

Kristallchemische Analyse der Stereochemie des Kations und Anions in Bis(triphenylphosphin)iminium-di(phthalocyaninato)metallaten der Seltenen Erden, (PNP)[Ln(Pc²⁻)₂]·xH₂O (Ln = La, Gd, Tm; x ≤ 0,5)

Crystalchemical Analysis of the Stereochemistry of the Cations and Anions in Bis(triphenylphosphine)iminium Di(phthalocyaninato)metalates of the Rare Earth Elements, (PNP)[Ln(Pc²⁻)₂]·xH₂O (Ln = La, Gd, Tm; x ≤ 0.5)

Mohsen Safarpour Haghghi, Andreas Franken, Heiner Homborg*

Institut für Anorganische Chemie der Christian-Albrechts-Universität, Olshausenstraße 40, D-24098 Kiel

Z. Naturforsch. **49b**, 812–820 (1994); eingegangen am 22. Februar 1994

Di(phthalocyaninato)metalates, Rare Earth Metal Complexes, Bis(triphenylphosphine)iminium Cation, Crystal Structure, IR Spectra

Of the isostructural series of monoclinic (PNP)[Ln(Pc)₂]·xH₂O compounds (Ln = La … Tm) the crystal structures of the complex salts of tervalent La (**1**), Gd (**2**) and Tm (**3**) have been determined by single crystal X-ray diffraction analysis. Unit cell data for **2**: space group P2₁/c; *a* = 15.172(8), *b* = 20.826(2), *c* = 25.876(3) Å, β = 95.19(3)°, *V* = 8143(4) Å³, *Z* = 4; **1** and **3** are isostructural with **2**. The lanthanide ion occupies the center of a nearly ideal square antiprism, although the two staggered phthalocyanine rings are severely distorted in an unsymmetrical funnel-shaped fashion due to electronic, steric, and packing influences in the crystal lattice. Steric effects dictate also the geometry of the PNP cation, which adopts a hybrid conformation whose structural characteristics are between the common linear and bent conformers with medium short P–N distances (1.562 Å) and large P–N–P angles in the range 165.6° (**1**) > 158.3° (**2**) > 156.1° (**3**). The strong IR bands at *ca.* 1375 cm⁻¹ assigned to the asym. (P–N) stretch are diagnostic for this hybrid conformation. The presence of water of crystallization in the periphery of the diphthalocyanine anion is confirmed. The shortest contact distance is observed to one of the bridging nitrogen atoms of the Pc²⁻ ligand (3.02 Å) indicating a weak (HO–H…N) hydrogen bond.

Einleitung

Sandwich-artige Diphthalocyanine sind von Lanthaniden und Aktiniden sowie von Elementen der dritten und vierten Gruppe bekannt. Eine Auswahl aus dem inzwischen überaus reichhaltigen Literaturangebot findet sich in den Zitaten [1–3]. Wegen der vielfarbigen Elektrochromie haben insbesondere die leicht zugänglichen Diphthalocyanine des Lutetiums als Farbkomponente zukünftiger Display-Technologien großes Interesse gefunden [4]. Außer für anwendungsorientierte Themenkreise bietet die homologe Reihe der Diphthalocyanine der Seltenen Erden der Grundlagenforschung eine einzigartige Gelegenheit, feinste Variationen im physikalischen und chemischen Verhalten abhängig vom sich schrittweise

ändernden Metallatom zu studieren. Nach einer Optimierung der Synthese der Komplexe der frühen Lanthanide [1], haben wir zunächst das spektroskopische Verhalten zahlreicher Komplexsalze der nichtradikalischen Diphthalocyaninatometallate mit unterschiedlichen Kationen mit Hilfe der Multikern-NMR- [5], Elektronenabsorptions-, FIR/MIR- und Resonanz-Raman-Spektren [6] systematisch untersucht. Dabei fanden wir im Falle der Bis(triphenylphosphin)iminium-di(phthalocyaninato)metallate(III)((PNP)[Ln(Pc²⁻)₂] (PNP: Bis(triphenylphosphin)iminium; Ln: La … (Pm) … Lu; Pc²⁻: C₃₂H₁₆N₈²⁻) eine Lanthanid-abhängige asym. (P–N)-Valenzschwingung ($\nu_{as}(P-N)$), für die wir ein Gleichgewicht zwischen der seltenen linearen und der gewinkelten Konformation des PNP-Kations postulierten. Außerdem erhielten wir aus Fast-Atom-Bombardment-Massen- [1] und ¹H-, ¹⁷O-NMR-Spektren [5] Hinweise auf die Anwesenheit von Wasser. In der vorliegenden Arbeit ist uns durch die Kombination röntgenographischer und IR-spektroskopischer Methoden eine weitere Klärung dieser Be-

* Sonderdruckanforderungen an Dr. H. Homborg.

0932-0776/94/0600-0812 \$ 06.00

© Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, D-72072 Tübingen

obachtungen gelungen, und so berichten wir im folgenden über eine bemerkenswerte Flexibilität des PNP-Kations, eine neue Strukturvariante von Diphthalocyaninen sowie über das Vorliegen von Hydratwasser.

Experimenteller Teil

Synthese von Bis(triphenylphosphin)iminium-di(phthalocyaninato)lanthanat(1), -gadolinat(2)- und -thulat(3)-hydrat ((PNP)[Ln(Pc²⁻)₂]_xH₂O; Ln = La, Gd, Tm; x ≤ 0,5)

Die im Titel genannten Komplexsalze (1), (2) und (3) wurden in Anlehnung an [1, 7] synthetisiert. Das Kalium-haltige Rohprodukt wurde zusammen mit Kaliumhydroxid in Aceton/Methanol (1:1) gelöst. Die Lösung wurde filtriert, und nach Zugabe von überschüssigem Bis(triphenylphosphin)iminium-bromid fielen die Komplexsalze aus. Sie wurden von der Mutterlauge abgetrennt, mehrmals mit Methanol gewaschen und unter verminderter Druck getrocknet. Danach wurden sie aus Dichlormethan/Methanol (1:1) umkristallisiert: für das La-Salz wurden wasserfreie und für das Gd-Salz wasserhaltige Lösungsmittel verwendet; für das Tm-Salz wurde zusätzlich 5% Wasser hinzugefügt. Es wurden röntgenographisch geeignete Kristalle erhalten, deren Elementaranalyse (C, H, N) mit der berechneten Bruttozusammensetzung sehr gut übereinstimmte [7].

