

Journal of Organometallic Chemistry, 427 (1992) 33–38
 Elsevier Sequoia S.A., Lausanne
 JOM 22394

Molekülstruktur und Ladungsverteilung in metallorganischen Verbindungen der 4f- und 5f-Elemente

II *. Dielektrische Untersuchungen an metallorganischen Komplexen der 4f- und Übergangselemente mit C_{3v} - und D_{3h} -Molekülsymmetrie

Ralph Maier ^a, B. Kanellakopulos ^a und Christos Apostolidis ^b

^a *Institut für Heiße Chemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Postfach 3640, W-7500 Karlsruhe (Deutschland)*

^b *Kommission der Europäischen Gemeinschaften, Institut für Transurane, Postfach 2340, W-7500 Karlsruhe (Deutschland)*

(Eingegangen den 1. August 1991)

Abstract

The electric dipole moments of $\text{Pr}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3 \cdot \text{OC}_4\text{H}_8$ and $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{NCC}_2\text{H}_5$ with a quasi- C_{3v} molecular symmetry and of $\text{Sc}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$, $\text{Cl}_3\text{In} \cdot 2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, and $\text{Cp}_3\text{La} \cdot 2\text{NCC}_2\text{H}_5$ with D_{3h} molecular symmetry were measured in benzene solutions. As expected, the compounds with D_{3h} symmetry do not exhibit a dipole moment, while the compounds with C_{3v} symmetry show a dipole moment higher than 4 D. The experimental values are in excellent agreement with the values calculated from crystallographic data. The possibility for accurate predictions about distances and angles in homologous compounds with unsolved crystal structure is discussed.

Zusammenfassung

Das elektrische Dipolmoment von $\text{Pr}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3 \cdot \text{OC}_4\text{H}_8$ und $\text{Cp}_3\text{Pr} \cdot \text{NCC}_2\text{H}_5$ mit C_{3v} -Molekülsymmetrie sowie von $\text{Sc}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$, $\text{Cl}_3\text{In} \cdot 2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, und $\text{Cp}_3\text{La} \cdot 2\text{NCC}_2\text{H}_5$ mit D_{3h} -Molekülsymmetrie wurden in benzolischen Lösungen gemessen. Während die Verbindungsklasse mit D_{3h} -Symmetrie erwartungsgemäß kein Dipolmoment aufweist, ist das Dipolmoment der Verbindungsklasse mit C_{3v} -Symmetrie sehr hoch (> 4 D). Das experimentell gemessene Dipolmoment stimmt mit dem aus kristallographischen Daten berechneten ausgezeichnet überein. Es wird die Möglichkeit diskutiert, aus Messungen der Ladungsverteilung Vorausagen betreffs Abstände und Winkel in homologen Verbindungen mit nicht aufgeklärter Kristall- und Molekülstruktur zu treffen.

Correspondence to: Dr. B. Kanellakopulos, Institut für Heiße Chemie, Kernforschungszentrum Karlsruhe, Postfach 3640, W-7500 Karlsruhe, Deutschland.

* I. Mitteilung siehe Lit. 61.

Einleitung

In den fünfziger und sechziger Jahren gelang es Fischer [1–14], Weiss [15–19], Hieber [20] und Mitarbeitern [21–25], Chatt und Mitarbeitern [26–36] sowie anderen Arbeitskreisen [37–45] anhand durchgeführter Dipolmomentmessungen wichtige Aussagen über die Molekülgeometrie von neutralen metallorganischen Komplexen der Übergangs- und Hauptgruppenelemente zu treffen.

Strohmeier, Hellmann und Liptay [46–48] wandten dieselbe Methode durch systematische Untersuchungen und Berechnungen der Partialmomente zwischen Zentralion und Liganden zur Strukturaufklärung von Übergangsmetallcarbonylkomplexen an. Es konnte gezeigt werden, daß dielektrische Untersuchungen in unpolaren Lösungsmitteln eine gute Untersuchungsmethode zur Molekülstrukturaufklärung darstellen.

Am Beispiel metallorganischer Komplexe mit D_{3h} - und C_{3v} -Molekülsymmetrie soll nun hier kurz demonstriert werden, daß das experimentell erfaßbare elektrische Dipolmoment wichtige Aussagen über die Ladungsverteilung und damit über die Molekülstruktur der untersuchten Verbindung zuläßt.

