im Vakuum teilweise unzersetzt sublimieren. Dies macht **1** zu einem interessanten Kandidaten für CVD-Experimente. Beim thermischen Abbau der Verbindung unter Sauerstoffausschluss findet ab 200°C ein kontinuierlicher Massenverlust statt, der bei etwa 380°C mit der Bildung von V₂O₃ abgeschlossen wird (Massenverlust (%): gefunden: 43.0; berechnet: 43.1).

Das Cyclovoltammogramm^[13] von **1** ist eine Herausforderung für den präparativ arbeitenden Chemiker. Es zeigt eine Reihe von Elektronenübergängen (Abbildung 2), die den Hexametallat-Clusterverbindungen [V_n^{IV}V_{6-n}^VO₇(OCH₃)₁₂]⁽⁴⁻ⁿ⁾ mit jeweils gleicher Zusammensetzung und Struktur, aber unterschiedlichem V^{IV}/V^V-Verhältnis zugeordnet werden.

Ausgehend von **1** ($n = 4$) ist durch den Einsatz geeigneter Reduktions- und Oxidationsmittel die Synthese der einfach ($n = 5$) und zweifach ($n = 6$) reduzierten Clusterverbindungen **3b** und **3a** bzw. **2a** und **2b** sowie der einfach oxidierten Form ($n = 3$) in **4a**, **4b**, [V₃^{IV}V₃^VO₇(OCH₃)₁₂]Br₃ (**4c**) und **4d** gelungen (Schema 1).^[14]

Für die Herstellung der einfach reduzierten Verbindung **3b** wurde Tetrabutylammoniumtetrabutylborat verwendet, das als mildes Reduktionsmittel reagiert^[15] und darüber

[*] Prof. Dr. H. Hartl, Dr. J. Spandl, Dipl.-Chem. C. Daniel, I. Brüdgam
Institut für Chemie/Anorganische und Analytische Chemie
Freie Universität Berlin
Fabeckstraße 34–36, 14195 Berlin (Deutschland)
Fax: (+49) 30-8385-4003
E-mail: hartl@chemie.fu-berlin.de

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

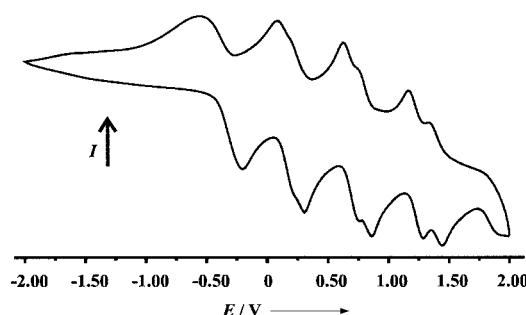
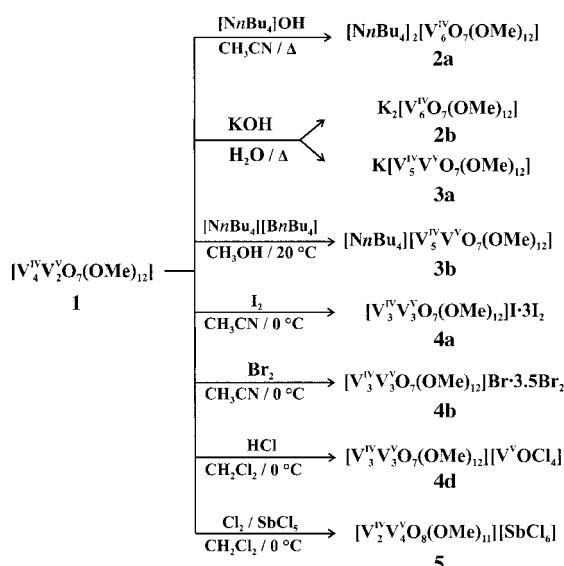


Abbildung 2. Cyclovoltammogramm von **1** (10^{-3} M, Acetonitril; Leitsalz $[\text{NnBu}_4]\text{PF}_6$ (0.1 M), Vorschubgeschwindigkeit = 200 mVs^{-1}).