Instrumentelles

Der C-, H- und N-Gehalt wurde durch Verbrennungsanalyse mit einem CHN-Rapid-Elementaranalysator der Fa. Heraeus GmbH bestimmt. Die MIR-Spektren wurden mit einem FT-IR-Interferometer NIC 5DXB der Fa. Nicolet Instruments

GmbH bei R.T. gemessen; die KBr-Preßlinge enthielten die gleiche Komplexsalzkonzentration (ca. 1 mg Komplexsalz/350 mg KBr). Die Pulverdiffraktogramme der homologen Komplexsalze (PNP)[Ln(Pc²⁻)₂] (Ln = La bis Lu) [1, 7] wurden mit einem Pulverdiffraktometer D 500 der Fa. Siemens AG mit CuK_α-Strahlung gemessen. Die 2θ-Werte von isotypem monoklinem (PNP)[Ln(Pc²⁻)₂] (Ln: La bis Tm) wurden auf der Grundlage der nachfolgenden Einkristallstrukturdaten mit dem Programm LAZY-PULVERIX [8] indiziert.

Für die röntgenographischen Kristallstrukturbestimmungen wurden Kristalle von (1), (2) und (3) der ungefähren Dimension 0,2×0,4×0,6 mm³ ausgewählt. Die Gitterkonstanten der monoklinen Elementarzellen (Tab. I) und die Orientierungsmatrix für die Datensammlung wurden auf einem CAD 4 Diffraktometer der Fa. Enraf-Nonius GmbH anhand von 25 sorgfältig zentrierten Reflexen hoher Beugungswinkel mit einer Ausgleichsrechnung bestimmt. Die Reflexintensitäten wurden mit monochromatischer MoK_α-Strahlung im ω/2θ-Scan-Modus bei 293 ± 2 K bis zu einem maximalen 2θ-Wert von 40° gemessen. Es ergaben sich 7598 (7880) (1), 7558 (7958) (2) bzw. 7619 (8023) (3) unabhängige (in Klammern: gemessene) Intensitätswerte mit I > 2σ(I). Die Strukturen wurden mit direkten Methoden gelöst. In den endgültigen Strukturmodellen wurden die Lageparameter und die Koeffizienten der anisotropen Temperaturfaktoren für alle Nichtwasserstoffatome auf vollbesetzten Positionen sowie die fehlgeordneten O-Atome auf zu 0,3 (2) bzw. 0,5 (3) besetzten Positionen verfeinert. Die Lagen der aromatischen Wasserstoffatome wurden für ideale Geometrie berechnet und bei der Verfeinerung festgehalten. Anzahl der Reflexe/Parameter für die Verfeine-

Tab. I. Ausgewählte kristallographische Daten von (C₃₆H₃₀NP₂)[Ln(C₃₂H₁₆N₈)₂]_xH₂O (Ln = La, Gd, Tm); T = 293 ± 2 K.

Summenformel	C ₁₀₀ H ₆₂ LaN ₁₇ P ₂	C ₁₀₀ H _{62,67} GdN ₁₇ O _{0,3} P ₂	C ₁₀₀ H ₆₃ TmN ₁₇ O _{0,5} P ₂
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c	P2 ₁ /c
a (Å)	14,84(2)	15,172(8)	15,301(11)
b (Å)	20,881(7)	20,826(2)	20,817(4)
c (Å)	26,35(1)	25,876(3)	25,833(6)
β (°)	92,97(7)	95,19(3)	95,71(4)
V (Å ³)	8156(13)	8143(4)	8187(6)
Z	4	4	4
D _x (g cm ⁻³)	1,40	1,42	1,42
μ (mm ⁻¹)	0,627	0,917	1,19
R1 (I > 2σ(I))	0,069	0,046	0,051
wR ²	0,159	0,114	0,120
Max. Δρ (e Å ⁻³)	0,92	0,96	0,98

Tab. II. Atomkoordinaten ($\times 10^4$) und äquivalente Temperaturfaktoren U_{eq} ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) von $(\text{PNP}[\text{Gd}(\text{Pc}^{2-})_2] \cdot 0,3\text{H}_2\text{O}$ (2). U_{eq} wird berechnet als ein Drittel der Spur des orthogonalen U_{ij} -Tensors.

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
P(1)	7858(2)	4840(1)	518(1)	42(1)
N	7766(6)	5281(4)	25(3)	53(2)
P(2)	7459(2)	5858(1)	– 327(1)	46(1)
C(A1)	6992(7)	4957(5)	936(4)	50(3)
C(A2)	6133(8)	4789(6)	727(6)	78(4)
C(A3)	5417(8)	4933(7)	1025(7)	92(5)
C(A4)	5567(11)	5235(7)	1494(6)	86(4)
C(A5)	6412(11)	5407(7)	1684(5)	81(4)
C(A6)	7152(8)	5262(6)	1411(5)	70(4)
C(B1)	7808(6)	4014(5)	324(4)	42(3)
C(B2)	8095(7)	3849(5)	– 161(4)	50(3)
C(B3)	8056(8)	3207(6)	– 316(4)	58(3)
C(B4)	7743(8)	2735(5)	10(5)	59(3)
C(B5)	7473(7)	2897(5)	490(4)	52(3)
C(B6)	7509(7)	3544(5)	650(4)	49(3)
C(C1)	8897(7)	4985(5)	892(4)	44(3)
C(C2)	9227(7)	4540(6)	1265(4)	59(3)
C(C3)	9957(9)	5331(6)	– 1557(5)	69(4)
C(C4)	9492(8)	225(7)	3535(5)	69(4)
C(C5)	9827(9)	4339(7)	– 1098(5)	75(4)
C(C6)	9350(8)	5551(6)	803(5)	66(3)
C(D1)	7272(7)	5562(5)	– 984(4)	49(3)
C(D2)	7422(7)	5954(6)	– 1408(4)	65(3)
C(D3)	7291(8)	– 692(8)	3089(5)	78(4)
C(D4)	7048(8)	– 60(9)	3019(5)	81(4)
C(D5)	6872(8)	325(7)	3433(6)	77(4)
C(D6)	6992(7)	4926(6)	– 1056(5)	63(3)
C(E1)	6457(7)	6227(5)	– 150(4)	46(3)
C(E2)	5793(7)	6414(5)	– 523(4)	54(3)
C(E3)	4992(8)	3318(6)	367(6)	71(4)
C(E4)	5117(9)	3240(6)	– 151(6)	75(4)
C(E5)	5565(10)	6593(6)	532(5)	80(4)
C(E6)	6363(9)	6330(6)	377(5)	69(4)
C(F1)	8303(7)	6468(5)	– 311(4)	46(3)
C(F2)	9108(8)	6296(6)	– 507(4)	60(3)
C(F3)	10200(8)	3255(7)	453(5)	70(4)
C(F4)	10295(9)	2661(7)	218(5)	75(4)
C(F5)	11106(10)	2506(6)	25(6)	89(4)
C(F6)	8178(8)	7064(6)	– 79(5)	70(4)
Gd	7142(1)	1403(1)	1678(1)	36(1)
N(1)	9134(5)	1421(4)	2634(3)	40(2)
N(2)	8049(5)	– 284(4)	1543(3)	45(2)
N(3)	5093(5)	415(4)	1674(3)	49(2)
N(4)	6181(5)	2036(4)	2861(3)	48(2)
N(5)	7573(5)	1634(4)	2594(3)	38(2)
N(6)	8348(5)	702(4)	2022(3)	39(2)
N(7)	6673(5)	276(4)	1615(3)	41(2)
N(8)	5896(5)	1223(4)	2199(3)	38(2)
C(1)	9089(6)	934(4)	2309(4)	37(2)
C(2)	9842(6)	528(5)	2228(4)	44(3)
C(3)	10736(7)	574(5)	2421(4)	57(3)
C(4)	11294(8)	72(6)	2280(5)	68(3)
C(5)	10966(8)	– 442(6)	1975(5)	66(3)
C(6)	10067(7)	– 482(5)	1787(4)	52(3)
C(7)	9522(6)	28(5)	1915(4)	42(3)
C(8)	8576(6)	139(4)	1800(4)	38(2)
C(9)	7172(6)	– 232(5)	1489(4)	41(3)
C(10)	6600(7)	– 760(5)	1310(4)	52(3)
C(11)	6819(8)	– 1395(6)	1168(5)	70(3)
C(12)	6071(10)	– 1796(7)	1020(5)	90(4)