Während Moleküle mit einer D_{3h} -Molekülsymmetrie aufgrund ihrer zentrosymmetrischen Ladungsverteilung unpolar sind und kein Dipolmoment besitzen sollten, sind Komplexe mit einer C_{3v} -Molekülsymmetrie polar und weisen längs der C_3 -Achse ein relativ hohes Dipolmoment auf.

Ergebnisse und Diskussion

Moleküle mit D_{3h} -Molekülsymmetrie

Die Molekülstruktur zahlreicher Moleküle mit D_{3h} -Molekülgeometrie konnte durch Röntgenstrukturanalyse an Einkristallen aufgeklärt werden [57]. Die Ladungsverteilung wird hier am Beispiel des 1:2-Adduktes von Indiumtrichlorid mit Triethylamin, $\text{Cl}_3\text{In} \cdot 2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ (1), des 1:2-Adduktes von Tris(cyclopentadienyl)-Lanthan(III) mit Propionitril, $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{La} \cdot 2\text{NCC}_2\text{H}_5$ (2) und des Tris(bis-trimethylsilylamin)-Scandium(III), $\text{Sc}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_3]_3$ (3) diskutiert. Wie aus den in Tabelle 1 zusammengefaßten kristallographischen Daten der untersuchten Komplexe entnommen werden kann, ist die D_{3h} -Molekülgeometrie der Komplexe nicht oder nur geringfügig gestört.

Während in der festen Phase der Scandium-Komplex 3 aufgrund von intermolekularen Wechselwirkungen eine C_{3v} -Symmetrie aufweist [52], besitzt die Verbindung in der Gasphase eindeutig eine D_{3h} -Symmetrie [53]. In stark verdünnten Lösungen (10^{-4} – 10^{-5} mol/l) konnten wir zeigen, daß Wechselwirkungen zwischen den Molekülen untereinander in Analogie zur Gasphase auszuschließen sind, so daß in verdünnten Lösungen ebenfalls isolierte Moleküle mit fast idealer D_{3h} -Molekülsymmetrie vorliegen.

Das Dipolmoment setzt sich vektoriell additiv aus den einzelnen Partialmomenten senkrecht und parallel zur C_3 -Hauptsymmetrieachse des Molekül zusammen.

$$\begin{aligned} \mu_{\text{exp}} = & \left\{ \left[\sum r_{\text{M-X}(i)} \cdot q_{\text{eff}(\text{X}(i))} \cdot \cos(\phi_i) + \mu_{\text{M-B}(1)} \cdot \cos(\psi/2) - \mu_{\text{M-B}(2)} \cdot \cos(\psi/2) \right]^2 \right. \\ & \times \left[\mu_{\text{M-B}(1)} \cdot \sin(\psi/2) - \mu_{\text{M-B}(2)} \cdot \sin(\psi/2) \right. \\ & \left. \left. + \sum r_{\text{M-X}(i)} \cdot q_{\text{eff}(\text{X}(i))} \cdot \sin(\phi_i) \right]^2 \right\}^{1/2} \end{aligned} \quad (1)$$

Tabelle 1

Strukturdaten einiger metallorganischer Komplexe mit D_{3h} - und C_{3v} -Molekülsymmetrie (r in pm; Winkel in $^\circ$)^a

