

Sensibilisierte Photolyse von Bis(dimethylglyoximato)cobalt(III)-Komplexen mit axial koordiniertem Azid bzw. Thiophenolat als photochemischen Opferliganden

Horst Hennig, Roland Billing und Klaus Ritter

Leipzig, Institut für Anorganische Chemie der Universität

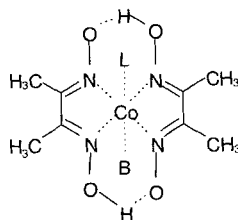
Eingegangen am 28. August bzw. 06. November 1996

*Herrn Professor Lothar Beyer zum 60. Geburtstag gewidmet***Sensitized Photolysis of Bis(dimethylglyoximato)cobalt(III) Complexes with Axially Coordinated Azide or Thiophenolate as Photochemical Sacrificial Ligands**

Abstract. The photolysis of $[\text{N}_3\text{Co}(\text{dmg})_2\text{pyr}]$ **1a** and $[\text{PhSCo}(\text{dmg})_2\text{pyr}]$ **1b** (dmg = dimethylglyoxime, pyr = pyridine) is sensitized by both $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ **2** (bpy = 2,2'-bipyridine) and *Michler's* thioketone **3** (4,4'-bis(dimethyl-amino)-thiobenzophenone). Quenching of **2** by the cobalt(III) chelates **1a** and **1b** was studied by luminescence spectroscopy. The quenching rate constants calculated are in the order of magni-

tude of $k_q \approx 10^6 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$. Polychromatic irradiation ($> 250 \text{ nm}$) of **1b** and **3** in the presence of thiophenole (PhSH) leads to hydrogen evolution, whereas long-wavelength (546 nm) irradiation does not. The results of these sensitization experiments support strongly a mechanism of catalyzed photolysis of PhSH as proposed earlier.

Kürzlich konnte gezeigt werden, daß Cobalt(III)-Chelate mit Dioxim-, Salen- bzw. Salphen-Liganden und axial koordinierten Azid- bzw. Thiolationen photochemisch induzierten Redox-Reaktionen unterliegen, wobei die Axial-Liganden oxidiert und reduktiv koordinativ ungesättigte Cobalt(II)-Chelate gebildet werden [1], die interessante Möglichkeiten einer photokatalytischen Wasserstoffherzeugung in Gegenwart geeigneter H-Donoren eröffnen [2]. Für eine potentielle Anwendung dieses photokatalytischen Systems zur Wasserstoffherzeugung mittels Sonnenenergie ist eine spektrale Sensibilisierung erforderlich, da die photochemisch relevanten spektroskopischen Übergänge sowohl für die Cobalt(III)-Chelate als auch für die bisher untersuchten H-Donoren (ausgewählte Thiole) im ultravioletten bzw. energiereichen Spektralbereich liegen [1, 2]. Hier wird über Untersuchungen zur spektralen Sensibilisierung von Azido-bis(dimethylglyoximato)cobalt(III) **1a** bzw. von Thiophenolato-bis(dimethylglyoximato)cobalt(III) **1b** mittels Tris(2,2'-bipyridin)ruthenium(II)-Komplexen ($[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$) **2** bzw. *Michler's* Thioketon **3** berichtet.

 $[\text{LCo}(\text{dmg})_2\text{pyr}]$ **1**

L

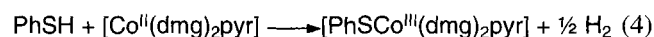
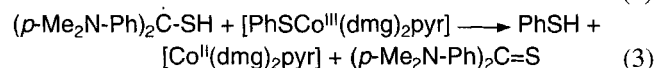
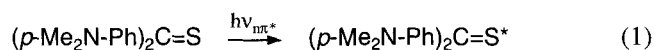
1a N_3^- **1b** PhS^-

Aus der Literatur ist bekannt, daß für eine katalytische Reduktion von Wasser interessante Cobalt(I)-Komplexe durch oxidatives oder reduktives Löschen elektronisch angeregter Zustände von $[\text{RuL}_3]^{2+}$ -Komplexen [3] aus den korrespondierenden Cobalt(II)-Komplexen in Gegenwart eines geeigneten Elektronendonors (z.B. Ethanol, EDTA oder Ascorbat) erzeugt werden können [4].