Tab. II. (Fortsetzung).

Atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
C(13)	5214(10)	– 1574(7)	1024(6)	93(4)
C(14)	4996(8)	– 948(6)	1176(5)	74(4)
C(15)	5747(7)	– 551(5)	1322(4)	54(3)
C(16)	5793(7)	98(5)	1540(4)	45(3)
C(17)	5155(7)	924(5)	1979(4)	46(3)
C(18)	4375(7)	1223(5)	2177(4)	46(3)
C(19)	3467(8)	1139(6)	2035(4)	63(3)
C(20)	7108(9)	6536(6)	2699(5)	79(4)
C(21)	3206(9)	1994(7)	2658(5)	84(4)
C(22)	5861(8)	7077(6)	2203(5)	64(3)
C(23)	5310(7)	6681(5)	2472(4)	53(3)
C(24)	5661(6)	1669(5)	2546(4)	42(3)
C(25)	7052(6)	2011(5)	2889(4)	43(3)
C(26)	7620(6)	2389(5)	3251(4)	41(3)
C(27)	7426(7)	2878(5)	3604(4)	55(3)
C(28)	11854(8)	– 1835(6)	1115(4)	61(3)
C(29)	10977(7)	– 2016(5)	1175(4)	60(3)
C(30)	9211(7)	2492(5)	3479(4)	54(3)
C(31)	8479(6)	2215(5)	3190(4)	43(3)
C(32)	8424(6)	1724(5)	2783(4)	39(2)
N(1')	5096(5)	2401(4)	1418(3)	47(2)
N(2')	6304(6)	855(4)	338(3)	53(2)
N(3')	9199(6)	1491(4)	978(3)	54(2)
N(4')	7999(5)	3033(4)	2072(3)	44(2)
N(5')	6664(5)	2519(4)	1705(3)	40(2)
N(6')	5951(5)	1605(4)	10006(3)	42(2)
N(7')	7660(5)	1207(4)	824(3)	46(2)
N(8')	8356(5)	2129(4)	1539(3)	43(2)
C(1')	5194(6)	1908(5)	1105(4)	45(3)
C(2')	4440(7)	1643(5)	773(4)	49(3)
C(3')	3533(8)	1773(6)	749(5)	65(3)
C(4')	2993(8)	1400(6)	381(5)	75(4)
C(5')	6656(9)	– 951(6)	– 78(5)	78(4)
C(6')	4249(8)	816(6)	1004(4)	64(3)
C(7')	4806(7)	1183(5)	463(4)	56(3)
C(8')	5746(7)	1179(5)	598(4)	47(3)
C(9')	7159(7)	907(5)	420(4)	52(3)
C(10')	7774(7)	673(5)	54(4)	57(3)
C(11')	7584(8)	333(6)	– 421(5)	70(3)
C(12')	1658(9)	– 185(7)	– 682(5)	83(4)
C(13')	9167(9)	371(6)	– 504(5)	79(4)
C(14')	9359(8)	725(6)	– 33(5)	72(4)
C(15')	8592(7)	850(5)	236(4)	56(3)
C(16')	8536(7)	1210(5)	724(4)	48(3)
C(17')	9129(7)	1926(5)	1351(4)	47(3)
C(18')	9857(7)	2296(5)	1600(4)	55(3)
C(19')	10806(8)	2247(6)	1568(5)	72(4)
C(20')	8701(9)	– 2323(6)	3114(5)	78(4)
C(21')	9051(9)	– 1886(6)	2784(5)	80(4)
C(22')	10020(8)	3164(6)	2230(5)	68(3)
C(23')	9505(7)	2742(5)	1919(4)	47(3)
C(24')	8558(6)	2642(5)	1853(4)	44(3)
C(25')	7127(6)	2983(4)	1978(4)	37(2)
C(26')	6533(6)	3447(5)	2179(4)	42(3)
C(27')	6675(7)	3971(5)	2514(4)	58(3)
C(28')	4079(8)	– 695(6)	2353(5)	69(3)
C(29')	5065(8)	4117(6)	2448(5)	67(3)
C(30')	4924(7)	3589(5)	2112(4)	53(3)
C(31')	5680(6)	3260(5)	1993(4)	41(3)
C(32')	5782(6)	2687(4)	1682(4)	38(2)
O ^a	8743(12)	– 890(9)	621(7)	93(6)

^a Besetzungsfaktor auf 30% festgehalten (Fehlordnung).

rung: 7593/683 (**1**), 7548/687 (**2**), 7618/687 (**3**); Verfeinerung auf F_2 . Alle Wasserstoffatome wurden mit einem gemeinsamen isotropen Temperaturfaktor verfeinert. Die endgültigen Atomkoordinaten und äquivalenten isotropen Temperaturfaktoren der Nichtwasserstoffatome sind am Beispiel von **2** in Tab. II aufgeführt [9]. Es wurden folgende Rechenprogramme verwendet: SHELXS-86 [10], SHELXL-93 [11]; die Zeichnungen wurden mit dem Programm ORTEP [12] angefertigt.

