S-, X-, Q- und W-Band-Pulver-EPR-Untersuchungen am mononuklearen Au^{II}-Komplex $[Au^{II}([9]anS_3)_2](BF_4)_2$

S-, X-, Q- und W-Band Powder-EPR Investigations on the Mononuclear Au^{II}-Complex $[Au^{II}([9]aneS_3)_2](BF_4)_2$

Lars Ihlo[a], Michael Kampf[a], Rolf Böttcher[b] und Reinhard Kirmse[a]

[a] Universität Leipzig, Institut für Anorganische Chemie, Johannisallee 29, D-04103 Leipzig
[b] Universität Leipzig, Institut für Experimentelle Physik, Linnestraße 5, D-04103 Leipzig

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. Kirmse. Fax: +49(0)341-9736199.
E-mail: kirmse@chemie.uni-leipzig

Z. Naturforsch. **57 b,** 171–176 (2002); eingegangen am 14. September 2001

Gold(II)Complexes, Thiacrown Ethers, Powder-EPR

Powder-EPR-studies at T = 295, 130 and 13 K of the thiacrown ether Au^{II} complex $[Au^{II}([9]aneS_3)_2](BF_4)_2$ diamagnetically diluted by the corresponding Zn^{II} complex are reported. Due to the small anisotropy of the **g** and the ^{197}Au hyperfine tensor $\mathbf{A}^{Au}$, a large ^{197}Au quadrupole interaction and the noticeable linewidts, the powder spectra show a very complex pattern. Using S-band (2.4 GHz), X-band (9.5 GHz), Q-band (35 GHz) and W-band (94 GHz) frequencies the spectra could be analysed successfully. The spectra were simulated with a computer program which diagonalizes the spin-Hamiltonian matrix exactly. According to EHT-MO calculations most of the spin-density is located in an AuS_4 unit of the distorted AuS_6 unit.

Einleitung

Bis heute sind nur wenige mononucleare Gold-Komplexe bekannt, die das Metall in der formalen Oxidationsstufe „+2“ enthalten. Sie sind aufgrund ihrer $5d^9$-Konfiguration paramagnetisch ($S = {}^1/_2$) und damit der EPR-Spektroskopie zugänglich. Abgesehen von Arbeiten an $[Au^{II}Xe_4][Sb_2F_{11}]_2$ [1] und $Au^{II}(SO_3F)_{3-X}$-Spezies [2] sowie einer unvollständigen Studie an Au^{II}-Phthalocyanin [3] konzentrieren sich die bisherigen Untersuchungen auf Au^{II}-Komplexe mit Schwefel(Selen)-Donoratome enthaltende Liganden wie Dithiocarbamate „R_2dtc“ [4 - 9], Diselenocarbamate [10], „mnt“ (1,2-Dicyanoethen-1,2-dithiolat) [9, 11 - 15] und Thiakronenether [16 - 21]. Eine kürzlich erschienene Zusammenfassung über Goldkomplexe stammt von Laguna *et al.* [22]. Als luftstabil erweist sich bisher nur der strukturell untersuchte Thiakronenetherkomplex $[Au^{II}([9]anS_3)_2](BF_4)_2$ **1** (Abb. 1) [16].

Die für **1** berichtete „isotrope“ Interpretation des X-Band-EPR-Spektrums [16] der gefrorenen CH_3CN-Lösung (T = 77 K) ist nicht akzeptabel, da frühere EPR-Einkristall-Untersuchungen an $[Au^{II}(mnt)]_2^{2-}$ [7, 9] und $Au^{II}(Et_2dtc)_2$ [8, 9, 13, 14] zeigten, daß X-Band-EPR-Spektren aufgrund der geringen Anisotropie des **g**- und des ^{197}Au-Hyperfeinstrukturtensors $\mathbf{A}^{Au}$ und der ausgeprägten ^{197}Au-Kernquadrupol-Wechselwirkung sehr kompliziert sind, insbesondere für Pulverproben oder gefrorene Lösungen. Da monomere Au^{II}-Komplexe in der Regel als instabil erwartet werden, und daher nur in gefrorenen Lösungen, bestenfalls in diamagnetisch verdünnten Pulvern EPR-spektroskopisch untersucht werden können, sind Möglichkeiten zu deren erfolgreicher Interpretation gefragt und in Multifrequenz-EPR-Untersuchungen zu finden. In dieser Arbeit berichten wir über S-(≈2,4 GHz), X- (≈9,5 GHz), Q- (≈35 GHz) und W-Band (≈94 GHz)-EPR-Untersuchungen des Titelkomple-