Auch Versuche zur sensibilisierten Photoreduktion von Cobalt(III)- zu Cobalt(II)-Komplexen sind beschrieben worden [5, 6]. Diese Untersuchungen sind jedoch bislang nicht auf die hier zur Diskussion stehenden, zu den Vitamin B_{12} -Modellverbindungen zählenden Komplexverbindungen ausgedehnt worden.

[Ru(bipy)₃]Cl₂ **2** wurde als Sensibilisator ausgewählt, da die photochemischen und -physikalischen Eigenschaften dieser Komplexverbindung im Detail bekannt sind [3]. **2** zeigt bereits bei Raumtemperatur eine intensive, lösungsmittelabhängige Lumineszenz [7] ($\lambda_{\text{max}} = 612$ nm in EtOH, $\lambda_{\text{max}} = 620$ nm in Acetonitril) mit einer Lebensdauer von 0,67 μs in EtOH [7], 0,87 μs in 2-Propanol [8] bzw. 0,85 μs in Acetonitril [9]. Diese Emission wird Übergängen von vorwiegend triplettangeregten Zuständen in den Grundzustand zugeordnet. Die Lumineszenz-Löschung durch Energie- bzw. Elektronenübertragungsprozesse kann in üblicher Weise über Stern-Volmer-Auswertungen quantitativ erfaßt und damit die Effizienz des Löschvorganges ermittelt werden [10]. Zu berücksichtigen ist dabei jedoch eine Korrektur der Emissionsintensität, die sich auf Grund innerer Filtereffekte erforderlich macht, wenn der Löscher im Bereich der Anregungs- bzw. Emissionswellenlänge des Sensibilisators absorbiert.

Als weiterer Sensibilisator kam *Michlers* Thioketon (4,4'-Bis(dimethylamino)-thiobenzophenon) **3** zur Anwendung, da von *Oishi* und *Nozaki* festgestellt wurde, daß eine photochemische Wasserstofferzeugung aus Thiophenol mittels **1b** in Gegenwart von **3** langwellig sensibilisiert werden kann [11]. Bei langwelliger Anregung ($\lambda_{\text{irr}} > 520$ nm) konnte von diesen Autoren eine sensibilisierte Wasserstofferzeugung nachgewiesen werden. Sie wird auf eine Bindungsspaltung der Co-S-Bindung, ausgehend von der H-Abstraktion des $n \rightarrow \pi^*$ -angeregten Thioketons vom Thiol zurückgeführt (1–4).



Eine experimentelle Bestätigung dieses postulierten Reaktionsweges steht allerdings bislang aus.

Ergebnisse und Diskussion

Bei der Anwendung von [Ru(bpy)₃]Cl₂ **2** als Sensibilisator ist die Auswahl des Lösungsmittels von entscheidender Bedeutung, da zahlreiche Solventien wie Methylchlorid, Chloroform oder Acetonitril im Verlaufe einer photochemischen Anregung mit **2** unter Substitution des Bipyridin-Liganden reagieren [12], wofür bereits die Anregungsstrahlung des Lumineszenzspektrometers ausreichend sein kann. Allerdings weisen die hinsichtlich ihrer Löscheigenschaften untersuchten Komplexverbindungen **1a** und **1b** nur eine geringe Lös-

lichkeit in substitutionsinaktiven Lösungsmitteln wie Wasser, Tetrahydrofuran (THF) oder Ethanol auf, so daß mit der Auswahl von Methylchlorid ein Kompromiß eingegangen werden mußte. Der in diesem Falle durch die Photosubstitution des Sensibilisators verursachte Fehler kann jedoch vernachlässigt werden, da alle absorptions- und lumineszenzspektroskopischen Messungen im Anfangsbereich der Reaktion durchgeführt wurden.

Die Sensibilisierungsexperimente mit **2** führten sowohl im Falle von [N₃Co(dmg)₂pyr] **1a** als auch im Falle von [PhSCo(dmg)₂pyr] **1b** zur Verringerung der Emission des Sensibilisators bei $\lambda = 594$ nm (Abb. 1) und zur spektral sensibilisierten Bildung der entsprechenden Cobalt(II)-Komplexe, wie UV/VIS-spektroskopische Vergleichsmessungen ergaben.