Ergebnisse und Diskussion

In Tab. I und II sind die Einzelheiten der Kristallstrukturanalysen für $(\text{PNP})[\text{Ln}(\text{Pc}^{2-})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (**1**), Gd (**2**), Tm (**3**)) zusammengestellt. Wegen der engen strukturellen Verwandtschaft der drei isotypen Komplexsalze konzentrieren sich

die Angaben auf **2**. Abb. 1 gibt am Beispiel von **2** die Molekülstrukturen (ohne Wasserstoffatome) des PNP-Kations (a) und des Diphthalocyaninatogadolinats (b, c) mit den Atombezeichnungen wieder. Abb. 2 und 3 zeigt eine stereoskopische Darstellung der Elementarzelle von **1** und **3**. Tab. III enthält Abstände und Bindungswinkel um das jeweilige Lanthanid-Ion (M). In Tab. IV sind gemittelte Abstände und Winkel ausgewählter Atomgruppen des Pc^{2-} -Anions und in Tab. V solche des PNP-Kations zusammengestellt. Tab. VI enthält ausgewählte Abstände um das O-Atom in **2** und **3**. Die Komplexsalze kristallisieren in der monoklinen Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$ mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle. Ebenso kristallisieren die homologen pulverförmigen Salze mit Aus-

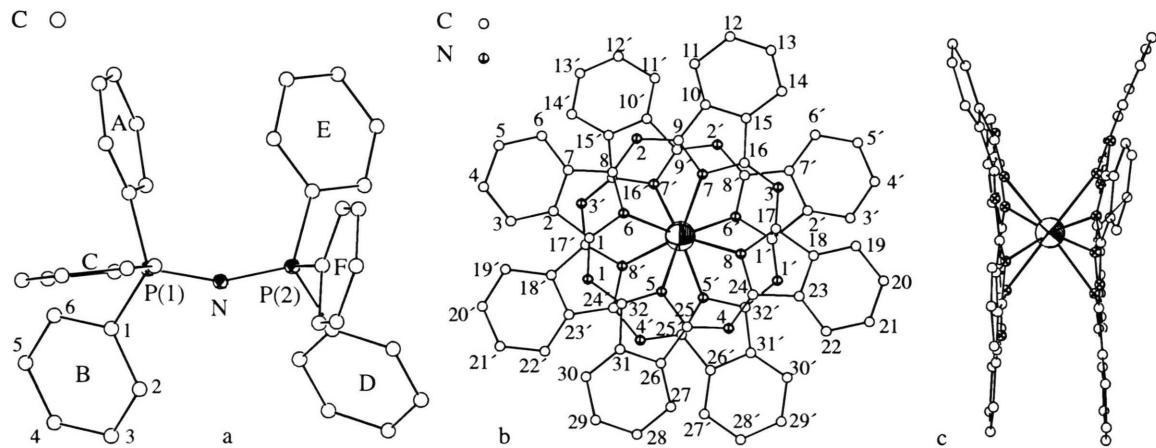


Abb. 1. Geometrie und Atombezeichnungen ohne die der Wasserstoffatome für das PNP-Kation (a; die C-Atome der Ringe A, C-F werden wie im Ring B bezeichnet) und Di(phthalocyaninato)gadolinat(III) (b, c).

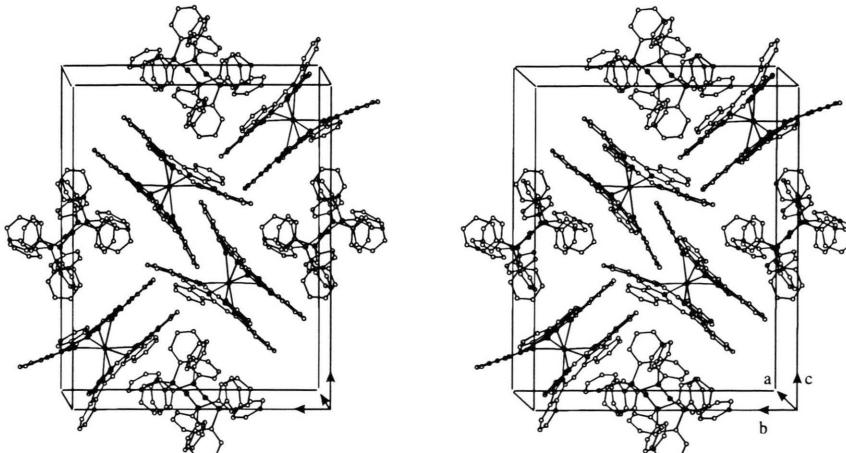


Abb. 2. Stereoansicht der Elementarzelle von $(\text{PNP})[\text{La}(\text{Pc}^{2-})_2]$.

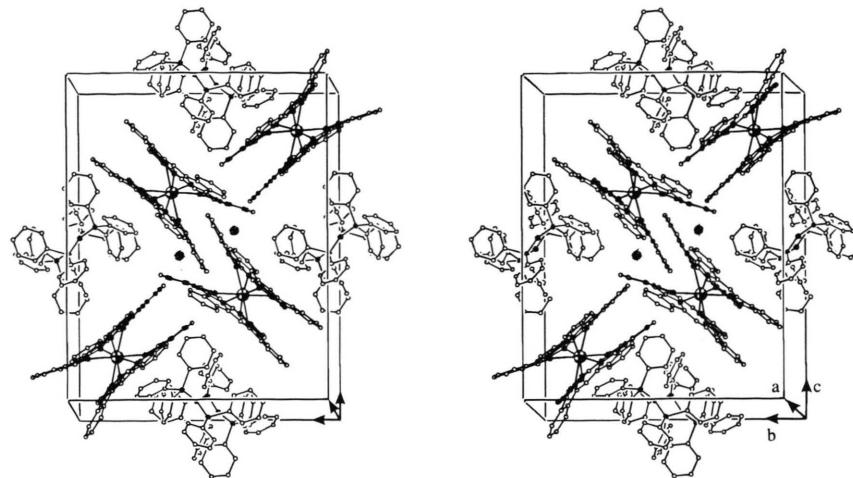


Abb. 3. Stereoansicht der Elementarzelle von $(\text{PNP})[\text{Tm}(\text{Pc}^{2-})_2] \cdot 0.5 \text{H}_2\text{O}$.

Tab. III. Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) um das Lanthanid-Ion M in **1**, **2** und **3**.

