Synthese, Strukturen, EPR- und NMR-Untersuchungen von N,N'-o-Phenylenbis(N'',N''-dialkyl-N'''-benzimidoyl-thioureato)-Komplexen des Ni^{II} und Cu^{II} (alkyl = C₂H₅, *i*-C₄H₉) sowie des Benzo[*b*]pyrimido-[1,6-*d*][1,4]diazepin-12-iumdichlorocuprats(I)

Synthesis, Structures, EPR and NMR Investigations of N,N'-o-Phenylenbis(N'',N''-dialkyl-N'''-benzimidoyl-thioureato) Complexes of Ni^{II} and Cu^{II} (alkyl = C₂H₅, *i*-C₄H₉) and of Benzo[*b*]pyrimido-[1,6-*d*][1,4]diazepin-12-iumdichlorocuprate(I)

Axel Rodenstein, Dirk Creutzburg, Peter Schmiedel, Jan Griebel, Lothar Hennig^a und Reinhard Kirmse*

Leipzig, Institut für Anorganische Chemie und a Institut für Organische Chemie der Universität

Bei der Redaktion eingegangen am 30. Juni 2008.

Dr. habil. Werner Hanke in Anerkennung und mit Dank für sein jahrzehntelanges Wirken für diese Zeitschrift gewidmet

Abstract. The synthesis of Ni^{II} and Cu^{II} complexes of the quadridentate N,N'-o-phenylen-bis(N'',N''-dialkyl-N'''-benzimidoyl-thiourea) ligands H₂L¹ (alkyl = C₂H₅) and H₂L² (alkyl = i-C₄H₉) and the crystal structures of Cu^{II}L¹ and Ni^{II}L² are reported. Cu^{II}L¹ crystallizes triclinic, $P\bar{I}$ (Z = 2) and Ni^{II}L² crystallizes orthorhombic, *Pbca* (Z = 8). Cu^{II}L² could not be obtained as a pure compound; instead of this benzo[b]pyrimido-[1,6-d][1,4]diazepin-12-ium-dichlorocuprate(I) was isolated and characterized by NMR investigations (¹H, ¹³C, APT, H,H COSY, HSQC, HMBC) and by X-ray diffraction. It crystallizes monoclinic, P_1/n with Z = 4. The

 Cu^{II} complexes were studied by EPR; $Cu^{II}L^1$ in liquid and frozen solutions, $Cu^{II}L^2$ in diamagnetically diluted $Cu^{II}/Ni^{II}L^2$ powders. The well-resolved ¹⁴N and the ^{63,65}Cu hyperfine couplings were used to analyze the spin-density distribution in the first coordination sphere.

Keywords: Copper; Nickel; Quadridentate *N,N'-o*-phenylenbis(*N'',N''*-dialkyl-*N'''*-benzimidoyl-thiourea); Crystal structures; Benzo[*b*]pyrimido-[1,6-*d*][1,4]diazepin-12-ium-dichlorocuprate(I); EPR spectroscopy; NMR spectroscopy

Einleitung

Mit der Zugänglichkeit von N-(Thiocarbamoyl)-benzimidoylchloriden 1 [1-3] wurde die Synthese von zweizähnigen Dialkylaminothiocarbonylbenzamidinliganden 2 möglich, deren Komplexchemie in zahlreichen Arbeiten ausführlich untersucht und berichtet wurde [4-18].



* Prof. Dr. R. Kirmse Universität Leipzig Institut für Anorganische Chemie Johannisallee 29 D-04103 Leipzig Fax: 0341/9736199 e-Mail: Kirmse@chemie.uni-leipzig.de Durch Umsatz funktionalisierter Amine vom Typ $R^{3}NH_{2}$ mit Benzimidoylchloriden sind auch dreizähnige und vierzähnige Liganden herstellbar.



Interessanterweise findet man hierzu in der Literatur nur wenige Beiträge. Für die Synthese der dreizähnigen Liganden mit den Donoratomsätzen S^N^O bzw. S^N^N wurden als funktionalisierte Amine Aminosäureester [19–21], Tris(aminoethyl)amine [22], 2-Aminophenol [23], 2-Methyl-



aminopyridin [23] und 2-Aminobenzoesäure [23] eingesetzt. Als Vertreter der vierzähnigen Bis(benzamidin)liganden, die durch Umsetzung von entsprechenden *N*-(Thiocarbamoyl)benzimidoylchloriden mit Diaminen herstellbar sind, wurden bisher lediglich der Ligand *N*,*N'-o*-Phenylen-bis(*N''*,*N''*diethyl-*N'''*-benzimidoyl-thioharnstoff) H₂L¹ [24] und der Ligand 2,2'-Bis{[*N*-(diethylaminothiocarbonyl)]benzamidinato-*N'*-yl}diphenylmethan **3** [25] berichtet.



Die auch hergestellten 4,4'- bzw. 3,3'-substituierten Liganden vom Typ **3** koordinieren im Gegensatz zum mononukleare Komplexe bildenden 2,2'-substituierten Liganden unter Ausbildung von di- bzw. trinuklearen Komplexen [25]. Von H_2L^1 wurde als bisher einzige Komplexverbindung der Ni^{II}-Komplex Ni^{II}L¹ synthetisiert und strukturell untersucht [24]. Der Ligand **3** bildet einen mononuklearen tetraedrischen Cu^{II}-Komplex, der strukturell und EPRspektroskopisch untersucht wurde [25].

In dieser Arbeit berichten wir über die Synthese der Cu^{II}und Ni^{II}-Komplexe Cu^{II}L^{1,2} und Ni^{II}L^{1,2}, die strukturelle Charakterisierung des Cu^{II}-Komplexes Cu₂L¹ sowie des Ni^{II}-Komplexes Ni^{II}L² sowie über EPR-spektroskopische Untersuchungen an beiden Cu^{II}-Komplexen Cu^{II}L¹ und Cu^{II}L². Über die erhaltenen ^{63,65}Cu- und ¹⁴N-Hyperfeinstrukturtensoren werden Aussagen zur Spindichteverteilung im Molekülorbital des ungepaarten Elektrons getroffen. Die Isolation des Cu^{II}-Komplexes Cu^{II}L² in reiner Form misslang; aus der Reaktionslösung konnten Kristalle eines substituierten Benzo[*b*]pyrimido-[1,6-*d*][1,4]diazepin-12ium-dichlorocuprats(I) **4**¹ isoliert werden, dessen Struktur mittels Röntgenkristallstrukturanalyse und durch 2D-NMR-Untersuchungen gelöst werden konnte.