Schema 1. Synthese der reduzierten (**2a–3b**) und oxidierten (**4a–5**) Clusterverbindungen ausgehend von **1**.

hinaus das gewünschte Tetrabutylammonium-Ion liefert. Überraschenderweise bildet sich beim Erwärmen einer Lösung von **1** mit einem Überschuss an Tetrabutylammoniumhydroxid in Acetonitril das Tetrabutylammoniumsalz der zweifach reduzierten Spezies **2a**, wobei vermutlich das Hydroxid-Ion als Reduktionsmittel wirkt. Behandelt man **1** mit unterschiedlich konzentrierter Kalilauge, können in Abhängigkeit von der Hydroxid-Konzentration beide Stufen jeweils in Form des Kaliumsalzes isoliert werden (**2b** und **3a**). Bei diesen Reaktionen macht sich die erstaunlich hohe Stabilität des $[\text{V}_6\text{O}_7(\text{OMe})_{12}]$ -Gerüsts gegen Hydroxid-Ionen bemerkbar.

Die Herstellung der einfach oxidierten Spezies ($n=3$) gelang durch Oxidation von **1** sowohl mit Iod als auch mit Brom, wobei das sich bildende Kation $[\text{V}_3^{\text{IV}}\text{V}_3^{\text{V}}\text{O}_7(\text{OCH}_3)_{12}]^+$ jeweils in einer Polyhalogenid-Matrix eingeschlossen wird (**4a** oder **4b**). Bei Verbindung **4b** entweicht im Vakuum ein Teil des eingelagerten Broms unter Bildung des entsprechenden Tribromids **4c**.

War die Reduktion von **1** durch Tetrabutylammoniumhydroxid in Acetonitril oder durch KOH in wässriger Lösung bereits unerwartet, so überraschte die Reaktion von **1** zur

einfach oxidierten Clusterverbindung **4d** beim Einleiten von Chlorwasserstoff in eine Lösung von **1** in Dichlormethan noch mehr. Dieses ungewöhnliche Redoxverhalten von **1** sowohl in Wasser als auch in aprotischen Lösungsmitteln lässt ein Reaktionspotenzial erkennen, das zum Einsatz dieser Substanzen als regenerierbare Reduktions- oder Oxidationsmittel sowie als homogene Redox-Katalysatoren führen könnte. Die unterschiedliche Löslichkeit der neutralen Clusterverbindung **1** in Wasser und in organischen Lösungsmitteln erweitert die Einsatzmöglichkeiten dieses Systems ganz beträchtlich, da sie die Untersuchung katalytischer Aktivität auch in Zweiphasensystemen zulässt. Bei den ionischen $[\text{V}_n^{\text{IV}}\text{V}_{6-n}^{\text{V}}\text{O}_7(\text{OCH}_3)_{12}]^{(4-n)}$ -Clusterverbindungen bestimmen die Gegenionen das Löslichkeitsverhalten (z.B. K^+ oder $[\text{NnBu}_4]^+$ bei den reduzierten und Polyhalogenide oder $[\text{V}^{\text{V}}\text{OCl}_4]^-$ bei den oxidierten Formen). Demzufolge können unterschiedliche Solventien wie Wasser oder organische Lösungsmittel, z.B. Acetonitril, Aceton, Alkohole, Diethylether oder Dichlormethan, eingesetzt werden.