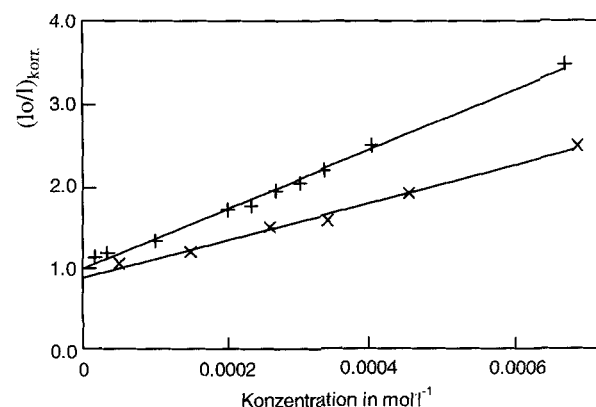


Abb. 1 Stern-Volmer-Plot der Lumineszenzlöschung von [Ru(bipy)₃]Cl₂ **2** durch [N₃Co(dmg)₂pyr] **1a** (+) und [PhSCo(dmg)₂pyr] **1b** (x). ($\lambda_{\text{ex}} = 458$ nm, $\lambda_{\text{em}} = 594$ nm, Methylchlorid, 20 °C)

Die ermittelten Löschgeschwindigkeitskonstanten liegen mit Werten von $k_q = (4.5 \pm 0.2) \times 10^6$ **1a** bzw. $(2.7 \pm 0.2) \times 10^6$ l mol⁻¹ s⁻¹ **1b** bedeutend niedriger als die Diffusionsgeschwindigkeitskonstante im Lösungsmittel Methylchlorid ($k_{\text{diff}} = 1.4 \times 10^{10}$ l mol⁻¹ s⁻¹, 20 °C). Für eine langwellige Sensibilisierung der Co-N- bzw. Co-S-Bindungsspaltung von **1a** bzw. **1b** erscheint daher [Ru(bipy)₂]Cl₂ aufgrund der geringen Effizienz als weniger geeignet. Deshalb wurden die Untersuchungen auf *Michlers* Thioketon **3** ausgedehnt.

Das UV/VIS-Spektrum von *Michlers* Thioketon **3** (Abb. 2) weist neben $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergängen der Aromaten im UV-Bereich zusätzliche $\pi \rightarrow \pi^*$ - (446 nm) und $n \rightarrow \pi^*$ - (553 nm) Übergänge der Thiocarbonylgruppe auf [13]. Diese Übergänge sind gegenüber dem Sauerstoffanalogen durch die relativ niedrige Ionisierungsenergie des nichtbindenden Elektrons im 3p_y-Orbital des Schwefelatoms stark bathochrom verschoben und begründen das Interesse an dieser Verbindung hinsichtlich ihres Sensibilisierungsverhaltens gegenüber **1a** und **1b**.

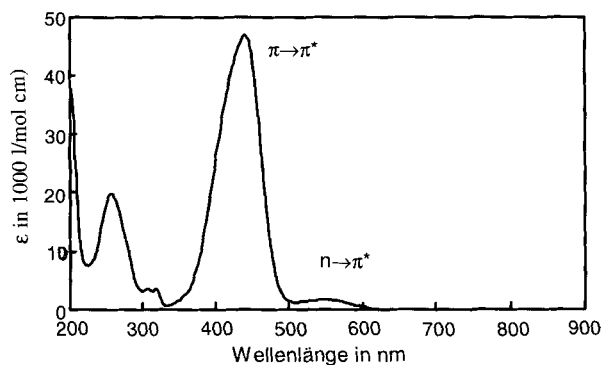


Abb. 2 UV/VIS-Spektrum von *Michlers* Thioketon **3** ($c = 6.5 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, Acetonitril, 1 cm Quarzküvette, Argonatmosphäre).