¹⁾ 1-(Diisobutylamino)-6,6-dimethyl-3-phenyl-6,7-dihydro-5*H*-benzo[*b*]pyrimido[1,6-*d*][1,4]diazepin-12-ium-dichlorocuprat(I)

Ergebnisse und Diskussion

Zur Darstellung der Kupfer(II)- und Nickel(II)-Komplexe Cu^{II}L^{1,2} und Ni^{II}L^{1,2} wurden N-Diethyl- bzw. N-Diisobutvlthiocarbamovl-benzimidovlchlorid (1) in acetonischer Lösung mit o-Phenylendiamin und Nickel(II)-acetat-tetrahydrat bzw. Kupfer(II)-acetat-hydrat umgesetzt. Die verwendeten Benzimidoylchloride wurden aus den entspre-*N*.*N*-Dialkyl-*N*'-benzoylthioharnstoffen chenden unter Verwendung von Thiophosgen CSCl₂ als Chlorierungsmittel nach einer Vorschrift von Beyer et al. [3] in Form gelber Kristalle erhalten. Die beiden Ni(II)-Komplexe Ni^{II}L¹ und Ni^{II}L² fallen als dunkelbraune Prismen an; der Cu(II)-Komplex Cu^{II}L¹ kristallisiert in schwarzen Prismen. Der Cu^{II}-Komplex Cu^{II}L² konnte nicht rein isoliert werden. Es gelang aber, ca. 0,5 % dieses Cu^{II}-Komplexes in den entsprechenden Ni^{II}-Komplex Ni^{II}L² einzubauen. Hierzu wurden bei der Präparation des Ni^{II}-Komplexes dem eingesetzten Nickel(II)-acetat ca. 0,5 % Kupfer(II)-acetat hinzugefügt. Die erhaltenen Pulverproben erwiesen sich als geeignet für die EPR-Experimente. Die bei den Syntheseversuchen zur Präparation des Cu^{II}-Komplexes Cu^{II}L² in ca. 10 % iger Ausbeute isolierten gelbgrünen Kristalle des Benzo[b]pyrimido-[1,6-d][1,4]diazepin-12-ium-

dichlorocuprats(I) (4) sind das Ergebnis einer Abfolge von Carbonylreaktionen, wobei die Dimerisierung des Acetons zum Diacetonalkohol von entscheidender Bedeutung zu sein scheint, da dieses Fragment im kationischen Heterozyklus wiederzufinden ist. Weiterhin wird die Bildung der Verbindung 4 von Redoxreaktionen beeinflusst, da das eingesetzte Cu^{II} zum Cu^{I} reduziert und sehr wahrscheinlich der Thiocarbonyl-Schwefel des *N*-Diisobutylthiocarbamoyl-benzimidoylchlorid (1) zu elementarem Schwefel oxidiert wird. Ein Reaktionsmechanismus für die Entstehung des Benzo[*b*]pyrimido-[1,6-*d*][1,4]diazepin-12-ium-dichlorocuprats(I) (4) ist bisher nicht bekannt, da es sich hierbei um ein Multikomponentensystem handelt und somit eine Vielzahl an Reaktionen denkbar ist.

Molekülstrukturen von N,N'-o-Phenylen-bis(N",N"dialkyl-N"'-benzimidoyl-thioureato)kupfer(II) und -nickel(II), $Cu^{II}L^1$ und $Ni^{II}L^2$

Das Kupfer-Chelat Cu^{II}L¹ kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit 2 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Der Komplex liegt als Neutralchelat mit der Koordinationszahl 4 vor, wobei Cu1 nahezu planar durch N3, N4, S1 und S2 koordiniert wird. Die Ebenen S1, Cu1, N3 und S2, Cu1, N4 sind dabei um 2,8° gegeneinander verkippt. Es liegt notwendiger Weise eine *cis*-Anordnung der Ligatoratome vor (S1-S2 308,8(1) pm, N3-N4 261,6(3) pm). Die Abstände Cu1-N3 und Cu1-N4 mit 196,5(3) bzw. 196,8(2) pm sind jeweils gleich lang. Ein Unterschied von ca. 2 pm wird für die Abstände Cu1-S1 und Cu1-S2 (226,7(1), 224,7(1) pm) beobachtet.

Um die Konformation der 5- und 6-gliedrigen Chelatringe zu beschreiben wurden mit Platon [26] die "puckeringparameter" bestimmt. Für Cu1, S1, C1, N2, C2, N3 ergibt sich Q = 46,8(3) pm, θ = 84,5(2)° und φ = 102,8(3)°, was etwa der ⁶T₂(twist-boat)-Konformation entspricht. Cu1, S2, C4, N5, C3, N4 beschreibt ein B_{3,6}(boat)-Konformer, abgeleitet von Q = 43,1(3) pm, θ = 82,9(4)° und φ = 300,7(3)° [27]. Für den 5-gliedrigen Ring Cu1, N3, C11, C12, N4 findet man das als ³₂T (twist) bezeichnete Konformer (Q = 20,7(2) pm, φ = 357.9(8)°) [28].

Die 6-gliedrigen Chelatringe zeigen hinsichtlich der C-N-Bindungen ähnliche Abstände (132,3(3), 133,1(4), 133,3(5), 132,4(3), 132,6(4), 133,3(5) pm). Die Abstände C1-N1 und C4-N6 der zwei Diethylaminogruppen sind mit 135,2(7) bzw. 134,2(4) pm unwesentlich länger. Demgegenüber zeigen die Bindungen der Ligator-N-Atome zu den C-Atomen des Phenylenfragments deutlich längere Abstände (141,7(4), 141,4(4) pm). Zur Abschätzung des Hybridisierungsgrades interessiert die Winkelsumme um N3 und N4. Diese beträgt 358,9° bzw. 357,8°, was für eine sp^2 -Hybridisierung spricht.

Die Diethylaminogruppe an C4 weist starke Fehlordnung auf. Intermolekular weist die Kristallstruktur keine besonders kurzen Abstände auf.



Abb. 1 Molekülstruktur von Cu^{II}L¹.

Ausgewählte Bindungslängen /pm und -winkel /°: C1-S1 173,4(3); C2-N3 132,6(3); C3-N4 132,3(3); C4-S2 171,7(3); C11-N3 141,7(4); C12-N4 141,4(4); Cu1-N4 196,5(3); Cu1-N3 196,8(2); Cu1-S2 224,7(1); Cu1-S1 226,7(1); C2-N3-Cu1 123,0(2); C2-N3-Cu1 124,5(2); C11-N3-Cu1 111,4(2); C3-N4-C12 122,8(2); C3-N4-Cu1 123,9(2); C12-N4-Cu1 111,1(2); N4-Cu1-N3 83,4(1); N4-Cu1-S2 94,6(1); N3-Cu1-S1 95,7(1); S2-Cu1-S1 86,3(1); C1-S1-Cu1 102,9(1); C4-S2-Cu1 105,6(1), C1-S1-Cu1 102,9(1); C4-S2-Cu1 105,6(1).