	1 [51]	2 [49]	3 [53]	4 ^b diese Arbeit	5 [50]
Symmetrie:	D_{3h}	D_{3h}	D_{3h}	C_{3v}	C_{3v}
$r_{M-X(1)}$	237.6(4)	256.2(9)	202(3)	231(4)	252.4(5)
$r_{M-X(2)}$	237.6(4)	255.3(9)	202(3)	231(4)	255.2(5)
$r_{M-X(3)}$	234.3(8)	255.3(9)	202(3)	231(4)	255.8(5)
$r_{M-B(1)}$	234.5(19)	275.9(9)	–	255.5	265.7(5)
$r_{M-B(2)}$	232.0(20)	275.6(9)	–	–	–
X(1)–M–X(2)	121.27(14)	119.3(4)	119.5(15)	117.4	118.7(2)
X(1)–M–X(3)	117.45(19)	117.7(4)	119.5(15)	117.4	118.2(2)
X(2)–M–X(3)	121.27(14)	122.9(4)	119.5(15)	117.4	116.8(2)
X(<i>i</i>)–M–X(<i>j</i>) ^d	120.00	120.0	120.0	117.4 ^c	117.4 ^c
X(1)–M–B(1)	89.39(32)	91.4(2)	–	99.34	97.2(2)
X(2)–M–B(1)	89.39(32)	89.1(2)	–	99.34	98.4(2)
X(3)–M–B(1)	90.80(60)	89.7(2)	–	99.34	99.7(2)
X(<i>i</i>)–M–B(1) ^d	89.86	90.0(2)	–	99.34 ^c	99.34 ^c
X(1)–M–B(2)	90.66(29)	90.5(2)	–	–	–
X(2)–M–B(2)	90.66(29)	91.3(2)	–	–	–
X(3)–M–B(2)	89.10(50)	88.0(2)	–	–	–
X(<i>i</i>)–M–B(2) ^d	90.14	89.9(2)	–	–	–
B(1)–M–B(2)	179.90	177.5(2)	–	–	–

^a 1: $Cl_3In \cdot 2N(C_2H_5)_3$; 2: $Cp_3La \cdot 2NCC_2H_5$; 3: $Sc[N(SiMe_3)_2]_3$; 4: $Pr[N(SiMe_3)_2]_3 \cdot THF$; 5: $Cp_3La \cdot NCC_2H_5$. ^b Strukturdaten ermittelt aus den Molekülstrukturen der Komplexe $Pr[N(SiMe_3)_2]_3$ [55] und $Cp_3Pr \cdot OC_4H_8$ [56]. ^c Mittlerer Winkel aus den $Cp_3Ln \cdot B$ -Verbindungen ($Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Lu$) [57]. ^d Mittelwert, der für die Berechnungen verwendet wurde.

Die Beiträge der drei Liganden X (Cl, Cp und $N(Si(CH_3)_2)_2$) senkrecht zur C_3 -Achse ($r_{M-X(i)} \cdot q_{eff(X(i))} \cdot \sin(\phi_i) = 0.00$ D) heben sich aufgrund der rotations-symmetrischen Anordnung um das Zentralion auf (Fig. 1a). Aufgrund der Aromatizität des Cyclopentadienylringes ist die effektive Ladung des Cp-Liganden gleich $1e^-$, während dem Cl^- -Liganden eine effektive Ladung von $0.92 e^-$, analog den Chloridliganden im $(C_5H_5)_2TcCl$ ($q_{eff(Cl^-)} = 0.915 e^-$) bzw. im $(C_5H_5)_2ZrCl_2$ ($q_{eff(Cl^-)} = 0.922 e^-$), zugeschrieben werden kann [54].

Anhand der bekannten Abstände und Winkel können die Dipolmomente der jeweiligen Moleküle nach der Gl. 1 berechnet werden. Die berechneten Dipolmo-

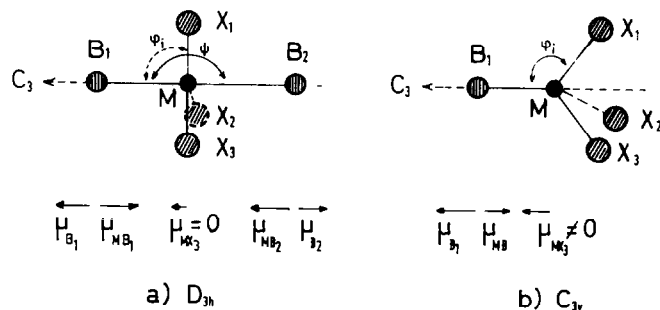


Fig. 1

Tabelle 2

Experimentell bestimmte (μ_{exp}) und berechnete (μ_{calc}) Dipolmomente sowie berechnete Partialmomente für verschiedene Komplexe mit D_{3h} - und C_{3v} -Molekülsymmetrie (in D) ^{a,b}