Es ist bekannt, daß Thioketone in Gegenwart von Sauerstoff durch Anregung der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge in ihre Carbonylanalogen überführt werden können [14, 15]. Des weiteren wird beschrieben, daß bei monochromatischer Bestrahlung ($\lambda_{\text{irr}} = 315$ bzw. 588 nm) von Thiobenzophenon in ethanolischer Lösung unter Argon über intermediäre Benzhydrylthiyl-Radikale Mercaptane und Disulfide gebildet werden [16]. Die nach kurzweiliger Bestrahlung von Thiobenzophenon in Cyclohexan nachgewiesene Bildung von Disulfiden [16] unterstreicht, daß die photoinduzierte H-Abstraktion auch an wenig reaktiven C-H-Bindungen stattfindet.

Wir konnten zeigen, daß die monochromatische Bestrahlung von 4,4'-Bis(dimethylamino)-thiobenzophenon **3** in Acetonitril bei 546 nm zum Abbau der $n \rightarrow \pi^*$ - und $\pi \rightarrow \pi^*$ -Übergänge unter Herausbildung definierter isobestischer Punkte führt (Abb. 3). Ein möglicher Einfluß von Wasser- oder Sauerstoffspuren kann durch die Langzeitstabilität der isobestischen Punkte ausge-

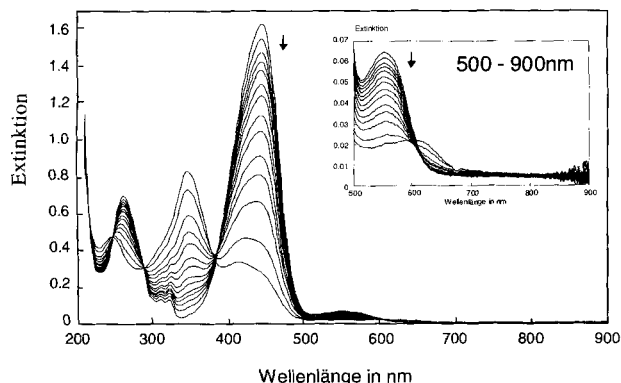


Abb. 3 Photolysespektrum von **3** nach 0, 15, 30, 45, 60, 90, 120, 180, 240, 300, 360, 480, 720 und 1320 s monochromatischer Bestrahlung. Vergrößerter Ausschnitt zeigt den Abbau der $n \rightarrow \pi^*$ -Bande (Acetonitril, $c = 3.7 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$, $\lambda_{\text{irr}} = 546 \text{ nm}$, 1 cm Quarzküvette, 20 °C, Argonatmosphäre).

schlossen werden. Eine detaillierte Aufklärung dieser Photoreaktion, deren Quantenausbeute bezüglich der Ausbleichung von **3** $\Phi_{546} = 0,031$ beträgt, ist weiteren Untersuchungen vorbehalten.

Lumineszenzspektroskopische Untersuchungen an *Michlers* Thioketon **3** bei Raumtemperatur in Acetonitril und Methylenchlorid führten zu keinen eindeutig auswertbaren Ergebnissen. Da **3** bei Anregung des $n \rightarrow \pi^*$ -Überganges mit einer ISC-Ausbeute nahe 1 in den Triplettzustand ($\tau = 1,3 \mu\text{s}$ in Benzol) übergeht [17, 18], kann das Ausbleiben einer Phosphoreszenz durch eine im Vergleich dazu schnelle strahlungslose Desaktivierung verursacht werden. Für Thiofluorenon in Kohlenwasserstoffen wurde auch bei 77 K nur eine schwache Emission nachgewiesen, obwohl die ISC-Aubeute wie bei **3** nahe 1 ist. Dieser Befund wird auf die strahlungslose Desaktivierung des Triplettzustandes infolge des Schweratomeffektes des Schwefels zurückgeführt [19]. Die schnelle Ausbleichung von **3** in Acetonitril spricht daneben für eine chemische Löschung des Triplettzustandes durch Reaktion mit dem Lösungsmittel Acetonitril.