Das Nickel-Chelat Ni^{II}L² kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pbca* mit Z = 8. Alle Atome belegen allgemeine Lagen.

Das zentrale Ni-Atom wird von S1, S2, N3 und N4 des Chelatliganden koordiniert (Ni-S 214,9(1) bzw. 214,0(1) pm; Ni-N 189,0(2) bzw. 189,1(3) pm). Der Winkel, den die Ebenen S1, Ni1, N3 und S2, Ni1, N4 dabei einschließen, beträgt 5,4°.

Die Untersuchung der Chelatringe hinsichtlich ihrer Konformation zeigt, dass Nil, S1, C1, N2, C2, N3 als B_{3,6}(boat)-Konformer vorliegt (Q = 34,5(3) pm, θ = 84,8(5)°, φ = 294,6(4)°). Nil, S2, C4, N5, C3, N4 werden am besten durch ⁶S₁ (screw-boat) beschrieben (Q = 33,0(3) pm, $\theta = 110,9(5)^\circ$, $\varphi = 139,7(5)^\circ$) und für den 5-gliedrigen Ring beträgt Q = 24,8(2) pm, $\varphi = 181,3(7)^\circ$, was einer ${}^2_{3}T$ (twist)-Konformation entspricht.

Zur Abschätzung des Hybridisierungsgrades interessiert die Winkelsumme um N3 und N4. Diese beträgt 358,8° bzw. 359,1°, was für eine *sp*²-Hybridisierung spricht.

Die Diisobutylaminogruppe an C4 ist stark fehlgeordnet. Innerhalb der Kristallstruktur findet man keine intermolekularen Wechselwirkungen.



Abb. 2 Molekülstruktur von Ni^{II}L².

Ausgewählte Bindungslängen /pm und -winkel /°: C1-N2 133,6(6); C1-N1 135,2(4); C1-S1 171,9(3); C2-N3 133,1(4); C3-N4 133,5(4); C4-S2 172,6(4); C11-N3 142,0(4); C12-N4 142,3(4); N3-Ni1 189,1(3); N4-Ni1 189,0(2); Ni1-S2 214,0(1); Ni1-S1 214,9(1) C2-N3-C11 121,4(3); C2-N3-Ni1 127,0(2); C11-N3-Ni1 110,4(2); C3-N4-C12 122,5(2); C3-N4-Ni1 126,1(2); C12-N4-Ni1 110,5(2); N4-Ni1-N3 85,6(1); N4-Ni1-S2 95,4(1); N3-Ni1-S1 95,6(1); S2-Ni1-S1 83,6(1); C1-S1-Ni1 108,7(1); C4-S2-Ni1 109,4(1).

Molekülstruktur von Benzo[b]pyrimido-[1,6d][1,4]diazepin-12-ium-dichlorocuprat(I) (4)

Benzo[*b*]pyrimido-[1,6-*d*][1,4]diazepin-12-iumdichlorocuprat(I) (4) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$. Die asymmetrische Einheit enthält ein Benzo[*b*]pyrimido-[1,6-*d*][1,4]diazepin-12-ium-Kation und ein linear gebautes [CuCl₂]⁻-Anion; in der Elementarzelle findet man 4 Formeleinheiten.

Chemisch interessant ist der 1,4-Diazepingrundbaustein (N3, C9, C10, C11, N4, C24, C23). Zur Konformationsanalyse wurden die von *Cremer* und *Pople* [29] eingeführten "puckering-parameter" bestimmt [26] (q2= 104,9(2) pm, q3= 7,2(2) pm, $\varphi 2= 326,9(1)^{\circ}, \varphi 3= 189(2)^{\circ}$). Nach *Boessenkool* und *Boeyens* [30] ergibt sich eine B3-Konformation (boat, mit Spiegelebene durch C10 und Mitte der Bindungsachse zwischen C24 und C23). An diesem 7-gliedrigen Ring schließt sich an C23 und C24 ein 1,2-Phenylen-fragment und an N3 und C9 ein Pyrimidinring an. Die erklärte positive Ladung befindet sich an der Guanidinium-einheit, die durch die Atome N1, N2, N3 und C14 gebildet wird. Ausgewählte Bindungslängen und -winkel sind in Abbildung 3 angegeben.



Abb. 3 Molekülstruktur von 4.

Ausgewählte Bindungslängen /pm und -winkel /°: C7-C8 141,5(3); C7-N1 132,7(3); C8-C9 135,3(3); C9-N3 137,6(3); C9-C10 149,9(3); C10-C11 154,0 (3); C11-N4 149,5(3); C14-N1 133,4(3); C14-N2 133,3(3); C14-N3 139,2(2); C23-C24 140,1(3); C23-N3 144,8(3); C24-N4 140,7(3); C11-Cu1 210,2(1); C12-Cu1 210,5(1); N1-C7-C8 120,7(2); C9-C8-C7 118,6(2); C8-C9-N3 119,1(2); C8-C9-C10 124,1(2); N3-C9-C10 116,7(2); C9-C10-C11 114,7(2); N4-C11-C12 107,4(2); N4-C11-C13 110,0(2); N4-C11-C10 109,2(2); N2-C14-N1 119,5(2); C24-C44-N1 320,7(2); N1-C14-N3 119,8(2); C24-C23-N3 118,8(2); C23-C24-N4 118,0(2); C9-N3-C14 118,9(2); C9-N3-C23 119,3(2); C24-N4-C11 116,6(2); C11-Cu1-Cl2 178,5(4).

NMR-spektroskopische Untersuchungen an Benzo[b]pyrimido-[1,6-d][1,4]diazepin-12-iumdichlorocuprat(I) (4)

Die Struktur des heterozyklischen Kations konnte auch durch NMR-Experimente (¹H, ¹³C, APT, H,H COSY, HSQC, HMBC) bestätigt werden. Das ¹H-NMR-Spektrum von **4** in CDCl₃ zeigt verbreiterte Signale der Isobutylgruppen aufgrund der gehinderten Rotation dieses Fragments. Das zweidimensionale HMBC-Spektrum ($J_{C,H} = 8$ Hz) von **4** ist in Abbildung 4 dargestellt und zeigt charakteristische chemische Verschiebungen sowie "long-range"-Kopplungen, die in der abgebildeten Struktur zugeordnet sind. Wichtige "cross correlations" wurden durch farbige Markierungen und Nummerierung der Strukturformel hervorgehoben, wobei die Nummerierung nicht den Regeln der IUPAC entspricht.