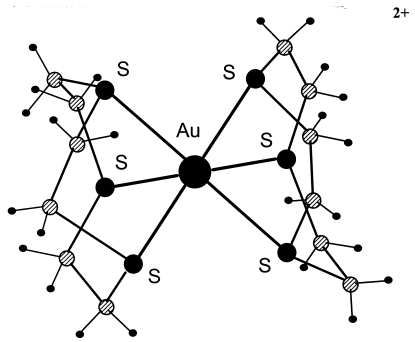

Abb. 1. Kation von $[Au^{II}([9]anS_3)_2](BF_4)_2$.

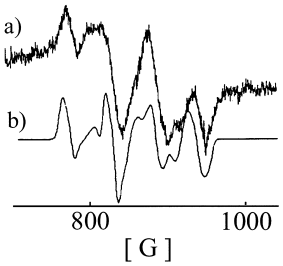

Abb. 2. Experimentelles (a) und simuliertes (b) Pulver-S-Band (f = 2,4 GHz)-EPR-Spektrum von $[Au^{II}([9]anS_3)_2]^{2+}$; T = 295 K.

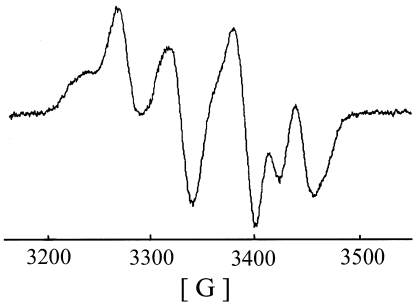

Abb. 3. Experimentelles Pulver-X-Band (f = 9,78 GHz)-EPR-Spektrum von $[Au^{II}([9]anS_3)_2]^{2+}$; T = 295 K.

xes, der diamagnetisch verdünnt in das isostrukturelle Wirtsgitter des entsprechenden Zn-Komplexes eingebaut ist. Gleichzeitig wird die Temperaturabhängigkeit der EPR-Parameter diskutiert. Die zur Interpretation der im Bereich von 150 K > T > 10 K aufgenommenen Spektren erforderlichen Simulationen erfolgten mittels des Computerprogramms Au_rot [23]. Mittels Extended-Hückel-MO-Berechnungen (= EHMO) wird ein Versuch zur Beschreibung der Spindichteverteilung unternommen.

Ergebnisse und Diskussion

Im Gegensatz zum gut untersuchten $[Au^{II}(mnt)_2]^{2-}$ [9, 11 - 15] liegen vom Titelkomplex bisher keinerlei Daten über anisotrope Wechselwirkungen vor. Bisher berichtete Daten zur isotropen Kopplungskonstante a_o^{Au} unterscheiden sich signifikant voneinander: a_o^{Au} = 57 G [16] bzw. a_o^{Au} = 44 G [19]. Die Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit dem Kernspin des Isotops ^{197}Au (I = 3/2, natürliche Häufigkeit 100%) führt im isotropen Medium (flüssige Lösung) zu einem ^{197}Au-hfs-Linienquartett (hfs = Hyperfeinstruktur), wobei die hieraus von uns bestimmte Kopplungskonstante mit der in [19] berichteten im Rahmen der Meßfehlergrenze übereinstimmt.