Lösungen von *Michlers* Thioketon **3** und $[\text{N}_3\text{Co}(\text{dmg})_2\text{py}]$ **1a** bzw. $[\text{PhSCo}(\text{dmg})_2\text{py}]$ **1b** in Acetonitril sind thermisch langzeitstabil. Die Auswertung der spektralen Änderungen des Mischspektrums von **1b** und **3** (Abb. 4) während der stationären Photolyse bei monochromatischer Bestrahlung ($\lambda_{\text{irr}} = 546 \text{ nm}$) gestaltet sich durch die Überlagerung photochemischer Reaktionen von *Michlers* Thioketon **3** mit der zu erwartenden Extinktionsabnahme der $\text{S} \rightarrow \text{Co}^{3+}$ -LMCT-Absorption infolge der Co-S-Bindungsspaltung von **1b** als problematisch. Durch Subtraktion der experimentell gesondert ermittelten spektralen Änderungen von **3** nach dem jeweiligen Bestrahlungsschritt in Abwesenheit von **1b** (Abb. 3) konnte jedoch zweifelsfrei der Abbau der S-

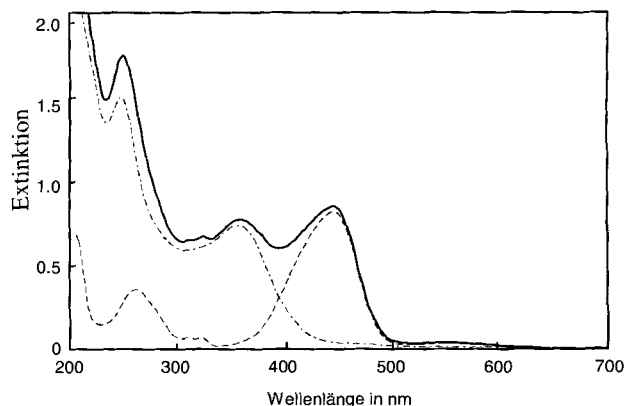


Abb. 4 Mischspektrum von $1.8 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ **3** und $5.5 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ **1b**, (Argonatmosphäre, 20 °C, 1 cm Quarzküvette; --- *Michlers* Thioketon **3**, ···· $[\text{PhSCo}(\text{dmg})_2\text{pyr}]$ **1b**, — Mischspektrum).

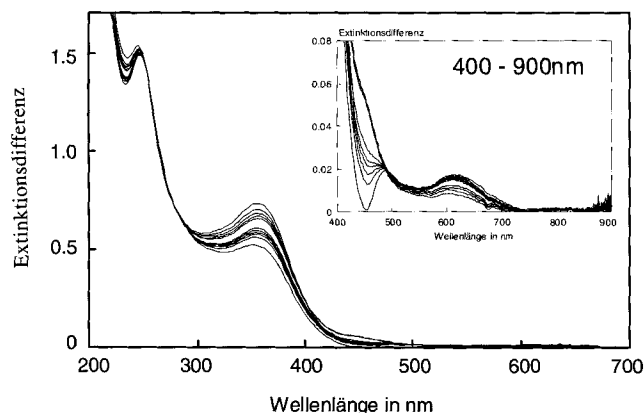


Abb. 5 Langwellig sensibilisierte Homolyse der Co-S-Bindung von **1b** mittels **3** nach 0, 30, 60, 90, 120, 300, 360, 420, 480, 600 und 1020 s monochromatischer Bestrahlung. Das Spektrum von **3** wurde in einem gesonderten Experiment gemessen und nach dem jeweiligen Bestrahlungsschritt subtrahiert. ($3.7 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ **3**, $5.5 \times 10^{-5} \text{ mol l}^{-1}$ **1b**, $\lambda_{\text{irr}} = 546 \text{ nm}$, Acetonitril, Argonatmosphäre, 20°C).

→ Co^{3+} -LMCT von **1b** und damit die langwellig sensibilisierte Spaltung der Co-S-Bindung nachgewiesen werden (Abb. 5). Im Gegensatz zu eingangs genannten Angaben in der Literatur [11] ist bemerkenswert, daß die durch **3** langwellig sensibilisierte Spaltung der Co-S-Bindung in **1b** die Anwesenheit von Thiolen nicht erfordert. Ebenfalls im Gegensatz zu den Angaben in [11] konnten wir in Anwesenheit von Thiophenol bei monochromatischer Anregung der $n \rightarrow \pi^*$ -Übergänge von **3** ($\lambda_{\text{irr}} = 546 \text{ nm}$) weder in Abwesenheit noch in Gegenwart von **1a** bzw. **1b** eine Wasserstoffentwicklung beobachten. Auch die Zugabe von Thiophenol zu vollständig photolysierten Lösungen von **3** und **1b** führte nicht zur Bildung von Wasserstoff. Hingegen führt die polychromatische Bestrahlung ($\lambda_{\text{irr}} > 250 \text{ nm}$) einer Lösung von Thiophenol in Acetonitril in Gegenwart von **3** zu einer Steigerung der Wasserstoffentwicklung von $13,0 \text{ ml h}^{-1}$ (ohne **3**) auf $19,3 \text{ ml h}^{-1}$ (Zusatz von **3**). Der Zusatz von **1a** bzw. **1b** führt unter gleichen Bestrahlungsbedingungen zu einer weiteren Zunahme der H_2 -Bildung auf $19,6 \text{ ml h}^{-1}$.