EPR-spektroskopische Untersuchungen

Der Cu^{II}-Komplex Cu^{II}L¹ wurde in flüssiger (T = 295 K) und gefrorener (T = 130 K) Chloroform-Lösung im X-Band, der Cu^{II}-Komplex Cu^{II}L² eingebaut im diamagnetischen Ni^{II}-Komplex Ni^{II}L² (Cu : Ni wie 0,5 : 99,5 %) als Pulverprobe bei T = 295 K im X- und Q-Band EPR-spektroskopisch untersucht. Abbildung 5 zeigt das X-Band-EPR-



Abb. 4 HMBC-Spektrum von 4.



Abb. 5 Experimentelles und simuliertes X-Band-EPR-Spektrum von $Cu^{II}L^1$ in Chloroform bei T = 295 K.



Abb. 6 Experimentelles und simuliertes X-Band-EPR-Spektrum von $Cu^{II}L^1$ in Chloroform bei T = 130 K.

Spektrum von Cu^{II}L¹ in CHCl₃ bei Raumtemperatur. Im Raumtemperaturspektrum wird ein gut aufgelöstes ^{63,65}Cu-Hyperfeinstrukturlinienquartett ($I^{63,65}Cu = 3/2$) beobachtet. Die ^{63,65}Cu-Hyperfeinstruktursignale spalten zusätzlich aufgrund der Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den zwei äquivalenten ¹⁴N-Kernen $(I^{14}N = 1)$ in ¹⁴N-Hyperfeinstrukturlinienquintetts mit dem Intensitätsverhältnis wie 1:2:3:2:1 auf. Aufgrund der ausgeprägten Abhängigkeit der Linienbreite vom m_I(Cu)-Wert ist die Auflösung bei den Hochfeldsignalen sehr gut beobachtbar. Die isotropen Spektrenparameter g_0 , a_0^{Cu} und a_0^N sind in Tabelle 1 angegeben. Das Spektrum der gefrorenen Lösung (Abbildung 6) weist axiale Symmetrie für den g- und den ^{63,65}Cu-Hyperfeinstrukturtensor A^{Cu} aus. Sowohl im Parallelteil als auch im Senkrechtteil des Spektrums ist die ¹⁴N-Hyperfeinstrukturaufspaltung beobachtbar, wobei insbesondere bei den Hoch- und Tieffeldsignalen ($m_L^{Cu} = -3/2, +3/2$) die ¹⁴N-Aufspaltung aufgrund des Cu-Isotopeneffekts (⁶³Cu und ⁶⁵Cu besitzen ein unterschiedliches gyromagnetisches Verhältnis) eine Überlagerung der Quintett-Aufspaltungen der 63Cu- und 65Cu-Signale ist. Die 14N-Aufspaltung im Parallelteil des Spektrums entspricht einem Hauptwert des ¹⁴N-Tensors A^N. Die Auswertung der ¹⁴N-Aufspaltung im Senkrechtteil ist nur durch Spektrensimulation möglich. Die beste Übereinstimmung zwischen dem experimentellen und simulierten Spektrum wurde für axial-symmetrische Tensoren g und A^{Cu}, aber für etwas voneinander verschiedene ¹⁴N-Tensoren für die beiden N-Donoratome erhalten. Die Kristallstrukturanalyse von Cu^{II}L¹ weist zwei gleichwertige N-Donoratome aus. Die kleinen Unterschiede zwischen den ¹⁴N-Tensoren legen nahe, dass die Symmetrie des gelösten Cu^{II}-Komplexes geringfügig niedriger als die im Kristall vorliegende ist. Die ¹⁴N-Hyperfeinstrukturtensoren sind rhombisch. Alle EPR-Spektren wurden mit nachstehendem Spin-HAMILTON-Operator (Gleichung (1)) ausgewertet bzw. simuliert:

$$\mathbf{H}_{sp} = \mu_{B} \mathbf{B}_{0} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A}^{Cu} \cdot \mathbf{I}^{Cu} - \mu_{N} \mathbf{B}_{0} \cdot \mathbf{I}^{Cu} + \sum_{i=1}^{2} \mathbf{S} \cdot \mathbf{A}^{N_{i}} \cdot \mathbf{I}^{N_{i}} - \sum_{i=1}^{2} \mu_{N} \mathbf{B}_{0} \cdot \mathbf{I}^{N_{i}}.$$
 (1)

Die ermittelten Tensorhauptwerte sind in Tabelle 1 aufgelistet.

Der Cu^{II}-Komplex Cu^{II}L² konnte nicht rein isoliert werden; es gelang aber, ihn in den entsprechenden Ni^{II}-Komplex Ni^{II}L² einzubauen und so diamagnetisch verdünnte Pulver zu erhalten, die im X- und Q-Band untersucht wurden. Abbildung 7 zeigt das experimentelle und simulierte Q-Band-EPR-Pulverspektrum bei Raumtemperatur. Das Spektrum weist eine axiale Symmetrie für g und A^{Cu} aus. Im Gegensatz zum X-Band-EPR-Pulverspektrum, in dem auch im Parallelteil die ¹⁴N-Hyperfeinstruktur aufgelöst ist, verhindern die größeren Linienbreiten im Parallelteil des Q-Band-Spektrums deren Auflösung. Im Unterschied zum Cu^{II}L¹ sind beide ¹⁴N-Hyperfeinstrukturtensoren gleich. Dies entspricht den Ergebnissen der Kristallstrukturanalyse von Ni^{II}L². Die erhaltenen Parameter des Spin-HAMILTON-Operators sind in Tabelle 1 angegeben.



Abb. 7 Experimentelles und simuliertes Q-Band-EPR-Pulverspektrum des diamagnetisch verdünnten Systems $Cu^{II}L^2/Ni^{II}L^2$ bei T = 295 K.