Atom	1	2	3
M-N(8)	2,546(9)	2,452(6)	2,412(8)
M-N(8')	2,529(9)	2,433(6)	2,402(8)
M-N(7')	2,561(9)	2,445(7)	2,392(8)
M-N(5')	2,555(9)	2,439(6)	2,397(8)
M-N(6)	2,549(9)	2,443(6)	2,404(8)
M-N(7)	2,558(9)	2,453(7)	2,409(7)
M-N(6')	2,567(9)	2,442(6)	2,394(8)
M-N(5)	2,569(8)	2,451(6)	2,410(8)
N(8)-M-N(8')	143,2(3)	143,8(2)	143,8(3)
N(8)-M-N(7')	144,2(3)	143,2(2)	142,4(3)
N(8')-M-N(7')	67,9(3)	70,2(2)	71,4(3)
N(8)-M-N(5')	84,5(3)	83,1(2)	82,0(3)
N(8')-M-N(5')	66,7(3)	69,2(2)	70,4(3)
N(7')-M-N(5')	102,5(3)	107,8(2)	109,6(3)
N(8)-M-N(6)	101,6(3)	107,4(2)	109,6(3)
N(8')-M-N(6)	88,2(3)	86,6(2)	80,9(3)
N(7')-M-N(6)	95,0(3)	86,5(2)	83,9(3)
N(5')-M-N(6)	140,4(3)	140,6(2)	141,4(3)
N(8)-M-N(7)	66,7(3)	70,1(2)	70,7(3)
N(8')-M-N(7)	147,1(3)	143,4(2)	143,1(3)
N(7')-M-N(7)	91,5(3)	84,0(2)	81,6(3)
N(5')-M-N(7)	145,4(3)	145,9(2)	144,6(3)
N(6)-M-N(7)	67,6(3)	70,1(2)	71,3(3)
N(8)-M-N(6')	84,4(3)	82,1(2)	80,7(3)
N(8')-M-N(6')	103,0(3)	108,0(2)	110,0(3)
N(7')-M-N(6')	67,4(3)	70,0(2)	70,9(3)
N(5')-M-N(6')	66,2(3)	69,6(2)	70,1(3)
N(6)-M-N(6')	152,7(3)	148,1(2)	146,6(3)
N(7)-M-N(6')	91,3(3)	85,7(2)	83,2(3)
N(8)-M-N(5)	66,8(3)	69,5(2)	70,4(3)
N(8')-M-N(5)	85,9(3)	83,1(2)	82,0(3)
N(7')-M-N(5)	148,6(3)	145,8(2)	145,3(3)
N(5')-M-N(5)	81,1(3)	80,7(2)	80,6(2)
N(6)-M-N(5)	66,3(3)	68,7(2)	70,0(3)
N(7)-M-N(5)	103,0(3)	107,8(2)	109,6(2)
N(6')-M-N(5)	138,4(3)	141,0(2)	141,2(3)

nahme des Yb- und Lu-Salzes. Letztere sind zwar beide ebenfalls isotyp, die Pulverdiffraktogramme konnten jedoch nicht sicher indiziert werden. Beide Salze kristallisieren außerdem in hauchdünnen Plättchen, die sich nicht für die Röntgenstrukturanalyse eigneten. Einige ausgewählte d-Werte der intensivsten Linien der Pulverdiffraktogramme sind am Beispiel des Ce-, Nd-, Eu-, Dy-, Yb- und Lu-Salzes in Tab. VII aufgeführt. Die Pulverdiffraktogramme der monoklinen Komplexsalze stimmen mit denen der auf der Grundlage der Einkristall-Strukturdaten berechneten sehr gut überein. Die vollständigen Daten sind in [7].

Tab. IV. Gemittelte Abstände (\AA) und Winkel ($^\circ$) ausgewählter Atomgruppen des Pc^{2-} -Anions in Metalldiphthalocyaninen.

	1 ^a	2 ^a	3 ^a	α -[Sn(Pc^{2-}) ₂]	[LuPc- Pc^{2-}]
$\text{N}_{iso}-\text{C}_\alpha$	1,375	1,371	1,377	1,375	1,376
N_α	1,321	1,322	1,321	1,321	1,327
$\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$	1,462	1,456	1,454	1,467	1,456
$\text{C}_\beta-\text{C}_\beta$	1,367	1,371	1,369	1,387	1,390
C_p-C_p	1,386	1,384	1,391	1,409	1,389
$\text{N}_{iso}-\text{C}_\alpha-\text{N}$	127,8	127,9	128,0	128,7	127,5
$\text{C}_\alpha-\text{N}_{iso}-\text{C}_\alpha$	109,0	108,0	107,4	108,1	107,6
$\text{C}_\alpha-\text{N}-\text{C}_\alpha$	124,4	123,3	123,3	121,8	123,0
$\text{N}_{iso}-\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$	108,2	108,9	109,1	109,2	109,6
$\text{N}-\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta$	123,8	123,1	123,0	123,5	123,1
$\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta-\text{C}_p$	131,1	131,5	131,1	131,8	131,4
$\text{C}_\alpha-\text{C}_\beta-\text{C}_\beta$	106,8	106,9	107,0	106,6	106,5
$\text{C}_\beta-\text{C}_\beta-\text{C}_p$	121,7	121,4	121,8	122,7	121,2
$\text{C}_\beta-\text{C}_p-\text{C}_p$	115,6	116,3	115,7	115,3	117,3
$\text{C}_p-\text{C}_p-\text{C}_p$	122,8	122,3	122,5	121,8	121,2

^a für **1**, **2** und **3**: N: N(1-4; 1'-4'); N_{iso} : (5-8 5'-8'); C_α : C(1,8,9,16,17,24,25,32; 1',8',9',16',17',24',25',32'); C_β : C(2,7,10,15,18,23,26,31; 2',7',10',15',18',23',26',31'); C_p : restl. C-Atome.

Tab. V. Gemittelte Abstände (Å) und Winkel (°) ausgewählter Atomgruppen für das PNP-Kation in **1**, **2** und **3**.

Atom	1 ^a	2 ^a	3 ^a
P–N	1,560	1,562	1,563
P–C	1,792	1,794	1,790
C1–C6	1,382	1,374	1,378
C1–C2	1,376	1,382	1,382
C2–C3	1,385	1,382	1,385
C3–C4	1,361	1,355	1,362
C4–C5	1,370	1,363	1,360
C5–C6	1,387	1,386	1,378
P–N–P	165,6	158,3	156,1
N–P–C	111,2	110,8	110,8
C–P–C	107,7	107,9	108,0
C–C–P	120,7	120,3	120,8
C2–C1–C6	118,4	119,0	118,4
C3–C2–C1	120,8	119,8	120,2
C2–C3–C4	120,0	120,8	120,2
C3–C4–C5	120,3	120,1	120,3
C4–C5–C6	119,7	120,0	119,8
C5–C6–C1	120,6	120,3	121,0

^a Die Benzogruppen A–F werden vereinfacht als strukturell gleich betrachtet; Numerierung gemäß Abb. 2.

Atom	2	3
O–N(2)	3,02(1)	3,03(1)
O–C(6)	3,52(1)	3,51(1)
O–C(11)	3,50(1)	3,54(1)
O–C(5')	3,52(1)	3,53(1)
O–C(13')	3,47(1)	3,50(1)
O–M	6,20(1)	6,22(1)
O–C(F5)	3,90(1)	3,90(1)

Tab. VI. Ausgewählte Kontaktabstände (Å) um O in **2** und **3** (M = Gd, Tm).

zusammengefaßt. Innerhalb der Reihe verändern sich die Gitterkonstanten geringfügig aber systematisch, ohne daß das Volumen der Elementarzelle signifikant variiert.