Die von Oishi [11] und Ohno [16] vorgeschlagene H-Übertragung von Thiophenol im Grundzustand auf **3** im $n-\pi^*$ -angeregten Zustand **2** als erster Schritt der Wasserstoffbildung konnte somit nicht bestätigt werden. Vielmehr stützen die hier vorgelegten Ergebnisse den Reaktionsweg einer durch **3** katalysierten Photolyse [2], wobei die H-Übertragung von elektronisch angeregtem Thiophenol auf photochemisch erzeugte, koordinativ ungesättigte Cobalt(II)-Komplexe bzw. auf Michlers Thioketon **3** im elektronischen Grundzustand eine wesentliche Rolle bei der photochemischen Wasserstoffbildung aus Thiolen spielt.

Dem Bundesministerium für Forschung und Technologie wird für die großzügige Unterstützung bei der Durchführung dieser Untersuchungen gedankt.

Beschreibung der Versuche

Darstellung der Cobaltkomplexe **1a** und **1b**

Die Darstellung, Reinigung und Charakterisierung der Komplexverbindungen **1a** und **1b** erfolgte wie unter [1] angegeben. $[\text{Ru}(\text{bpy})_3]\text{Cl}_2$ **2** und Michlers Thioketon **3** waren kommerziell verfügbar (Merck).

Messungen

Alle Untersuchungen wurden, soweit nicht anderweitig angegeben, in mit Argon gesättigten, spektroskopisch reinen Lösungsmitteln (Merck, Uvasol) bei Raumtemperatur in 1 cm Quarzküvetten durchgeführt.

Die UV/VIS-spektroskopischen Untersuchungen wurden an einem Spektralphotometer der Fa. Varian (CARY 3) und die Lumineszenzspektroskopischen Messungen mit einem Gerät der Firma Perkin Elmer (LS-50) durchgeführt. Stationäre Photolyse-Experimente erfolgten mit einem 150 W Xe-Strahler (AMKO) unter Anwendung eines Monochromators bzw. von Steilkantenfiltern.

Die Sensibilisierungsexperimente mit $[\text{Ru}(\text{bipy})_3]\text{Cl}_2$ **2** ($\lambda_{\text{ex}} = 458 \text{ nm}$, $\lambda_{\text{em}} = 594 \text{ nm}$) wurden in luftgesättigtem, frisch destilliertem Methylenchlorid in einer 1 cm Quarzküvette bei 20°C durchgeführt. Die Korrektur der Eigenabsorption an der Anregungs- bzw. Bestrahlungswellenlänge (innerer Filtereffekt) erfolgte nach [6].

Die Diffusionsgeschwindigkeitskonstante k_{diff} in Methylenchlorid wurde über die Viskosität bei 20°C ($\eta = 0,44 \text{ mPa s}$ [20]) gemäß Gleichung (5) berechnet [21].

$$k_{\text{diff}} = \frac{8RT}{3.06 \cdot 10^{-3} \eta} \quad (5)$$

Für die Berechnung der Differenzspektren, Regressionsdaten und zur Auswertung von Mischungsspektren sowie für kinetische Berechnungen und die Ermittlung von Standardabweichungen kam ein spezielles Computerprogramm CHEMRECH 3.0 in der Programmiersprache Turbobasic zur Anwendung [2].

Die Wasserstoffbestimmung erfolgte wie unter [2] angegeben.