Anisotrope EPR-Parameter können von gefrorenen Lösungen, diamagnetisch verdünnten Pulverproben bzw. Einkristallproben erhalten werden, wobei der Informationsgehalt in der genannten Reihenfolge steigt. Da die Auswertung von EPR-Spektren gefrorener Lösungen nicht selten durch größere Linienbreiten erschwert ist, sind Untersuchungen an diamagnetisch verdünnten Pulvern oder Einkristallen erstrebenswert. Versuche zur Herstellung solcher unter Verwendung der relevanten Ag^{I}-, Zn^{II}- und Cd^{II}-Krone waren für das System $[Au^{II}/Zn^{II}([9]anS_3)_2]^{2+}$ erfolgreich (Au^{II}: BF_4^-, Zn^{II}: ClO_4^- als Anion). Da geeignete Einkristalle nicht gezüchtet werden konnten, erfolgten die nachstehend berichteten Untersuchungen an Pulverproben des Au^{II}/Zn^{II}-Systems.

Die EPR-Spektren des Au^{II} sind prinzipiell mit dem folgenden Spin-Hamilton-Operator beschreibbar.

$$\mathbf{H}_{SP} = \mathbf{g} \cdot \mu_B \cdot \mathbf{S} \cdot \mathbf{B}_0 - g_N \cdot \mu_N \cdot \mathbf{I} \cdot \mathbf{B}_0 + \mathbf{S} \cdot \mathbf{A}^{Au} \cdot \mathbf{I}^{Au} + \mathbf{I}^{Au} \cdot \mathbf{P}^{Au} \cdot \mathbf{I}^{Au}$$

Dabei stehen die ersten beiden Terme für die Elektronen- bzw. Kern-Zeeman-Wechselwirkung, der dritte Term für die ^{197}Au-hfs-Wechselwirkung und der letzte Term für die Kernquadrupol-Wechselwirkung. Die Erfahrungen früherer Untersuchungen an $[Au^{II}(mnt)_2]^{2-}$ [9, [13 - 15] und $Au^{II}(Et_2dtc)_2$ [7 - 9] zeigen, daß die Größenordnung der durch den Term $\mathbf{I}^{Au} \cdot \mathbf{P}^{Au} \cdot \mathbf{I}^{Au}$ beschriebenen Wechselwirkung in den Bereich der hfs-Wechselwirkung $\mathbf{S} \cdot \mathbf{A}^{Au} \cdot \mathbf{I}^{Au}$ hineinreichen kann, was neben der Zerstörung der Äquidistanz der vier „erlaubten" ^{197}Au-hfs-Übergänge ($\Delta m_I = 0$) noch das Auftreten von bis zu acht „verbotenen" hfs-Übergängen ($\Delta m_I = \pm 1,2$) zur Folge haben kann, deren Intensitäten von dem statischen B_0-Feld abhängig ist. Erschwerend kommt hinzu, daß für die Au^{II}-Komplexe offenbar eine geringe Anisotropie des **g**-Tensors typisch ist. Dies führt insbesondere im S- und X-Band-EPR-Spektrum zu komplizierten Linienüberlagerungen, die eine Auswertung der Spektren in diesen Frequenzbereichen unmöglich machen können. Die in den Abb. 2a und 3 dargestellten experimentellen S- bzw. X-Band-EPR-Spektren von **1** bei T = 295 K illustrieren dies. Das S-Band-Spektrum zeigt in erster Näherung nur ein ^{197}Au-

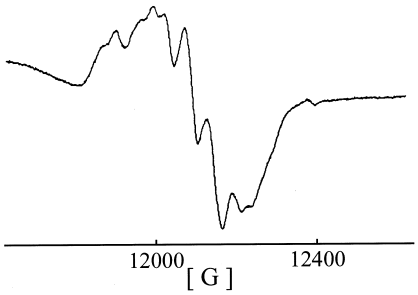

Abb. 4. Experimentelles Pulver-Q-Band (f = 33,98 GHz)-EPR-Spektrum von $[Au^{II}([9]anS_3)_2]^{2+}$; T = 295 K.