Die erhaltenen Hauptwerte der Tensoren A^{Cu} und A^N können zur Bestimmung der Spindichten an den entsprechenden Atomen verwendet werden. Legt man für die CuN₂S₂-Koordinationssphäre eine "effektive" C_{2v}-Symme-

		Cu ^{II} L ¹		$Cu^{II}L^2$	
T [K]	295	1:	295		
g ₀	2,061				
g		2,1	2,115		
g (2,0	2,028		
$\langle g_{av} \rangle^{0}$		2,0)61	2,057	
a_0^{Cu}	80,1				
A^{Cu}_{\parallel}		18	177,8		
A^{Cu}_{\perp}		32	32,0		
$\langle A_{av}^{Cu}\rangle^{b)}$		82	80,6		
a ₀ ^N	11,7	N_1	N_2		
AN		11.2	12.7	11.8	
AN		13 5	13.7	13.7	
AN		10.0	10.0	10.0	
/ AN\b)		11.6	12.1	11.8	
\ruav/		11,0	12,1	11,0	

^{a)} Experimenteller Fehler: $g_i = \pm 0,002; A_i^{Cu} = \pm 1,0 \cdot 10^{-4} \text{cm}^{-1}; A_i^N = \pm 0,3 \cdot 10^{-4} \text{cm}^{-1};$ ^{b)} $\langle g_{av} \rangle = \frac{1}{3} \cdot (g_{\parallel} + 2 \cdot g_{\perp}); \langle A_{av}^{Cu} \rangle = \frac{1}{3} \cdot (A_{\perp}^{\Gamma u} + 2 \cdot A_{\perp}^{Cu}); \langle A_{av}^N \rangle = \frac{1}{3} \cdot (A_1^N + A_2^N + A_3^N)$

trie zugrunde, so befindet sich das ungepaarte Elektron im Grundzustand im folgenden Molekülorbital (x-, y-Achsen des Molekülkoordinatensystems entlang der Cu-N,S-Bindungen):

$$\Psi(\mathbf{A}_2) = \alpha |\alpha_{xy}\rangle - \frac{\alpha_N}{\sqrt{2}} \left(-\sigma^1 + \sigma^2\right) - \frac{\alpha_S}{\sqrt{2}} \left(-\sigma^3 + \sigma^4\right). \tag{2}$$

Dabei stellen α , α_N und α_S die MO-Koeffizienten für das Cu-Atom sowie die N- bzw. S-Donoratome dar. Sie sind ein Maß für die Delokalisierung der Spindichte. Die σ^i sind Hybridorbitale, die aus den *s*- und *p*-Orbitalen des N bzw. S gebildet werden:

$$\sigma^{i} = n \cdot (p^{i}) \pm \sqrt{1 - n^{2}} \cdot (s^{i}), \tag{3}$$

n ist der Hybridisierungsgrad.

Die individuellen Spindichten in den *s*-, *p*- und *d*-Orbitalen C_s^2 , C_p^2 und C_d^2 lassen sich aus den isotropen und dipolaren experimentellen Kopplungskonstanten A^{iso}_{exp} und A^{dip}_{exp} wie folgt berechnen:

$$C_s^2 = \frac{A_{exp}^{iso}}{A_{theo}^{iso}} \text{ bzw. } C_{p,d}^2 = \frac{A_{exp}^{dip}}{f \cdot A_{theo}^{dip}}.$$
 (4)

Dabei ist f = 2/5 für *p*-Orbitale und f = 2/7 für *d*-Orbitale. Die theoretischen Werte der Kopplungskonstanten wurden von *Morton* und *Preston* [31] für den Fall berechnet, in dem das ungepaarte Elektron zu 100 % im entsprechenden Orbital lokalisiert ist. Sie betragen $A_{\text{theo}}^{\text{iso}}$ (Cu – 4s) = 1998,0 · 10⁻⁴ cm⁻¹, $A_{\text{theo}}^{\text{dip}}$ (Cu – 3d) = 399,0 · 10⁻⁴ cm⁻¹, $A_{\text{theo}}^{\text{iso}}$ (N – 2s) = 604,0 · 10⁻⁴ cm⁻¹ und $A_{\text{theo}}^{\text{theo}}$ (N – 2p) = 46,3 · 10⁻⁴ cm⁻¹.

Für das Cu-Atom ergibt sich die Spindichte α^2 aus der Summe von $C_{s,Cu}^2$ und $C_{d,Cu}^2$. Für die koordinierenden N-Atome werden α_N^2 und n^2 über folgende Korrelationen berechnet:

$$C_{s,N}^{2} = \left(\frac{\alpha_{N}}{\sqrt{2}}\right) \cdot (1-n^{2}) \text{ und } C_{p,N}^{2} = \left(\frac{\alpha_{N}}{\sqrt{2}}\right) \cdot n^{2}.$$
(5)

 $A_{exp}^{dip}(N-2p)$ wird dabei über die Beziehung $A_{exp}^{dip} = (A_2^N - A_{-}^N)/3$ erhalten; A_{-}^N errechnet sich über $A_{-}^N = (A_1^N - A_3^N)/2$. Die ermittelten Werte für $C_{s,Cu}^2$, $C_{d,Cu}^2$, $C_{s,N}^2$, $C_{p,N}^2$, α_{Cu}^2 , α_N^2 und n^2 sind in Tabelle 2 zusammengestellt.

Tabelle 2 Experimentell ermittelte Spindichten C_i^2 und MO-Koeffizienten α_i^2 für Cu und N sowie *s/p*-Hybridisierungsgrade für beide N-Donoratome

	$C_{s,\mathrm{Cu}}^2$	$C^2_{d,Cu}$	α_{Cu}^2		$C_{s,N}^2$	$C_{p,N}^2$	$\alpha_{ m N}^2$	$n_{\rm N}^2$
Cu ^{II} L ¹	0,04	0,44	0,48	$\begin{array}{c} N_1 \\ N_2 \end{array}$	0,02 0,04	0,05 0,04	0,14 0,14	0,71 0,63
Cu ^{II} L ²	0,04	0,42	0,46	N ₁ , N ₂	0,02	0,05	0,14	0,71

Es zeigt sich, dass bei beiden Cu^{II}-Komplexen knapp 50 % der Spindichte am Cu-Zentrum lokalisiert ist. Etwa 14 % der Spindichte entfallen in beiden Komplexen auf die N-Donoratome. Der N-2s/2p-Hybridisierungsgrad n^2 liegt zwischen 0,63 und 0,71 und kommt damit dem einer idealen sp^2 -Hybridisierung ($n^2 = 0,67$) nahe. Dabei muss aber berücksichtigt werden, dass bei der Berechnung von n^2 der Wert von A_{exp}^{dip} signifikanter eingeht als der von A_{exp}^{iso} . Hinzu kommt, dass die Werte von A_{exp}^{dip} mit (0,8-1,0) $\cdot 10^{-4}$ cm⁻¹ klein sind, was in Hinblick auf den Messfehler von $\pm 0,3 \cdot 10^{-4}$ cm⁻¹ bei der Bestimmung der ¹⁴N-Hyperfeinstrukturtensoren Berücksichtigung finden muss. Die Fehlerangabe bei n^2 sollte somit für den N-2s/2p-Hybridisierungsgrad bei $\pm 0,05$ liegen.