Die Verbindungen **4a–4d** gehören zu den ersten strukturell charakterisierten, positiv geladenen mehrkernigen Metall-Sauerstoff-Clusterverbindungen der klassischen Polyoxometalle Vanadium, Niob, Tantal, Molybdän und Wolfram.^[16] Versuche, den zweifach positiv geladenen Hexavanadium-Komplex $[\text{V}_2^{\text{IV}}\text{V}_4^{\text{V}}\text{O}_7(\text{OCH}_3)_{12}]^{2+}$ ($n=2$) durch Oxidation von **1** mit Chlor zu synthetisieren, waren bisher nicht erfolgreich. Zur Steigerung des Oxidationsvermögens wurde deshalb Chlorgas in Gegenwart der Lewis-Säure SbCl_5 eingesetzt. Die röntgenographische Analyse des isolierten Produkts ergab, dass **1** zwar zweifach oxidiert werden kann, zur Verringerung der positiven Nettoladung am Hexavanadium-Gerüst jedoch eine Methoxo-Gruppe durch einen Oxo-Liganden unter Bildung von **5** (Schema 1) ersetzt wird. Dieser Austausch kann durch nucleophilen Angriff eines bei der Reaktion entstehenden Chlorid-Ions unter Abspaltung von CH_3Cl erfolgen.

Verbindung **5** zeigt, dass in den $[\text{V}_n^{\text{IV}}\text{V}_{6-n}^{\text{V}}\text{O}_7(\text{OCH}_3)_{12}]^{(4-n)}$ -Komplexen die Methoxo-Liganden durch andere Gruppen ersetzt werden können. Dies eröffnet einen weiteren Zugang zu neuartigen Verbindungen, bei denen das $[\text{V}_6\text{O}_{19}]$ -Gerüst beibehalten wird. Diese Variationsmöglichkeit gestattet durch Verknüpfung mit unterschiedlichen Ligandsystemen oder Trägermaterialien die Feinabstimmung potenzieller katalytischer Aktivitäten des Polyoxovanadats, wie sie kürzlich für $[\{\text{VO}(\text{bmimpm})(\text{acac})\}_2\{\text{V}_6\text{O}_{13}(\text{OCH}_3)_6\}]$ diskutiert wurde (bmimpm = Bis(1-methylimidazol-2-yl)-4-methoxyphen-1-ylmethanol, acac = Acetylacetonat).^[8] Ein großer Vorteil des von uns vorgestellten Systems ist, dass die Oxidationsstufen des Vanadiums im Polyoxovanadat-Gerüst variierbar sind und darüber hinaus mit der Schwingungsspektroskopie ein aussagekräftiges analytisches Hilfsmittel bei der Untersuchung der Hexavanadium-Clusterverbindungen und deren Redoxreaktionen zur Verfügung steht. Die unterschiedlich geladenen Cluster-Einheiten in den Verbindungen **1–4** können sowohl durch Festkörper- als auch Lösungs-IR-Spektren anhand der Lage ihrer jeweiligen $\text{V}-\text{O}_i$ -Valenz- und $\text{V}-\text{O}_b-\text{V}$ -Brückenschwingungen nebeneinander identifiziert werden. Somit ist es möglich, Reaktionsverläufe während der Redoxvorgänge *in situ* zu überwachen

und zu analysieren. Ein Vergleich der charakteristischen Banden belegt, dass in der Reihe $[V_n^{IV}V_{6-n}^V O_7(OCH_3)_{12}]^{(4-n)}$ ($n = 3-6$) die V-O_t-Valenz- sowie die V-O_b-V-Brückenschwingung mit zunehmendem n , d. h. mit steigendem V^{IV}-Anteil, zu niedrigeren Wellenzahlen verschoben werden. Dies geht mit einer Vergrößerung der zugehörigen mittleren Bindungslängen (V-O_t oder V-O_b) einher (Tabelle 1).

Tabelle 1: Charakteristische IR-Banden sowie zugehörige mittlere Bindungslängen von $[V_6O_7(OCH_3)_{12}]$ (**1**) und seinen Derivaten.