Literatur

- [1] H. Hennig, K. Ritter, J. Prakt. Chem. **337** (1995) 125
- [2] H. Hennig, K. Ritter, R. Billing, J. Prakt. Chem. **338** (1996) 604
- [3] a) A. Juris, V. Balzani, F. Barigoletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, Coord. Chem. Rev. **84** (1988) 85, b) C.-T. Lin, W. Böttcher, M. Chou, C. Creutz, N. Sutin, J. Am. Chem. Soc. **98** (1976) 6536, c) N. Sutin, C. Creutz, Adv. Chem. Ser. **168** (1978) 1, d) N. Sutin, J. Photochem. **10** (1979) 19

- [4] a) C. V. Krishnan, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **103** (1981) 2141; b) C. V. Krishnan, C. Creutz, D. Mahajan, H. A. Schwarz, N. Sutin, *Isr. J. Chem.* **22** (1982) 98; c) C. V. Krishnan, B. S. Brunshwig, C. Creutz, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.* **107** (1985) 2005; d) M. Kirch, J.-M. Lehn, J. P. Sauvage, *Helv. Chim. Acta* **62** (1979) 1345
- [5] M. Yagi, K. Okajima, Y. Kurimura, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **88** (1992) 1411
- [6] W. Böttcher, A. Haim, *J. Am. Chem. Soc.* **102** (1980) 1564
- [7] E. Fujita, S. J. Milder, B. S. Brunshwig, *Inorg. Chem.* **31** (1992) 2079
- [8] G. Navon, N. Sutin, *Inorg. Chem.* **13** (1974) 2159
- [9] R. C. Young, T. J. Meyer, D. G. Whitten, *J. Am. Chem. Soc.* **98** (1976) 286
- [10] H. G. O. Becker, *Einführung in die Photochemie*, Dtsch. Verl. d. Wissensch., Berlin (3. Auflage) 1991
- [11] S. Oishi, K. Nozaki, *Chem. Lett.* **1979**, 549
- [12] A. Juris, V. Balzani, F. Barigeletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, *Coord. Chem. Rev.* **84** (1988) 85
- [13] a) D. S. L. Blackwell, C. C. Liao, R. O. Lotfy, P. de Mayo, S. Paszyc, *Mol. Photochem.* **4** (1972) 171; b) A. Safarzadeh-Amiri, R. E. Verall, R. P. Steer, *Can. J. Chem.* **61** (1983) 894; c) D. A. Capizanio, H. J. Pownall, J. R. Huber, *J. Photochem.* **3** (1974) 225; d) M. Mahaney, J. R. Huber, *J. Mol. Spectrosc.* **87** (1981) 438; e) A. H. Maki, P. Svejda, J. R. Huber, *Chem. Phys.* **32** (1978) 369; f) A. Burawoy, *Tetrahedron* **2** (1958) 123
- [14] a) N. Ishibe, M. Odani, M. Sunami, *J. Chem. Soc. B* **1971**, 1837; b) S. Tamagaki, R. Akatsuka, M. Nakamura, S. Kozuka, *Tetrahedron Lett.* **1979**, 3665; c) B. Zwanenburg, A. Wagenaar, J. Strating, *Tetrahedron Lett.* **1970**, 4683; d) R. Rajas, V. Ramamurthy, *Tetrahedron Lett.* **1978**, 5127
- [15] P. Arjunan, V. Ramamurthy, K. Venkatesan, *J. Org. Chem.* **49** (1984) 1765
- [16] A. Ohno, N. Kito, *Int. J. Sulfur Chem. A* **1** (1971) 26
- [17] C. V. Kumar, L. Quin, P. K. Das, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **80** (1984) 783
- [18] D. R. Kemp, P. de Mayo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1972**, 233
- [19] O. Serafimov, U. Brühlmann, J. R. Huber, *Ber. Bunsenges.* **79** (1975) 202
- [20] G. Eppert, *Einführung in die schnelle Flüssigkeitschromatographie*: Akademie-Verlag, Berlin 1988
- [21] C. A. Parker, *Photoluminescence of Solutions*: Elsevier, Amsterdam 1968

Korrespondenzanschrift:

Prof. Dr. H. Hennig

Institut für Anorganische Chemie der Universität Leipzig

Talstr. 35

D-04103 Leipzig

E-Mail: hennigho@sonne.tachemie.uni-leipzig.de