Die drei Komplexsalze enthalten sandwichartige Diphthalocyanine, deren Molekülstrukturen sich nur wenig unterscheiden. Das Lanthanid-Ion ist achtfach von den N_{iso}-Atomen koordiniert. Der mittlere Metall-N_{iso}-Abstand nimmt etwa dem Lanthanid-Ionenradius folgend von 2,554 (**1**), 2,445 (**2**) bis 2,402 (**3**) ab. Die vier N_{iso}-Atome eines jeden Ringes bilden fast ein Quadrat mit einer mittleren Seitenlänge von 2,76 (**1**), 2,77 (**2**) bzw. 2,78 Å (**3**). Beide N_{iso}-Ebenen stehen angenähert parallel (Diederwinkel: ca. 0,6°) und sind um 44,9 (**1**), 43,6 (**2**) bzw. 43,3° (**3**) gegeneinander gedreht, so daß ein nahezu ideales quadratisches Antiprisma mit der Höhe 2,814 (**1**), 2,786 (**2**) bzw. 2,783 Å (**3**) aufge-

Tab. VII. Ausgewählte d-Werte (Å) aus Pulverdiffraktogrammen von (PNP)[Ln(Pc²⁻)₂] (Ln = Ce, Nd, Eu, Dy, Yb, Lu).

Ce	Nd	Eu	Dy	Yb	Lu
7,98	7,95	7,92	7,90	8,69	8,65
6,26	6,24	6,15	6,15	8,09	7,95
5,59	5,56	5,64	5,65	5,81	5,78
4,91	4,92	4,85	4,86	4,36	4,34
4,27	4,17	4,13	4,13	4,15	4,14
4,08	4,06	4,04	4,04	3,99	3,98
3,72	3,70	3,65	3,65	3,49	3,47
3,63	3,61	3,60	3,61	3,36	3,36
3,26	3,24	3,24	3,24	3,25	3,25
3,13	3,11	3,10	3,13	3,13	3,12
3,02	2,99	2,99	2,98	2,90	2,89

spannt wird. Diese Höhe ist deutlich geringer als der Van-der-Waals-Radius aromatischer Ringsysteme, und daher kommt es wegen der starken elektronischen Abstoßung der beiden ausgedehnten π -Elektronensysteme zu einer deutlichen und bisher wohl noch nicht beschriebenen Verzerrung beider Phthalocyanin-Ringe.

Eine Durchsicht der Literatur zeigt, daß Metall-monophthalocyanine(2-) nur selten Verzerrungen des planaren Pc²⁻-Liganden aufweisen, obwohl sie in sehr unterschiedlichen Komplexgeometrien auftreten. Gewöhnlich entfernt sich das Zentralatom wie in pentakoordiniertem [MXPc²⁻] aus der Ringebene [13, 14]. Ähnlich verhält sich hexakoordiniertes [MX₂Pc²⁻], von dem neben der *trans*- [15, 16] auch die *cis*-Anordnung [17] bekannt ist, bei der sich das Zentralatom auf der Seite der beiden *cis*-ständigen Liganden X befindet. In heptakoordiniertem [MX₃Pc²⁻] sind die drei X-Liganden gleichfalls *cis*-ständig [18]. Beispiele für octakoordinierte Monophthalocyanine [MX₄Pc²⁻], die strukturell zu den Diphthalocyaninen überleiten, sind rar. Erwähnt sei [Lu(CH₃COO)(H₂O)₂Pc²⁻] [19], in dem sich das Lu-Atom im Innern eines leicht verzerrten quadratischen Antiprismas befindet, welches von den vier Isoindol-N(N_{iso})-Atomen, den zwei Acetat-O-Atomen und denen des Wassers aufgespannt ist. Die vier N_{iso}-Atome sind zwar koplanar, der P²⁻-Ligand ist aber konvex verzerrt. Diese Ringverzerrung ist für viele Lanthanid-diphthalocyanine typisch, obwohl die Molekül-Struktur von der Oxydationsstufe der P²⁻-Liganden und der Größe des Metallatoms bestimmt wird. In [M(Pc²⁻)₂] (M = Ce [2], Sn [20], U [21] oder [Lu(Pc²⁻)₂]⁻

[22] ist der Metall-N_{iso}-Abstand und damit die Höhe des von den acht N_{iso}-Atomen der beiden P²⁺-Liganden aufgespannten Antiprismas (2,70–2,95 Å) derart klein, daß sich beide P²⁺-Liganden konvex nach außen verzerren mit den N_{iso}-Ebenen als Basis. Das Sandwich-Molekül erhält die typische Gestalt einer Bikonkav-Linse. Bei kleinerem Metall-N_{iso}-Abstand verzerren sich die P²⁺-Liganden noch stärker („wok-wok-Struktur“ beim [Zr(P²⁺)₂] [23]), bis sich sogar wie im [Ti(P²⁺)₂] zwei intradimere (C–C)- σ -Bindungen bilden [24]. Die Säure H[Ln(P²⁺)₂] [22, 25] und partiell ring-oxydiertes [LnPc⁻Pc²⁺] (Pc⁻: C₃₂H₁₆N₈⁻) zeigen eine ausgeprägte Polymorphie, deren Strukturunterschiede in der tetragonalen α - [26], monoklinen β - [27, 28] und orthorhombischen γ -Modifikation [29] zum Ausdruck kommen. Insgesamt ist bei diesen Komplexen die Abweichung von der Planarität geringer. Besonders in der tetragonalen Modifikation verliert der P^c-Ligand die Schüssel-form; das Molekül ist fast planar, jedoch sind die Winkel zwischen den korrespondierenden Benzol- und Pyrrol-Ringen manchmal so gestaltet, daß das Molekül die Form eines Propellers annimmt. Lanthaniddiphthalocyanine mit zwei oxydierten P^c-Liganden [Ln(Pc⁻)₂]X kristallisieren ebenfalls tetragonal und die beiden P^c-Liganden sind nahezu koplanar (Ln = Pr [3], Sm [30]). Gleiches gilt für partiell oxydiertes [Ti(Pc)₂](I₃)_{0,66} [31].

Während also die Diphthalocyanine planar oder konvex-verzerrt sind, sind sie in den vorliegenden Komplexsalzen erstmals unsymmetrisch deformiert, so daß die in Abb. 1c dargestellte Trichter-form resultiert. Die mittleren Abstände und Winkel ausgezeichneter Atomgruppen weichen jedoch kaum von denen anderer Di- oder Monophthalocyanine ab (Tab. IV) [2]. Das Ausmaß der Verzerrung läßt sich sehr gut durch die stark unterschiedlichen mittleren Dieder-Winkel zwischen der N_{iso}-Ebene (N(5–8)) und den (C(1–8))-, (C(9–16))-, (C(17–24))- und (C(25–32))-Ebenen der beiden Phthalocyanin-Liganden veranschaulichen, die 12,0, 21,8, 3,01 und 4,7° betragen. Die mittleren Dieder-Winkel zwischen der (N(5–8))-Ebene und den entsprechenden Benzogruppen sind ähnlich groß: 12,6, 23,1, 2,4 und 3,8°. Es ist anzumerken, daß bereits im Tetra(n-butyl)ammonium("Bu₄N)-Komplexsalz von Lutetium [22] Anzeichen einer derartigen trichterförmigen Verzerrung vorhanden sind. Sie ist allerdings weit weniger ausge-