Verb.	V ^{IV}	V ^V	$\nu(V-O_b-V)$ [cm ⁻¹] (V-O _b -Abst. [Å])	$\nu(V-O_t)$ [cm ⁻¹] (V-O _t -Abst. [Å])
4c	3	3	600 (1.945)	988 (1.570)
1	4	2	587 (1.963)	975 (1.589)
3b	5	1	584 (1.990)	957 (1.601)
3a	5	1	580 (1.983)	958 (1.591)
2a	6	0	578 (1.999)	941 (1.606)
2b	6	0	574 (2.000)	946 (1.612)

Die Struktur der Hexaclusterverbindungen **1-4**, die sich nur in den Oxidationsstufen ihrer Vanadiumzentren unterscheiden, macht diese Verbindungen auch für die Untersuchung der Ordnungsprinzipien von Metall-Zentren unterschiedlicher Wertigkeit interessant. Aus noch ungeklärten Gründen scheinen kurze Bereiche antiferromagnetischer Spin-Spin-Kopplungen nur bei reinen Vanadium(IV)-Sauerstoff-Verbindungen aufzutreten.^[17]

Valenzsummenberechnungen für die Vanadiumatome der hier vorgestellten Verbindungen machen deutlich, dass die V^{IV}- und V^V-Zentren nicht statistisch verteilt sind. Einige Valenzsummen sind in Tabelle 2 aufgeführt. Bei den Berechnungen der Valenzsummen mit den Parametern von Brese und O'Keeffe^[18] wurden sowohl die Parameter für V^{IV} als auch V^V für jedes Vanadiumatom eingesetzt, wobei sich die berechneten Summen für identische Vanadiumatome jeweils

um nur ca. 0.25 unterscheiden. Es stellte sich heraus, dass in den Verbindungen mit härteren Gegenionen (K⁺, [V^VOCl₄]⁻, [SbCl₆]⁻) eine Zuordnung der jeweiligen Oxidationsstufe eindeutiger ist als in denen mit weicheren Gegenionen ([NnBu₄]⁺, Polyhalogenide). Die verstärkte Neigung zu einer Rotationsfehlordnung der Clusterverbindungen im festen Zustand dürfte dafür entscheidend sein. Bei einer geraden Zahl an V^{IV} und V^V sind die Vanadium-Zentren gleicher Wertigkeit in *trans*-Stellung zueinander angeordnet, bei einer V^{IV}/V^V-Verteilung von 3:3 liegt eine *mer*-Konfiguration vor. Sowohl die Bestimmung der magnetischen Eigenschaften als auch EPR-spektroskopische Untersuchungen sollten weiterführende Erkenntnisse über die Austauschwechselwirkungen zwischen V^{IV}- und V^V-Zentren in gemischtvalenten Vanadium-Sauerstoff-Clusterverbindungen liefern.

Experimentelles

1: 1.43 g (5 mmol) [VO(OtBu)₃] in 25 mL Methanol werden in einem 50 mL Teflon-Druckbehälter (Fa. Berghof) 24 h auf 125°C erhitzt. Die nach der Solvothermalreaktion erhaltene Lösung wird im Vakuum bis zur Trockne eingeengt, der schwarze Rückstand in einen Soxhlet-Extraktor überführt und solange mit heißem, trockenem Hexan (ca. 50 mL) extrahiert, bis dieses nahezu farblos bleibt. Die erhaltene Lösung wird im Vakuum auf das halbe Volumen eingeengt und anschließend auf -30°C gekühlt. Die gebildeten Kristalle von **1** werden durch Filtration von der Mutterlauge getrennt und mit wenig kaltem Hexan gewaschen. Ausbeute: 0.41 g (0.51 mmol), 62 %. Elementaranalyse (%): ber. für H₃₆C₁₂O₁₉V₆ ($M = 790.04$ g mol⁻¹): C 18.24, H 4.59; gef.: C 18.07, H 4.51; IR (KBr, 400–1100 cm⁻¹): $\nu = 411$ (s), 436 (s), 587 (ss), 714 (m), 975 (ss), 1031 cm⁻¹ (ss); MS (EI, 80 eV): m/z (%): 790 (60) [M]⁺, 630 (32) [M-VO(OCH₃)₃]⁺, 470 (100) [M-V₂O₂(OCH₃)₆]⁺.