	1	2	3	4	5
μ_{exp}	0.00	0.00	0.00	4.27	5.89
$\mu_{\text{MX3} \perp}$	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
$\mu_{\text{MX3} \parallel}$	0.00	0.00	0.00	5.21	6.06
$\mu_{\text{M-B}}$	4.68	3.67	–	2.65	3.67
$\mu_{\text{MB2} \perp}$	0.00	0.00	–	–	–
$\mu_{\text{MB2} \parallel}$	0.05	0.00	–	–	–
μ_{B}	1.42	3.54	–	1.65	3.54
μ_{calc}	0.03	0.00	0.00	4.21	5.92
$\Delta\mu$	0.03	0.00	0.00	0.06	0.00

^a 1: $\text{Cl}_3\text{In} \cdot 2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$; 2: $\text{Cp}_3\text{La} \cdot 2\text{NCC}_2\text{H}_5$; 3: $\text{Sc}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$; 4: $\text{Pr}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3 \cdot \text{THF}$; 5: $\text{Cp}_3\text{La} \cdot \text{NCC}_2\text{H}_5$. ^b \perp : senkrecht zur C_3 -Achse; \parallel : parallel zur C_3 -Achse.

mente betragen 0.03 D für $\text{Cl}_3\text{In} \cdot 2\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$, 0.00 D für $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{La} \cdot 2\text{NCC}_2\text{H}_5$ und 0.00 D für $\text{Sc}[\text{N}(\text{Si}(\text{CH}_3)_2)_3]$. Die experimentell gemessenen Dipolmomente zeigen eindeutig, daß alle drei Komplexe vollkommen unpolar sind (Tabelle 2).

Moleküle mit C_{3v} -Molekülsymmetrie

Die Molekülstruktur zahlreicher metallorganischer Komplexe mit C_{3v} -Molekülsymmetrie wurde ebenfalls aufgeklärt. Dazu gehören u.a. 1:1-Addukte der Tris(cyclopentadienyl)-Lanthanoide(III) mit Lewis-Basen B (C_5H_5)₃Ln · B sowie Tris(cyclopentadienyl)-Komplexe der vierwertigen Actinoide mit einem negativen Liganden X, (C_5H_5)₃AnX. Exemplarisch werden hier das 1:1-Addukt des Tris(trimethylsilylamin)-Praseodym(III) mit Tetrahydrofuran, $\text{Pr}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3 \cdot \text{OC}_4\text{H}_8$ (4) und das 1:1-Addukt des Tris(cyclopentadienyl)-Lanthan(III) mit Propionitril, (C_5H_5)₃La · NCC_2H_5 (5) herausgegriffen und die Ladungsverteilung diskutiert. Das Pr^{III} -Zentralion weist in 4 die gleiche Koordination wie im 1:1-Addukt des Tris(cyclopentadienyl)- Pr^{III} mit Tetrahydrofuran (C_5H_5)₃Pr · OC_4H_8 , auf [56]. Bindungsabstände und Winkel in 4 werden aus der adduktfreien Verbindung $\text{Pr}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3$ entnommen, dessen Molekülstruktur aus kristallographischen Untersuchungen bekannt ist [55].

Die Polarität von Komplexen mit C_{3v} -Symmetrie ist längs der C_3 -Achse ausgerichtet, da die Liganden X (Cp und $\text{N}(\text{SiMe}_3)_2$) analog den Komplexen mit D_{3h} -Molekülsymmetrie rotationssymmetrisch um die C_3 -Achse angeordnet sind und die Ln–O-Bindung der koordinierten Base mit der C_3 -Achse zusammenfällt (Fig. 1b). Demnach berechnet sich das Dipolmoment mit den aus den Kristallstrukturanalysen bekannten Daten (Tabelle 1) nach der Gleichung:

$$\mu_{\text{exp}} = \sum r_{\text{M-X}(i)} \cdot q_{\text{eff}(X(i))} \cdot \sin(\phi_i - 90) + \mu_{\text{B}} - \mu_{\text{M-B}} \quad (2)$$

Die berechneten Dipolmomente (4.21 D für $\text{Pr}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]_3 \cdot \text{OC}_4\text{H}_8$ (4) und 5.92 D für $(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{La} \cdot \text{NCC}_2\text{H}_5$ (5)) stehen in ausgezeichneter Übereinstimmung mit den experimentell bestimmten Dipolmomenten 4.27 für 4 und 5.89 D für 5 (Tabelle 2).