prägt, da einseitig nur der dem Kation näherste-hende P²⁺-Ring betroffen ist. Die strukturellen Unterschiede zwischen den ("Bu₄N)- und PNP-Komplexsalzen werden folglich im wesentlichen von den elektrostatischen Wechselwirkungen zwischen Anion und Kation im Kristallgitter verursacht. Die stereokopischen Ansichten in Abb. 2 und 3 veranschaulichen, daß sich die Benzogruppen der Triphenylphosphin-Substituenten des Kations beidseitig entlang nur einer Molekülhälfte des Diphthalocyanin-Anions bis auf etwa den Van-der-Waals-Abstand nähern (gemittelte kürzeste Abstände: C(B3)–C(28) 3,57 Å; C(D4)–N(7) 3,72 Å), wodurch diese Molekülhälfte sehr stark komprimiert wird. Als Folge dieses starken inneren Druckes kommt es offenbar zu einer Verlage-rung von π -Elektronendichte in die andere Molekülhälfte des Diphthalocyanin-Anions, die sich ihrerseits weitgehend ungestört optimal öffnet, woraus die Trichterform resultiert. Innerhalb der homologen Reihe vermindert sich allerdings der innere Druck, denn die kleineren der obigen Diederwinkel werden zum Thulium hin größer und die größeren kleiner; die Form der Bikonkav-Linse wird aber nicht erreicht.

Natürlich diktiert die von elektronischen und sterischen Effekten geprägte Ionen-Packung auch die Konformation des PNP-Kations, und entgegen der früheren Vermutung liegt es in keinem der untersuchten Komplexsalze als ideal gestrecktes Konformer vor. Vielmehr nimmt der (P–N–P)-Winkel in Richtung der späten Lanthanide von 165,5(7)° (**1**) über 158,3(5)° (**2**) bis auf 156,1(6)° (**3**) ab. Und auch die (N–P–C)- (N–P(1)–C((A–C)1) (**2**): 113,3(4)° (A)/109,6(4)° (B)/110,2(4)° (C); N–P(2)–C((D–F)1): 107,6(4)° (D)/113,4(4)° (E)/110,9(4)° (F)) und (C–P–C)-Winkel (106–109°) sind eher mit denen des gewinkelten PNP-Konformers vergleichbar [32]. Demgegenüber ändert sich der (P–N)-Abstand überraschend wenig (mittlerer (P–N)-Abstand 1,562 Å), obwohl sich mit zunehmender Winkelung der Doppelbindungscharakter verringern und die (P–N)-Bindung aufweiten sollte. Da in den gelösten PNP-Komplexsalzen ausschließlich das übliche gewinkelte Konformer vorliegt [5, 6], dürfte diese bemerkens-werte Flexibilität des PNP-Kations eine typische Folge sterischer Effekte im Kristallgitter sein, de-nen das Kation in einer Hybridkonformation durch Anpassung der genannten Winkel, weniger

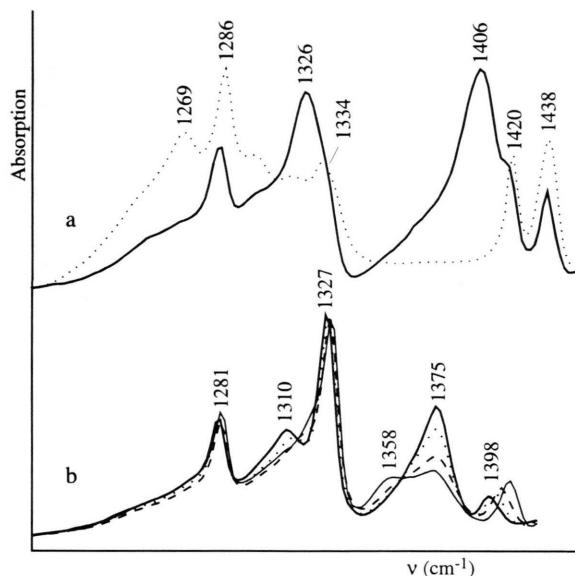


Abb. 4. IR-Spektren von a) $(\text{PNP})_2[\text{Fe}(\text{CN})_2\text{Pc}^{2-}]$ (···) und $(\text{PNP})[\text{Fe}(\text{CN})_2\text{Pc}^{2-}]$ (—) und b) $(\text{PNP})[\text{Ln}(\text{Pc}^{2-})_2] \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{La}$ (—), Pr (···), Gd (···), Tm (—)).

durch die des (P–N)-Abstandes ausweicht. Die Konformation des PNP-Kations lässt sich anhand der IR-Spektren zuverlässig diagnostizieren, wie dieses Abb. 4a am Beispiel der strukturell bekannten Bis(triphenylphosphin)iminiumdi-(cyano)phthalocyaninatoferrate(II) und -(III) illustriert [15, 16]. Im Salz des zweiwertigen Eisens liegt das gewinkelte Konformer vor ((P–N–P)-Winkel $148,4^\circ$; (P–N)-Abstand 1,582 und 1,574 Å) [15]. Der (P–N–P)-Winkel liegt allerdings an der oberen Grenze des aus 93 Strukturen ermittelten (P–N–P)-Winkels von $142,6 \pm 6,3^\circ$ [16]. Im ideal gestreckten Konformer des Fe^{III} -Salzes wird wegen des größeren (P–N)-Doppelbindungsanteils ein kürzerer (P–N)-Abstand (1,555 Å) beobachtet [16]. Obwohl sich die (P–N)-Abstände maximal nur um $0,027\text{ \AA}$ unterscheiden, ist in beiden IR-Spektren trotz der teilweisen Überlagerung mit Schwingungsbanden des Pc^{2-} -Liganden (1286, 1302, 1326, 1334, 1420 und 1438 cm^{-1}) je eine charakteristische Bande vorhanden, die $\nu_{\text{as}}(\text{P–N})$ zugeordnet wird. Erwartungsgemäß liegt $\nu_{\text{as}}(\text{P–N})$ für das lineare Konformer bei höherer Energie (1406 cm^{-1}) als für das gewinkelte (1269 cm^{-1}). In

den in Abb. 4b gegenübergestellten IR-Spektren von $(\text{PNP})[\text{Ln}(\text{Pc}^{2-})_2]$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, Gd, Tm}$) zeigen die Banden des Pc^{2-} -Liganden (1281, 1310, 1327 und 1398 cm^{-1} ; La-Salz) teilweise ebenfalls (Lanthanid-spezifische) Verschiebungen, die intensive Bande bei 1375 cm^{-1} ist jedoch eindeutig $\nu_{\text{as}}(\text{P–N})$ zuzuordnen. Dem etwas größeren (P–N)-Abstand entsprechend ist $\nu_{\text{as}}(\text{P–N})$ gegenüber dem obigen Fe^{III} -Salz um 31 cm^{-1} zu niedrigerer Energie verschoben, innerhalb der Lanthaniden-Reihe wegen des sich kaum ändernden (P–N)-Abstandes aber Lagekonstant. Auffallend ist die Intensitätsabnahme dieser Bande bei gleichzeitiger Zunahme der Bande bei 1358 cm^{-1} , so dass die Spektren bei gleicher Komplexsalz-Konzentration durch zumindest einen isobestischen Punkt verlaufen. Die Bande bei 1358 cm^{-1} lässt sich jedoch keiner (P–N)-Valenzschwingung zuordnen, denn dieses würde die Existenz eines kristallographisch nicht nachweisbaren Gleichgewichtes zwischen zwei sehr ähnlichen PNP-Konformationen voraussetzen. Vermutlich handelt es sich um die für Diphthalocyanine diagnostische Bande, deren Intensität wie die der Bande bei 1398 cm^{-1} zum Tm hin anwächst, deren Wellenzahl sich aber nicht hypso- sondern bathochrom verschiebt.