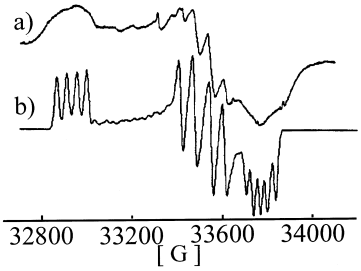

Abb. 5. Experimentelles (a) und simuliertes (b) W-Band (f = 94,0032 GHz)-EPR-Spektrum von $[Au^{II}([9]anS_3)_2]^{2+}$; T = 295 K.

hfs-Linienquartett. Anisotropien, die aufgrund der in der Molekülstruktur von **1** gefundenen unterschiedlichen Au-S-Abstände erwartet werden, sind kaum beobachtbar. Das Vorhandensein letzterer ist im X-Band-Spektrum schon deutlicher zu sehen, aber auch dieses Spektrum ist durch das „dominierende Linienquartett" bestimmt.

Abb. 4 zeigt das im Q-Band bei T = 295 K aufgenommene Pulver-EPR-Spektrum von **1**. Im Tieffeldbereich ist die Separation eines Hyperfeinstrukturquartetts erkennbar. Das experimentelle W-Band-Spektrum bei T = 295 K, dargestellt in Abb. 5, zeigt schließlich klar die rhombische Symmetrie des **g**-Tensors und der entsprechenden Komponenten des $\mathbf{A}^{Au}$-Tensors. Die ^{197}Au-hfs-Linien sind im experimentellen Spektrum (Abb. 5a) im Niedrig- und Hochfeldbereich aufgrund großer Linienbreiten schlecht aufgelöst. Abb. 5b zeigt dessen Simulation.

Die bei B_0 = 33700 G erscheinende Linie ist einem Artefakt zuzuschreiben. Im experimentellen Spektrum sind (sehr deutlich bei $B_0 \approx 33300$ G zu sehen) Linien erkennbar, die durch Mn^{2+} spektrometerbedingt hervorgerufen werden. Der durch zahlreiche Spektrensimulationen bei Raumtemperatur erhaltene Parametersatz für **g**, $\mathbf{A}^{Au}$ und $\mathbf{P}^{Au}$

Tab. 1. Tensorkomponenten von $[Au^{II}([9]anS_3)_2](BF_4)_2$, T = 295 K, [Werte vom A_i, P_i in 10^{-4} cm^{-1}].

	Diese Arbeit anisotrop	Diese Arbeit isotrop[a]	Ref. [16] isotrop
g_1	1,9888[b]		
g_2	2,0042[b]		
g_3	2,0407[b]		
g_{av}/g_{iso}	2,0106	2,014	2,016
A_1	–35[c]		
A_2	–55[c]		
A_3	–43[c]		
A_{av}/a_{iso}	–41	–42,3	41,7
P_1	–7[d]		
P_2	–3[d]		
P_3	+10[d]		

[a] Dem isotropen Lösungsspektrum entnommen; [b] Meßfehler $\Delta g_i \pm 0{,}003$; [c] $\Delta A_i \pm 0{,}5$ [10^{-4} cm^{-1}]; [d] $\Delta P_i \pm 0{,}5$ [10^{-4} cm^{-1}].