Schlußfolgerungen und Ausblick

Das experimentell bestimmte elektrische Dipolmoment gibt zuverlässige Auskunft über die Molekülgeometrie des untersuchten Komplexes und stellt eine einfache Methode zur Unterscheidung zwischen Molekülen verschiedener Molekülsymmetrie dar. Weiterhin können Aussagen über Winkel und Abstände in Molekülen gemacht werden, deren Kristallstrukturaufklärung noch aussteht [61].

Experimentelles

Alle Verbindungen wurden nach klassischen Präparationsmethoden aus den wasserfreien Trichloriden der Metalle mit den entsprechenden Alkalisalzen der Liganden ($\text{K}(\text{C}_5\text{H}_5)$ bzw. $\text{Li}[\text{N}(\text{SiMe}_3)_2]$) und den Lewis-Basen B, wie in der Literatur früher beschrieben (1: [58], 2: [50], 3: [59], 4: [60] und diese Arbeit) und 5: [50]) synthetisiert. Die getrockneten Reaktionsprodukte wurden durch Extraktion mit Pentan (1, 3, 4, 5) bzw. durch Umkristallisation aus Acetonitril (2) feingereinigt. Sämtliche Manipulationen wurden unter Argon durchgeführt. Die Dipolmomente der Komplexe wurden mit einem Dipolmeter, DM 01, der Fa. WTW Weinheim ermittelt.

Literatur

- 1 E.O. Fischer und W. Hafner, Z. Naturforsch., Teil B, 10 (1955) 665.
- 2 E.O. Fischer und H.Z. Grubert, Z. Anorg. Allg. Chem., 286 (1956) 237.
- 3 E.O. Fischer und S. Schreiner, Chem. Ber., 92 (1959) 938.
- 4 E.O. Fischer und H.P. Hoffmann, Chem. Ber., 92 (1959) 482.
- 5 E.O. Fischer und S. Schreiner, Chem. Ber., 93 (1960) 1417.
- 6 E.O. Fischer und A. Treiber, Chem. Ber., 94 (1961) 2193.
- 7 E.O. Fischer und G. Bürger, Chem. Ber., 94 (1961) 2409.
- 8 E.O. Fischer und G. Bürger, Z. Naturforsch., Teil B, 16 (1961) 702.
- 9 E.O. Fischer und Y. Hristidu, Chem. Ber., 95 (1962) 253; Z. Naturforsch., Teil B, 17 (1962) 274.
- 10 B.R. Willeford und E.O. Fischer, Naturwissenschaften, 51 (1963) 38.
- 11 E.O. Fischer und H. Fischer, J. Organomet. Chem., 3 (1965) 181.
- 12 G. Huttner und E.O. Fischer, J. Organomet. Chem., 3 (1965) 330.
- 13 E.O. Fischer und H. Fischer, J. Organomet. Chem., 6 (1966) 141.
- 14 E.O. Fischer und L. Knauß, Chem. Ber., 102 (1969) 223.
- 15 E. Weiss, Z. Anorg. Allg. Chem., 287 (1956) 223.
- 16 E. Weiss, Z. Anorg. Allg. Chem., 287 (1956) 236.
- 17 E. Weiss und W. Hübel, Chem. Ber., 95 (1962) 1178.
- 18 E. Weiss und W. Hübel, Chem. Ber., 95 (1962) 1186.
- 19 H.D. Murdoch und E. Weiss, Helv. Chim. Acta, 46 (1963) 1588.
- 20 W. Hieber und G. Wagner, Z. Naturforsch., Teil B, 13 (1958) 339.
- 21 G.N. Schrauzer und H. Thyret, Z. Naturforsch., Teil B, 17 (1962) 73.
- 22 W. Langhauser, Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 1965, S. 1–65.
- 23 H. Bock und H. tom Dieck, Chem. Ber., 99 (1966) 213.
- 24 R.D. Fischer und K. Noack, J. Organomet. Chem., 16 (1969) 125.
- 25 H.P. Fritz, F.H. Köhler und K.E. Schwarzahns, J. Organomet. Chem., 19 (1969) 449.
- 26 J. Chatt und B.L. Shaw, J. Chem. Soc., (1959) 705.
- 27 J. Chatt und F.A. Hart, J. Chem. Soc., (1960) 1378.
- 28 J. Chatt, Proceedings, (1962) 318.
- 29 J. Chatt und A.E. Underhill, J. Chem. Soc., (1963) 2088.
- 30 J. Chatt, R.G. Guy, L.A. Duncanson und D.T. Thompson, J. Chem. Soc., (1963) 5170.
- 31 J. Chatt und D.A. Thornton, J. Chem. Soc., (1964) 1005.
- 32 J. Chatt, J.D. Garforth, N.P. Johnson und G.A. Rowe, J. Chem. Soc., (1964) 1012.
- 33 J. Chatt, N.P. Johnson und B.L. Shaw, J. Chem. Soc., (1964) 1625.
- 34 J. Chatt und D.T. Thompson, J. Chem. Soc., (1964) 2713.