Je nach Wassergehalt des für die Kristallisation verwendeten Lösungsmittels enthalten die Komplexsalze bis zu 0,5 Formeleinheiten Kristallwasser in der Elementarzelle. Dieses ist fehlgeordnet und in Übereinstimmung mit den paramagnetischen Verschiebungen der ^1H - und ^{17}O -NMR-Signale der gelösten Komplexsalze nicht am Lanthanid-Ion gebunden [5]. Es befindet sich vielmehr an der Peripherie des Diphthalocyanin-Moleküls (Abb. 3). Während die (C–O)-Kontaktabstände zu C-Atomen des Anions und Kations $\geq 3,50\text{ \AA}$ betragen, weist der (N–O)-Abstand von ca. $3,02\text{ \AA}$ zu einem der Brücken-N-Atome (gemäß Abb. 1b: N(2)) des Pc^{2-} -Liganden auf eine schwache Wasserstoffbrückenbindung vom Typ (HO–H···N) hin (Tab. VI) [33].

Herrn Prof. Dr. W. Preetz danken wir für die großzügige Förderung. Für die engagierte Mitarbeit danken wir U. Cornelissen und S. Pehlke. Die Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie unterstützt.

- [1] M. Safarpour Haghghi, H. Homborg, *Z. Naturforsch.* **46b**, 1641 (1991).
- [2] M. Safarpour Haghghi, Chr. L. Teske, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **608**, 73 (1992).
- [3] M. Safarpour Haghghi, M. Rath, H. W. Rotter, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **619**, 1887 (1993).
- [4] M. M. Nicholson, in C. C. Leznoff, A. B. P. Lever (Herausg.): *Phthalocyanines; Properties and Application*, Bd. 3, S. 75–117, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim (1993).
- [5] M. Safarpour Haghghi, G. Peters, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [6] M. Safarpour Haghghi, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [7] M. Safarpour Haghghi, Dissertation, Universität Kiel (1994).
- [8] K. Yvon, W. Jeitschko, E. Parthé, *J. Appl. Crystallogr.* **10**, 73 (1977).
- [9] Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturanalysen (vollständige Listen der Atomkoordinaten, Bindungslängen und -winkel, H-Atomkoordinaten, Thermalparameter und Strukturfaktoren von **1**, **2** und **3**) können beim Fachinformationszentrum Karlsruhe, Gesellschaft für wissenschaftlich-technische Information mbh, D-76344 Eggenstein-Leopoldshafen, unter Angabe der Hinterlegungsnummer CSD-58265, der Autoren und des Zeitschriftenzitats angefordert werden.
- [10] G. M. Sheldrick, *SHELXS-86*, Program for the Solution of Crystal Structures, Universität Göttingen (1992).
- [11] G. M. Sheldrick, *SHELXL-93*, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen (1993).
- [12] C. K. Johnson, Rep. ORNL-3794, 1965, Oak Ridge National Laboratory, TN.
- [13] S. Sievertsen, G. Lehmann, G. D. Fallon, K. S. Murray, H. Homborg, in Vorbereitung.
- [14] S. M. Palmer, J. L. Stanton, N. K. Jaggi, B. M. Hoffman, J. Ibers, L. H. Schwartz, *Inorg. Chem.* **24**, 2040 (1985).
- [15] H. Küppers, H.-H. Eulert, K. F. Hesse, W. Kalz, H. Homborg, *Z. Naturforsch.* **41b**, 44 (1986).
- [16] H. Küppers, W. Kalz, H. Homborg, *Acta Crystallogr.* **C41**, 1420 (1986).
- [17] V. L. Goedken, G. Dassy, C. Ercolani, V. Fares, L. Gastaldi, *Inorg. Chem.* **24**, 991 (1985).
- [18] F. Gingl, J. Strähle, Z. *Naturforsch.* **43b**, 445 (1988).
- [19] A. de Cian, M. Moussavi, J. Fischer, R. Weiss, *Inorg. Chem.* **24**, 3162 (1985).
- [20] W. E. Bennett, D. E. Broberg, N. C. Baenzinger, *Inorg. Chem.* **12**, 930 (1973).
- [21] A. Gieren, W. Hoppe, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1971**, 413.
- [22] M. Moussavi, A. de Cian, J. Fischer, R. Weiss, *Inorg. Chem.* **27**, 1287 (1988).
- [23] J. Silver, P. Lukes, S. D. Howe, B. Howlin, *J. Mater. Chem.* **1**, 29 (1991).
- [24] C. Ercolani, A. M. Paoletti, G. Pennesi, G. Rossi, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1990**, 1971.
- [25] K. Kasuga, M. Tsutsui, R. C. Petterson, K. Tatsumi, N. van Opdenbosch, G. Pepe, E. F. Meyer (Jr.), *J. Am. Chem. Soc.* **102**, 4835 (1980).
- [26] A. N. Darovskikh, O. V. Frank-Kamenetskaya, V. S. Fundamenskii, *Sov. Phys. Crystallogr.* **31**, 534 (1986).
- [27] A. N. Darovskikh, O. V. Tsytseko, O. V. Frank-Kamenetskaya, V. S. Fundamenskii, P. N. Moskalev, *Sov. Phys. Crystallogr.* **29**, 273 (1984).
- [28] A. Darovsky, L. Y. Wu, P. Lee, H. S. Sheu, *Acta Crystallogr.* **C47**, 1836 (1991).
- [29] A. N. Darovskikh, O. V. Frank-Kamenetskaya, V. S. Fundamenskii, A. M. Golubev, *Sov. Phys. Crystallogr.* **31**, 165 (1986).
- [30] M. Safarpour Haghghi, H. W. Rotter, H. Homborg, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, im Druck.
- [31] A. Capobianchi, C. Ercolani, A. M. Paoletti, G. Pennesi, G. Rossi, A. Chiesi-Villa, C. Rizzoli, *Inorg. Chem.* **32**, 4605 (1993).
- [32] L. B. Handy, J. K. Ruff, L. F. Dahl, *J. Am. Chem. Soc.* **95**, 7327 (1970).
- [33] C. B. Aakeröy, K. R. Seddon, *Chem. Sov. Rev.* **1993**, 397.