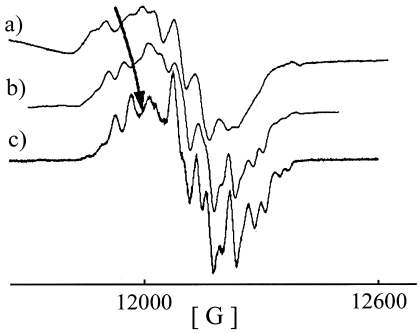

Abb. 6. Temperaturabhängigkeit des Q-Band-EPR-Spektrums von $[Au^{II}([9]anS_3)_2]^{2+}$: (a) T = 295 K, (b) T = 130 K, (c) T = 13 K.

ist in Tab. 1 zusammengestellt und wird dort mit den von Blake *et al.* [19] erhaltenen Werten verglichen. Wie früher von uns für $[Au^{II}(mnt)_2]^{2-}$ berichtet [15], machen sich kleine Unterschiede in der ^{197}Au-hfs- und Kernquadrupolkopplung im S-Band-Spektrum bemerkbar, da hier die **g**-Tensoranisotropie kaum noch eine Rolle spielt. Die Simulation des experimentellen S-Band-Spektrums von **1**, dargestellt in Abb. 2b, bestätigt dies.

EPR-Untersuchungen am $[Au^{II}(mnt)_2]^{2-}$ ergaben eine deutliche Abhängigkeit der Tensorparameter von der Meßtemperatur [15]. Eine Veränderung dieser Parameter bei niedrigen Meßtemperaturen (Helium-Temperatur-Bereich) wird durch bei diesen Temperaturen auftretende Verkürzungen der Bindungslängen der Metall-Donoratom-Bindungen verursacht. Der gleiche Effekt bewirkt das

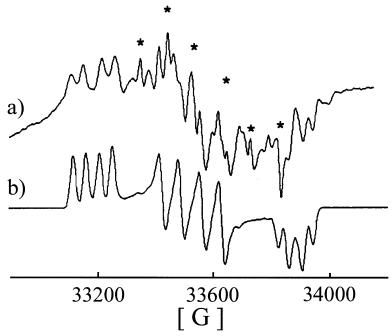

Abb. 7. Experimentelles (a) und simuliertes (b) W-Band (f = 94,0893 GHz)-EPR-Spektrum von $[Au^{II}([9]anS_3)_2]^{2+}$; T = 13 K. ∗ markiert das spektrometerbedingte Mn^{2+}-Hyperfeinstruktursextett (Mn^{2+}-Verunreinigungen im Spulenmaterial).

hinlänglich bekannte Lehrbuchbeispiel des temperaturabhängigen „spin-crossover“-Verhaltens von Fe^{III}-Komplexen. Die beobachteten Veränderungen des EPR-Spektrums von **1** in Abhängigkeit von der Meßtemperatur sind jedoch nicht so ausgeprägt wie die für $[Au^{II}(mnt)_2]^{2-}$ gefundenen. Wie die in Abb. 6 ausgewählten Q-Band-EPR-Spektren zeigen, erfährt vor allem der Niedrigfeldbereich wesentliche Änderungen. Abb. 7 zeigt das experimentelle und simulierte W-Band-EPR-Spektrum von **1** bei T = 13 K.

Obwohl aufgrund der Vielzahl der Parameter (drei Tensoren, mögliche Verdrehung der Tensorhauptachsen zwischen $\mathbf{A}^{Au}$ und $\mathbf{P}^{Au}$, die vernachlässigt wurde) keine optimale Übereinstimmung erreicht wurde, können aufgrund der bei tiefen Temperaturen deutlich geringeren Linienbreiten weitaus präzisere Informationen zur ^{197}Au-hfs-Kopplung erhaltenen werden. Die Tieftemperatur-EPR-Parameter sind in Tab. 2 zusammengefasst. Der Vergleich der Tieftemperatur-EPR-Parameter mit den bei Raumtemperatur (Tab. 1) erhaltenen zeigt folgende Veränderungen:

(a) Während sich die Hauptwerte g_1 und g_2 des **g**-Tensors nur wenig ändern, wird die Komponente g_3 bei tiefen Temperaturen deutlich kleiner.

(b) Die ^{197}Au-hfs-Tensorkomponenten A_2^{Au} und A_3^{Au} verändern sich bei tiefer Temperatur deutlich (ca. 10%), A_1^{Au} bleibt hingegen konstant. Die Änderungen der Komponenten des ^{197}Au-Quadrupoltensors $\mathbf{P}^{Au}$ mit der Meßtemperatur sind klein und liegen im Rahmen der Fehlergrenzen.