Abschließend sei angemerkt, dass die Spindichte an den S-Atomen experimentell nicht bestimmt werden konnte. Aufgrund der geringen natürlichen Häufigkeit des S-Isotops ³³S (I = 3/2; 0,7 %) konnten die hierfür erforderlichen ³³S-Hyperfeinstruktursignale bisher nur bei Einkristall-EPR-Spektren mit Linienbreiten von 0,3–0,6 mT beobachtet werden [32, 33]. Aufgrund der gegenüber den Cu-N-Bindungen üblicherweise beobachteten größeren Kovalenz der Cu-S-Bindungen werden für α_S^2 größere Werte als für α_N^2 erwartet.

Experimentelles

Synthesen

N-Dialkylthiocarbamoyl-benzimidoylchlorid (1) (alkyl = C_2H_5 , i- C_4H_9): Die Synthese von 1 wurde in Anlehnung an Ref. [3] durchgeführt.

N, N'-o-Phenylen-bis(N'', N''-dialkyl-N'''-benzimidoylthioureato)nickel(II) bzw. -kupfer(II), Ni^{II}L^{1,2} bzw. Cu^{II}L^{1,2}:

0,50 g bzw. 0,61 g (1,96 mmol) *N*-Diethyl- bzw. *N*-Diisobutylthiocarbamoyl-benzimidoylchlorid (1) und 0,11 g (0,98 mmol) *o*-Phenylendiamin werden in 20 ml Aceton gelöst. Anschließend werden unter Rühren 0,20 g (1,96 mmol) Triethylamin zugetropft. Das Reaktionsgemisch wird 2 h unter Rückfluss gerührt, wobei sich farblose Nadeln von Triethylaminhydrochlorid abscheiden. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wird abfiltriert und das Filtrat tropfenweise zu einer Lösung aus 0,24 g bzw. 0,20 g (0,98 mmol) Nickel(II)-acetat-tetrahydrat bzw. Kupfer(II)-acetat-hydrat in 20 ml Aceton gegeben. Zur Vervollständigung der Reaktion wird für 30 Minuten unter Rückfluss gerührt. Anschließend wird auf ein Drittel des ursprünglichen Volumens eingeengt und zum Auskristallisieren in den Kühlschrank gestellt. Nach wenigen Stunden können die dunkelbraunen bis schwarzen Kristalle abgesaugt, mit wenig kaltem Ethanol gewaschen und an der Luft getrocknet werden.

Cu^{II}L¹: Ausbeute: 0,27 g; 0,45 mmol; 46 % d. Th.; schwarze Prismen; Fp 190-192 °C (Zersetzung). Analyse für $C_{30}H_{34}Cu_1N_6S_2$: C 58,8 (ber. 59,4); H 6,0 (5,7); N 13,5 (13,9); S 11,0 (10,6) %. **IR** (KBr): ν (C–N) 1581 cm⁻¹ (s), ν (C–S) 1479 cm⁻¹ (s).

Ni^{II}L¹: Ausbeute: 0,34 g; 0,57 mmol; 58 % d. Th.; dunkelbraune Prismem; Fp 245-246 °C. Analyse für $C_{30}H_{34}N_6Ni_1S_2$: C 58,9 (ber. 59,9); H 5,7 (5,7); N 13,6 (14,0); S 11,3 (10,7) %.

¹**H-NMR** (300 MHz, CDCl₃): δ : 1,27 (br, 12H, -CH₃); 3,81 (br, 8H, -N(CH₂)-); 6,20 (br, 4H, Ar-H); 7,32 (br, 6H, Ar-H); 7,56 (br, 4H, Ar-H). ¹³**C-NMR** {¹H} (75 MHz, CDCl₃): δ : 12,7 (s, -CH₃); 13,4 (s, -CH₃); 45,4 (s, -N-CH₂-); 46,7 (s, -N-CH₂-); 120,9 (s, Ar-C); 123,5 (s, Ar-C); 128,2 (s, Ar-C); 129,6 (s, Ar-C); 130,2 (s, Ar-C); 139,9 (s, N-C-N); 168,9 (s, C-S). **IR** (KBr): ν (C-N) 1582 cm⁻¹ (s).

Ni^{II}L²: Ausbeute: 0,33 mg; 0,46 mmol; 47 % d. Th.; dunkelbraune Prismen; Fp 260-261 °C. Analyse für $C_{38}H_{50}N_6Ni_1S_2$: C 63,2 (ber. 63,9); H 7,3 (7,1); N 11,6 (11,8); S 9,3 (9,0) %.

¹**H-NMR** (200 MHz, CDCl₃): δ : 0,95 (br, 12H, $-CH_3$); 1,40 (br, 12H, $-CH_3$); 2,32 (br, 4H, -CH-); 3,10 (d, ${}^3J = 7,4$ Hz, 4H, $-N(CH_2)-$); 3,63 (d, ${}^3J = 7,4$ Hz, 4H, $-N(CH_2)-$); 6,22 (br, 4H, Ar-H); 7,28 (br, 6H, Ar-H); 7,56 (br, 4H, Ar-H). ¹³C-NMR {¹H} (50 MHz, CDCl₃): δ : 20,5 (s, $-CH_3$); 27,2 (s, -CH-); 27,9 (s, -CH-); 59,7 (s, $-N-CH_2-$); 60,8 (s, $-N-CH_2-$); 120,7 (s, Ar-C); 123,4 (s, Ar-C); 128,2 (s, Ar-C); 129,6 (s, Ar-C); 130,2 (s, Ar-C); 140,3 (s, N-C-N); 171,6 (s, C-S). IR (KBr): ν (C-N) 1582 cm⁻¹ (s).

4: Ausbeute: 56,4 mg; 0,10 mmol; 10 % d. Th.; gelbgrüne Prismen; Fp 218-219 °C (Zersetzung). Analyse für $C_{28}H_{37}Cl_2Cu_1N_4$: C 59,4 (ber. 59,6); H 7,3 (6,6); N 9,9 (9,9) %.

¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ : 0,93 (br, 12H, $-CH_3$ (21)); 1,40 (s, 3H, $-CH_3$ (10)); 1,47 (s, 3H, $-CH_3$ (11)); 2,07 (br, 2H, -CH- (20)); 2,69 (br, 4H, $-N(CH_2)-$ (19)); 2,79 (d, $^2J = 14,6$ Hz, 1H, $-CH_2-$ (20)); 3,24 (d, $^2J = 14,6$ Hz, 1H, $-CH_2-$ (20)); 3,24 (d, $^2J = 14,6$ Hz, 1H, $-CH_2-$ (20)); 3,24 (d, $^3J = 6,8$ Hz, $^3J = 8,0$ Hz, 1H, Ar-H (15)); 7,27 (d, $^3J = 8,0$ Hz, 1H, Ar-H (16)); 7,20 (d, $^3J = 6,8$ Hz, $^3J = 8,0$ Hz, 1H, Ar-H (13)); 7,50 (dd, $^3J = 6,8$ Hz, $^3J = 8,0$ Hz, 1H, Ar-H (13)); 7,50 (dd, $^3J = 6,8$ Hz, $^3J = 8,0$ Hz, 1H, Ar-H (13)); 7,50 (dd, $^3J = 7,6$ Hz, 2H, Ar-H (2)); 7,69 (dd, $^3J = 6,8$ Hz, $^3J = 6,8$ Hz, 1H, Ar-H (1)); 7,89 (s, 1H, Ar-H (6)); 8,35 (d, $^3J = 7,6$ Hz, 2H, Ar-H (3)). ¹³C-NMR {¹H</sup> (100 MHz, CDCl₃): δ : 20,47 (s (br), (21)); 27,30 (s, (20)); 29,39 (s, (10)); 30,67 (s, (11)); 43,46 (s, (13)); 125,43 (s, (16)); 129,57 (s, (3)); 129,80 (s, (2)); 130,68 (s, (17)); 132,34 (s, (14)); 133,42 (s, (4)); 134,66 (s, (1)); 141,29 (s, (12)); 157,43 (s, (18)); 160,53 (s, (77)); 168,01 (s, (5)). positives ESI-MS (m/z): 429 [M⁺].

Präparation diamagnetisch verdünnter Pulverproben

Zur Darstellung des diamagnetisch verdünnten Cu^{II}/Ni^{II}-Systems des Liganden H₂L² wurden bei der Synthese des Ni^{II}-Komplexes Ni^{II}L² ca. 0,5 % Kupfer(II)-acetat-hydrat hinzugefügt. Die dabei erhaltenen Kristallite wurden im Achatmörser fein pulverisiert.

Kristallstrukturbestimmungen

Die Daten für die Kristallstrukturbestimmungen wurden mit einem STOE IPDS-1- (Cu^{II}L¹, Ni^{II}L²) bzw. STOE IPDS-2T-Diffraktometer (Verbindung 4) mit Graphitmonochromator unter Verwendung von MoK α -Strahlung (λ =0,71073 Å) bei einer Messtemperatur von 213 K (Cu^{II}L¹, Ni^{II}L²) bzw. 180 K (4) gesammelt. Für Ni^{II}L² erfolgte eine Absorptionskorrektur mit X-RED. Die Strukturen wurden mittels Direkter Methoden gelöst und anisotrop verfeinert [34].

Die H-Atom-Positionen wurden in allen Strukturen geometrisch berechnet unter Fixierung der U_{iso}-Werte (1,2- bzw. 1,5faches der U_{eq}-Werte der zugehörigen C-Atome). Eine Ausnahme stellt das H-Atom an N4 in **4** dar, welches frei verfeinert wurde.

Die Molekülstrukturen von Cu^{II}L¹, Ni^{II}L² und 4 wurden mit Diamond [35] visualisiert.

Details der Kristalldaten und der Strukturbestimmungen sind in Tabelle 3 zu finden. Weitere Einzelheiten zu den Kristallstrukturuntersuchungen können beim Cambridge Crystallographic Data Center, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK, unter Angabe des vollständigen Literaturzitats und der Hinterlegungsnummern CCDC-694488 (Cu^{II}L¹), CCDC-694487 (Ni^{II}L²) und CCDC-694489 (**4**) angefordert werden.

 Tabelle 3
 Kristalldaten und einige Details der Strukturbestimmungen

	$Cu^{II}L^1 \\$	$\mathrm{Ni}^{\mathrm{II}}\mathrm{L}^2$	4
Summenformel	C30H34Cu1N6S2	C38H50N6Ni1S2	C28H37Cl2Cu1N4
$M_r /g \cdot mol^{-1}$	606,29	713,67	564,06
Farbe, Habitus	schwarze Prismen	braune Prismen	gelbgrüne Prismen
Diffraktometer	STOE IPDS-1	STOE IPDS-1	STOE IPDS-2T
Kristallsystem	triklin	orthorhombisch	monoklin
Raumgruppe	ΡĪ	Pbca	$P2_1/n$
a /pm	1143,79(14)	2673,02(13)	1289,6(1)
b /pm	1208,10(17)	1348,47(7)	1720,8(1)
c /pm	1225,34(15)	2112,10(9)	1331,3(1)
α /°	94,365(10)	90	90
β /°	114,576(9)	90	106,003(7)
γ /°	104,691(10)	90	90
V / 10 ⁶ pm ³	1457,4(3)	7620,2(6)	2839,8(4)
Z	2	8	4
$\rho_{\rm ber}/g \cdot {\rm cm}^{-3}$	1,382	1,244	1,319
Kristallgröße /mm	0,80x0,70x0,60	0,90x0,70x0,60	0,25x0,25x0,20
Meßbereich 20 /°	4,12 - 50,88	4,14 - 49,98	3,90 - 50,00
Messtemperatur /K	213(2)	213(2)	180(2)
Absorptionskoeff. /mm ⁻¹	0,923	0,653	0,980
Gemessene Reflexe	10639	42615	11373
Unabhängige Reflexe	4856	5983	4619
Beob. Reflexe $(I > 2\sigma(I))$	3452	4127	3312
R _(int)	0,0638	0,0991	0,0429
Vollst. Datensatz [%]	93,6	99,9	92,6
Verfeinerte Parameter	404	510	326
wR ₂ (unabh. Reflexe)	0,0865	0,1438	0,0793
R ₁ (beobachtete Reflexe)	0,0365	0,0552	0,0369
Restelektronen- dichte /e·Å ⁻³	0,413/-0,200	0,513/-0.300	0,406/-0,200

Spektren

Die Aufnahme der IR-Spektren erfolgte mit einem FT-IR-Spektrometer Spektrum 2000 der Firma PERKIN ELMER an KBr-Presslingen im Bereich 4000-400 cm⁻¹. Die Aufnahme des ESI-Massenspektrums von 4 erfolgte mit einem FT-ICR-MS APEX II der Firma Bruker Daltonics, Skimmerspannung 100 V, Trockengas 200 °C.