Die Synthesen und experimentellen Daten der Verbindungen **2a-5** sind in den Hintergrundinformationen angegeben.

Eingegangen am 20. Juni 2002,
veränderte Fassung am 26. November 2002 [Z19599]

Stichwörter: Clusterverbindungen · Cyclovoltammetrie · Redoxchemie · Solvothermal synthesen · Vanadium

Tabelle 2: Valenzsummenberechnungen der Vanadiumatome ausgewählter Methoxooxohexavanadium-Clusterverbindungen.

Verb.	V ^{IV}	V ^V	Valenzsummen					
			V ₁	V ₂	V ₃	V ₄	V ₅	V ₆
5 ([SbCl ₆] ⁻)	2	4	V ^{IV} 4.80	4.75	4.74	4.73	4.25	4.24
			V ^V 5.06	5.00	4.99	4.98	4.47	4.47
4d ([V ^V OCl ₄] ⁻)	3	3	V ^{IV} 4.39	4.29	4.74	4.70	4.27	4.61
			V ^V 4.62	4.51	4.99	4.95	4.50	4.86
4c ([Br ₃] ⁻)	3	3	V ^{IV} 4.60	4.45	4.50	4.62	—	—
			V ^V 4.84	4.68	4.73	4.86	—	—
1	4	2	V ^{IV} 4.19	4.71	4.41	—	—	—
			V ^V 4.41	4.96	4.64	—	—	—
3a (K ⁺)	5	1	V ^{IV} 4.13	4.27	4.87	4.15	4.12	4.14
			V ^V 4.35	4.46	5.12	4.37	4.33	4.36
2b (K ⁺)	6	0	V ^{IV} 4.04	4.07	4.09	4.02	4.06	4.06
			V ^V 4.26	4.28	4.30	4.23	4.27	4.28

- [1] D. C. Bradley, R. C. Mehrotra, I. P. Rothwell, A. Singh, *Alkoxo and Aryloxo Derivatives of Metals*, Academic Press, San Diego, 2001.
- [2] a) P. Gouzerh, A. Proust, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 77–111; b) M. I. Khan, J. Zubietta, *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, 43, 1–149.
- [3] a) D. E. Katsoulis, *Chem. Rev.* **1998**, 98, 359–388; b) W. A. Herrmann, N. W. Huber, O. Runte, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2371–2390; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, 34, 2187–2206.
- [4] *Polyoxometalate Chemistry* (Hrsg.: M. T. Pope, A. Müller), Kluwer, Dordrecht, 2001.
- [5] D. Hou, G.-S. Kim, K. S. Hagen, C. L. Hill, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, 211, 127–130.
- [6] V. G. Kessler, G. A. Seisenbaeva, *Inorg. Chem. Commun.* **2000**, 3, 203–204. Hinweis: Kristalle dieser Verbindung wurden nach den Angaben der Autoren einem unzulänglich verpackten Behälter von [VO(OEt)₃] der Firma Aldrich entnommen; Angaben zur Synthese der Verbindung fehlen.
- [7] J. Spandl, I. Brüdgam, H. Hartl, *Angew. Chem.* **2001**, 113, 4141–4143; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 4018–4019.