Eine Vergrößerung der hfs-Kopplungsparameter mit sinkender Temperatur – der isotrope $\langle A_{av}\rangle^{Au}$-Wert vergrößert sich zwar nur um $1{,}3 \cdot 10^{-4}$ cm^{-1} – wird in Analogie zu Cu^{II}-Komplexen erwartet [24], nicht aber eine Verkleinerung des $\langle g_{av}\rangle$-Wertes auf einen Wert von 2,005. Dieser Wert kommt dem g-Wert des freien Elektrons (g_e = 2,0023) nahe. Er liegt damit niedriger als die von uns für relevante nd^9 Systeme mit M = Cu^{II}, Ag^{II} mit „schweren“ Donoratomen wie S, Se beobachteten und weist auf einen dominierenden Einfluß relativistischer Effekte hin, die bei spektroskopischen Untersuchungen an Au-Komplexen schon oft überraschende Ergebnisse brachten [25]. Daher soll auch die von uns über EHT-MO-Berechnungen am Titelkomplex ermittelte Verteilung des ungepaarten Elektrons im MO des ungepaarten Elektrons weder überbewertet, noch im Hinblick auf eine prozentuale Verteilung per Atom im Komplex quantitativ interpretiert werden. Sie erlaubt aber prinzipielle Aussagen, die in Abb. 8 erkennbar sind:

(a) Das ungepaarte Elektron befindet sich in einem Molekülorbital vom Typ „a_g“ (dargestellt in Abb. 8).

(b) Die berechnete Spindichte am Au^{II} beträgt 25%, die am Schwefel (S_1 bis S_4) 65%. Danach ist die Spindichte hauptsächlich über den Bereich einer AuS_4-Einheit delokalisiert. Dies steht im Einklang mit dem Vorliegen einer oktaedrischen Koordination, wobei zwei Au-S-Bindungen deutlich länger als die vier anderen sind. Somit kann in guter Näherung von einer „effektiven“ planaren AuS_4-Koordination gesprochen werden. Aussagen von Keppler [26], daß Au^{II}-Verbindungen bevorzugt „quadratisch-planar“ koordinieren, würden hiermit unterstützt. DFT-Berechnungen vom Titelsystem können weiterhelfen und sind vorgesehen. Die genaue Bestimmung der Winkel zwischen den Hauptachsen von $\mathbf{A}^{Au}$ und $\mathbf{P}^{Au}$, die schließlich eine perfekte Simulation der Pulverspektren ermöglichen sollte, bleibt EPR-Einkristalluntersuchungen vorbehal-

Tab. 2. Hauptachsenwerte der Tensoren **g**, $\mathbf{A}^{Au}$ und $\mathbf{P}^{Au}$ für $[Au^{II}([9]anS_3)_2](BF_4)_2$, T = 13 K, [Werte von A_i, P_i in 10^{-4} cm^{-1}].

g-Tensor[a]	$\mathbf{A}^{Au}$-Tensor[b]	$\mathbf{P}^{Au}$-Tensor[c]
g_1 1,984	A_1 ±31,5	P_1 ±7,5
g_2 2,006	A_2 ±62,6	P_2 ±3,6
g_3 2,026	A_3 ±42,6	P_3 ±11,1

[a] $\Delta g_i \pm 0{,}001$; [b] $\Delta A_i \pm 0{,}5$ [10^{-4} cm^{-1}]; [c] $\Delta P_i \pm 0{,}5$ [10^{-4} cm^{-1}].