Die NMR-Spektren wurden mit einem Spektrometer Gemini 300 MHz (Ni^{II}L¹) bzw. 200 MHz (Ni^{II}L²) und "Mercury plus" 400 MHz der Firma VARIAN bei T = 26 °C in CDCl₃ aufgenommen. Das restliche Lösungsmittelsignal wurde als interne chemische Verschiebungsreferenz für ¹H ($\delta_{CDCl_3} = 7,26$ ppm) und ¹³C ($\delta_{CDCl_3} = 77,16$ ppm) verwendet. Die J-Werte sind in Hz angegeben. Die Signale wurden mittels zweidimensionaler ¹H-¹H- (COSY) und ¹H-¹³C- (HSQC, HMBC) Verschiebungskorrelationsspektren zugeordnet.

Die X-Band-EPR-Spektren ($v \approx 9,5$ GHz) der flüssigen und gefrorenen Lösungen sowie der Pulverproben wurden mit einem Spektrometer vom Typ ESP 300 E der Firma BRUKER aufgenommen. Die Q-Band-EPR-Messungen ($v \approx 35$ GHz) der Pulverproben wurden an einem Spektrometer vom Typ EMX der Firma BRUKER durchgeführt. Die simulierten Spektren wurden unter Anwendung des Simulationspakets EasySpin Version 2.2.0. [36] erstellt.

Literatur

- [1] L. Beyer, R. Widera, Tetrahedron Lett. 1982, 23, 1881.
- [2] L. Beyer, J. Hartung, R. Widera, Tetrahedron 1984, 40, 405.
- [3] G. Weber, J. Hartung, L. Beyer, *Tetrahedron Lett.* 1988, 29, 3475.
- [4] J. Hartung, G. Weber, L. Beyer, R. Szargan, Z. Anorg. Allg. Chem. 1985, 523, 153.
- [5] R. del Campo, J. J. Criado, E. Garcia, M. R. Hermosa, A. Jimenez-Sanchez, J. L. Manzano, E. Monte, E. Rodriguez-Fernandez, F. Sanz, *J. Inorg. Biochem.* 2002, *89*, 74.
- [6] W. Hernandez, E. Spodine, R. Richter, K.-H. Hallmeier, U. Schröder, L. Beyer, Z. Anorg. Allg. Chem. 2003, 629, 2559.
- [7] U. Schröder, R. Richter, L. Beyer, J. Angulo-Cornejo, M. Lino-Racheco, A. Guillen, Z. Anorg. Allg. Chem. 2003, 629, 1051.
- [8] E. Guillon, I. Dechamps-Olivier, A. Mohamadon, J. P. Barbier, *Inorg. Chim. Acta* 1998, 268, 13.
- [9] R. Richter, U. Schröder, M. Kampf, J. Hartung, L. Beyer, Z. Anorg. Allg. Chem. 1997, 623, 1021.
- [10] U. Braun, J. Sieler, R. Richter, B. Hettich, A. Simon, Z. Anorg. Allg. Chem. 1988, 557, 134.
- [11] U. Abram, R. Hübener, Inorg. Chim. Acta 1993, 206, 231.

- [12] J. R. Dilworth, J. S. Lewis, J. R. Miller, Y. Zheng, *Polyhedron* 1993, 12, 221.
- [13] U. Abram, R. Münze, J. Hartung, L. Beyer, R. Kirmse, K. Köhler, J. Stach, H. Behm, P. T. Beurskens, *Inorg. Chem.* 1989, 28, 834.
- [14] U. Abram, B. Schmidt-Brücken, S. Ritter, *Polyhedron* 1999, 18, 831.
- [15] U. Abram, M. Braun, S. Abram, R. Kirmse, A. Voigt, J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1998, 231.
- [16] S. Ritter, U. Abram, Inorg. Chim. Acta 1994, 215, 159.
- [17] U. Abram, S. Abram, R. Alberto, R. Schibli, *Inorg. Chim.* Acta **1996**, 248, 193.
- [18] H. Braband, U. Abram, J. Organomet. Chem. 2004, 689, 2066.
- [19] J. J. Criado, E. Rodriguez-Fernandez, E. Garcia, M. R. Hennosa, E. Monte, J. Inorg. Biochem. 1998, 69, 113.
- [20] E. Rodriguez-Fernandez, E. Garcia, M. R. Hennosa, A. Jimenez-Sanchez, M. Mar Sanchez, E. Monte, J. J. Criado, *J. Inorg. Biochem.* 1999, 75, 181.
- [21] J. Hartung, G. Weber, L. Beyer, K. Kirmse, J. Stach, J. Prakt. Chem. 1990, 332, 359.
- [22] F. Lessmann, L. Quas, L. Beyer, F. Dietze, J. Sieler, Z. Anorg. Allg. Chem. 2000, 626, 722.
- [23] N. H. Huy, J. Grewe, J. Schroer, B. Kuhn, U. Abram, *Inorg. Chem.* 2008, 47, 5136.
- [24] R. Richter, J. Sieler, L. Beyer, A. I. Yanovski, Y. T. Struchkov, Z. Anorg. Allg. Chem. 1989, 570, 84.
- [25] F. Lessmann, L. Beyer, K.-H. Hallmeier, R. Richter, J. Sieler, P. Strauch, A. Voigt, Z. Naturforsch. 2000, 55b, 253.
- [26] A. L. Spek, J. Appl. Cryst. 2003, 36, 7-13.
- [27] J. C. A. Boeyens, J. Mol. Struct. 1979, 8, 317.
- [28] C. Altona, M. Sundaralingam, J. Am. Chem. Soc. 1972, 94, 8205.
- [29] D. Cremer, J. A. Pople, J. Am. Chem. Soc. 1975, 97, 1354.
- [30] I. K. Boessenkool, K. Ideletta, J. C. A. Boeyens, J. Mol. Struct. 1980, 10, 11.
- [31] J. R. Morton, K. F. Preston, J. Magn. Reson. 1978, 30, 577.
- [32] R. Kirmse, J. Stach, U. Abram, W. Dietzsch, R. Böttcher, M. C. M. Gribnau, C. P. Keijzers, *Inorg. Chem.* 1984, 23, 3333.
- [33] J. Stach, R. Kirmse, W. Dietzsch, R.-M. Olk, E. Hoyer, *Inorg. Chem.* 1984, 23, 4779.
- [34] G. M. Sheldrick, SHELX-97, A Program System for the Solution and Refinement of X-ray Crystal Structures, Univ. Göttingen, Germany, 1997.
- [35] K. Brandenburg, *Diamond 3.1f, Crystal and Molecular Structure Visualization*, Bonn, **2008**.
- [36] S. Stoll, A. Schweiger, J. Magn. Reson. 2006, 178, 42-55.