- 35 J. Chatt, B.L. Shaw und A.E. Field, *J. Chem. Soc.*, (1964) 3466.
- 36 G. Booth und J. Chatt, *J. Chem. Soc. A*, (1969) 2131.
- 37 H.H. Richmond und H. Freiser, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 2022.
- 38 D.A. Semenow und J.D. Roberts, *J. Am. Chem. Soc.*, 79 (1957) 2741.
- 39 J.R. Leto und F.A. Cotton, *J. Am. Chem. Soc.*, 81 (1960) 2970.
- 40 S.A. Giddings und R.J. Best, *J. Am. Chem. Soc.*, 83 (1961) 2393.
- 41 M. Bigorgne und C. Messler, *J. Organomet. Chem.*, 2 (1964) 79.
- 42 F. Calderazzo, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 223.
- 43 E.M. Brainina und G.G. Duoryantseva, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1967) 442; *idem*, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, (1967) 427.
- 44 E.N. Kharlamova, E.M. Brainina und E.N. Guryanova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, (1970) 2468; *idem*, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.*, (1970) 2621.
- 45 A. Jensen, V.H. Christiansen, J.F. Hansen, T. Litkowski und J.L. Burmeister, *Acta Chem. Scand.*, 26 (1972) 2898.
- 46 W. Liptay, W. Strohmeier und H. Hellmann, *Ber. Bunsenges.*, 68 (1964) 91.
- 47 W. Strohmeier und H. Hellmann, *Ber. Bunsenges.*, 68 (1964) 481.
- 48 W. Strohmeier und H. Hellmann, *Ber. Bunsenges.*, 69 (1965) 178.
- 49 M.R. Spirlet, J. Rebizant, C. Apostolidis und B. Kanellakopoulos, *Acta Crystallogr., Sect. C*, 43 (1987) 2322.
- 50 M.R. Spirlet, J. Rebizant, C. Apostolidis und B. Kanellakopoulos, *Inorg. Chim. Acta*, 139 (1987) 211.
- 51 R. Karia, G.R. Willey und M.G.B. Drew, *Acta Crystallogr., Sect. C* 42 (1986) 558.
- 52 J.S. Ghotra, M.B. Hursthouse und A.J. Welch, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1973) 669.
- 53 T. Fjeldberg und R.A. Andersen, *J. Mol. Struct.*, 128 (1985) 49.
- 54 C. Apostolidis, B. Kanellakopoulos, R. Maier, J. Rebizant und M.L. Ziegler, *J. Organomet. Chem.*, 409 (1991) 343.
- 55 T. Fjeldberg und R.A. Andersen, *J. Mol. Struct.*, 129 (1985) 93.
- 56 Fan Yuguo, Lü Punzhe, Jin Zhonsheng und Cheng Wenqi, *Sci. Sin.*, 27B (1984) 993.
- 57 R. Maier, Dissertation, Universität Heidelberg, 1989; *KfK-Bericht* 4623, 1989.
- 58 I.R. Beattie, T. Gilson und G.A. Ozin, *J. Chem. Soc. A*, (1968) 1092.
- 59 E.C. Alyea, D.C. Bradley und R.G. Copperthwaithe, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, (1972) 1580.
- 60 D.C. Bradley, J.S. Ghotra und F.A. Hart, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, (1972) 349.
- 61 B. Kanellakopoulos, R. Maier und J. Heuser, *J. Alloys Comp.*, 176 (1991) 89.