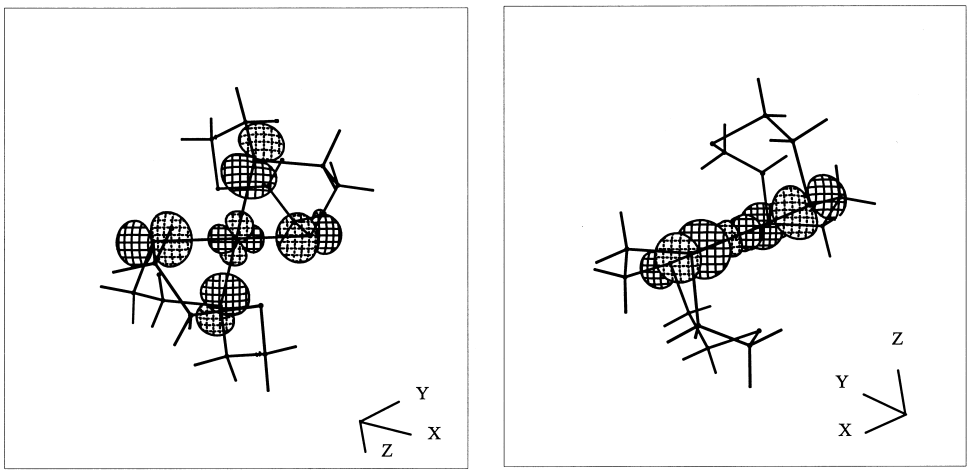

Abb. 8. Darstellung des Molekülorbitals des ungepaarten Elektrons (a_g-Symmetrie) in zwei Perspektiven.

ten. Alle bisherigen Versuche zur Züchtung solcher in geeigneter Größe waren jedoch nicht erfolgreich.

Experimenteller Teil

Präparation der Verbindungen und der diamagnetisch verdünnten Pulver

Die Darstellung von $[Au^{II}([9]anS_3)_2](BF_4)_2$ erfolgte nach der Vorschrift von Blake *et al.* [16]. Der als diamagnetische Wirtssubstanz verwendete Zn-Komplex $[Zn^{II}([9]anS_3)_2](ClO_4)_2$ wurde wie bei Küppers *et al.* [27] beschrieben präpariert. Die dargestellten Verbindungen wurden anhand ihres Schmelzpunktes überprüft. Zur Darstellung diamagnetisch verdünnter Au^{II}/Zn^{II}-Pulverproben wurden die beiden Komplexe im Verhältnis 1:100 (Au-Komplex : Zn-Komplex) in CH_3CN gelöst und das Lösungsmittel im Vakuum langsam abgezogen. Das erhaltene mikrokristalline Material wurde vorsichtig zu einem feinen Pulver zerrieben. Das Vorhandensein zweier, verschiedener Anionen (ClO_4^-, BF_4^-) stört angesichts der kleinen Menge an Au^{II}-Komplex nicht.

EPR-Messungen

Die EPR-Spektren wurden bei T = 295, 130 und 13 K aufgenommen. Die X-, Q- und W-Band Experimente erfolgten an Spektrometern vom Typ ESP 300E (X-Band), EMX (Q-Band) und ELEXSYS 600 (W-Band) der Firma BRUKER. Die S-Band-Messungen wurden an einem Eigenbauspektrometer durchgeführt.

Spektren-Simulationen

Die Spektren wurden mittels eines selbstgeschriebenen Programms [23], basierend auf der Grundlage der exakten Diagonalisierung des Spin-Hamilton-Operators simuliert.

EHT-MO-Berechnungen

Für die MO-Berechnungen wurde das Programm CACAO, PC-Version 3.0, verwendet [28]. Für den Input wurde die von Blake *et al.* [16] ermittelte Molekülstruktur benutzt.

Dank

Diese Arbeit wurde in großzügiger Weise von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. Herrn Prof. Dr. R. Stößer (Institut für Chemie der Humboldt-Universität Berlin) danken wir für seine Hilfe bei der Aufnahme der S-Band-Spektren, Herrn Dr. W. Hofbauer (Max-Volmer-Institut für Biophysikalische Chemie und Biochemie der TU Berlin) für sein Engagement bei der Aufnahme der W-Band-Spektren. Frau Dr. R.-M. Olk (Universität Leipzig) möchten wir für wertvolle Ratschläge bei der Präparation der untersuchten Verbindungen danken.