- [8] M. Piepenbrink, M. U. Triller, N. H. J. Gormann, B. Krebs, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 2633–2635; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 2523–2525.
- [9] H. K. Chae, W. G. Klemperer, V. W. Day, *Inorg. Chem.* **1989**, *28*, 1423–1424.
- [10] V. W. Day, W. G. Klemperer, D. J. Maltbie, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 2991–3002.
- [11] J. Spandl, I. Brüdgam, H. Hartl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 2125–2132.
- [12] a) F. Pickhard, H. Hartl, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 1311–1316; b) H. Hartl, F. Pickhard, F. Emmerling, C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 2630–2638.
- [13] Die cyclovoltammetrischen Untersuchungen wurden mit einem Potentiostat/Galvanostat PGSTAT 12 der Firma Metrohm/Autolab aufgenommen und mit der zugehörigen Software ausgewertet. Die Messungen erfolgten in wasserfreiem Acetonitril mit Tetrabutylammoniumhexafluorophosphat als Leitelektrolyt (0.1M), wobei die Konzentration an **1** 10^{-3} M betrug (Referenzelektrode: Ag/AgCl-Doppelkammer-Elektrode, innere Kammer: 3M KCl-Lösung, äußere Kammer: 0.1M $[\text{NnBu}_4]\text{PF}_6$ -Lösung; Arbeitselektrode: Platin).
- [14] Kristallstrukturanalysen der Verbindungen **1–5**: Bruker-XPS-Diffraktometer (CCD-Flächenzähler, $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator), empirische Absorptionskorrektur durch mehrfach beobachtete symmetriäquivalente Reflexe (SADABS), Direkte Methoden, Differenz-Fourier-Synthesen, Verfeinerung gegen F^2 . (Bruker-SHELXTL, Version 5.1, 1998). Die Wasserstoffatome wurden in geometrisch idealisierten Positionen berechnet. Die Präparation der Kristalle erfolgte direkt aus der Mutterlauge im Stickstoff-Kaltgasstrom. **1**: Kristallgröße: $0.33 \times 0.32 \times 0.31 \text{ mm}$, $T = 193 \text{ K}$, monoklin $P2_1/n$, $a = 10.140(2) \text{ \AA}$, $b = 13.081(2) \text{ \AA}$, $c = 10.438(2) \text{ \AA}$, $\beta = 97.050(2) \text{ \AA}$, $V = 1373.9(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.910 \text{ g cm}^{-3}$, $2\theta_{\text{max.}} = 60.02^\circ$, 16192 gemessene Reflexe, 4009 unabhängige Reflexe, 176 Parameter, $\mu = 2.034 \text{ mm}^{-1}$, Abs. Korr., eff. Transm. max./min. = 0.64/0.53, $R_1 [I > 2\sigma(I)] = 0.0422$, $wR_2 [I > 2\sigma(I)] = 0.1243$, R_1 (alle Daten) = 0.0541, wR_2 (alle Daten) = 0.1331, max./min. Restelektronendichte = 0.837/–0.691 e \AA^{-3} . Kurzversionen der kristallographischen Daten der Verbindungen **2a–5** sind in den Hintergrundinformation angegeben. CCDC-186491 (**1**), -186494 (**2a**), -186495 (**2b**), -186493 (**3a**), -186492 (**3b**), -186496 (**4a**), -186497 (**4b**), -186498 (**4c**), -186499 (**4d**), -186500 (**5**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB21EZ; Fax: (+44)1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk).
- [15] R. Damico, *J. Org. Chem.* **1964**, *29*, 1971–1976.
- [16] C. H. Ng, C. W. Lim, S. G. Teoh, H.-K. Fun, A. Usman, S. W. Ng, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 2–3.
- [17] A. Müller, F. Peters, M. T. Pope, D. Gatteschi, *Chem. Rev.* **1998**, *98*, 239–271.
- [18] N. E. Brese, M. O'Keeffe, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1991**, *47*, 192–197. Die Oxidationsstufe des Atoms i wird bestimmt durch $\sum_j \nu_{ij} = V$ mit $\nu_{ij} = \exp[(R_{ij} - d_{ij})/b]$. Die Variable b ist hier eine allgemeine Konstante, entsprechend 0.37 \AA , ν_{ij} ist die Bindungsordnung zwischen zwei Atomen i und j , R_{ij} sind die empirischen Parameter und d_{ij} ist die bestimmte Bindungslänge.