[1] S. Seidel, K. Seppelt, Science **290**, 117 (2000).
[2] F. Hering, G. Hwang, K. C. Lee, F. Mistry, P. S. Phillips, H. Willner, F. Aubke, J. Am. Chem. Soc. **114**, 1271 (1992).
[3] A. MacGragh, W. S. Koski, J. Am. Chem. Soc. **87**, 2496 (1965).
[4] S. Akerström, Ark. Kemi. **14**, 387 (1959).
[5] T. Vänngard, S. Akerström, Nature **184**, 183 (1959).

[6] T. Vänngard, S. Akerström, Ark. Kemi. **17**, 249 (1961).
[7] M. van Willigen, J. G. M. van Rens, Chem. Phys. Letters **2**, 283 (1968).
[8] J. G. M. van Rens, E. de Boer, Mol. Phys. **19**, 745 (1970).
[9] J. G. M. van Rens, M. P. A. Viegers, E. de Boer, Chem. Phys. Letters **28**, 104 (1974).
[10] R. Kirmse, B. Lorenz, W. Windsch, E. Hoyer, Z. Anorg. Allg. Chem. **384**, 160 (1971).
[11] J. H. Waters, H. B. Gray, J. Am. Chem. Soc. **87**, 3534 (1965).
[12] J. H. Waters, T. J. Bergendahl, S. R. Lewis, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1971**, 834.
[13] R. L. Schlupp, A. H. Maki, Inorg. Chem. **13**, 44 (1974).
[14] L. Ihlo, R. Böttcher, R.-M. Olk, R. Kirmse, Inorg. Chim. Acta **281**, 160 (1998).
[15] L. Ihlo, R. Stößer, W. Hofbauer, R. Böttcher, R. Kirmse, Z. Naturforsch. **54b**, 597 (1999).
[16] A. J. Blake, J. A. Greig, A. J. Holder, T. I. Hyde, A. Taylor, M. Schröder, Angew. Chem. **102**, 203 (1990).
[17] A. J. Blake, R. O. Gould, A. J. Holder, T. I. Hyde, G. Reid, A. Taylor, M. Schröder, NATO ASI Ser., Ser. C **385**, 121 (1993).
[18] A. J. Blake, A. Taylor, M. Schröder, J. Chem. Soc., Chem. Commun. **1993**, 1097.
[19] A. J. Blake, R. O. Gould, C. Radek, G. Reid, A. Taylor, M. Schröder, R. Soc. Chem. **131**, 95 (1993).
[20] A. J. Blake, M. Schröder, Adv. Inorg. Chem. Radiochem. **35**, 6 (1990).
[21] M. Kampf, R.-M. Olk, R. Kirmse, Z. Anorg. Allg. Chem., eingereicht zur Veröffentlichung.
[22] A. Laguna, M. Laguna, Coord. Chem. Rev. **193-195**, 837 (1999).
[23] L. Ihlo, Dissertation, Leipzig (1999).
[24] R. Kirmse, J. Stach, U. Abram, W. Dietzsch, R. Böttcher, M. C. M. Gribnau, C. P. Keijzers, Inorg. Chem. **23**, 3333 (1984).
[25] O. D. Häberlen, H. Schmidbaur, N. Rösch, J. Am. Chem. Soc. **116**, 8241 (1994), und dort zitierte Literatur.
[26] B. K. Keppler, Metal Complexes in Cancer Chemotherapy, S. 223, VCH, Weinheim (1993).
[27] H.-J. Küppers, K. Wieghardt, B. Nuber, J. Weiss, Z. Anorg. Allg. Chem. **577**, 155 (1989).
[28] C. Mealli, D. M. Proserpio, J. Chem. Educ. **67**, 399 (1990).