

Dimer oder nicht dimer, das ist hier die Frage: Zwei benachbarte I_3^- -Ionen eingeschlossen in Hohlräumen einer komplexen Wirtsstruktur

Dimeric, or not Dimeric, that is the Question: Two Neighboring I_3^- Ions Enclosed in Cavities of a Complex Host Structure

Michaela K. Meyer^a, Jürgen Graf^b und Guido J. Reiß^a

^a Institut für Anorganische Chemie und Strukturchemie, Lehrstuhl für Material- und Strukturforschung, Heinrich-Heine-Universität Düsseldorf, Universitätsstraße 1, 40225 Düsseldorf, Deutschland

^b Incoatec GmbH, Max-Planck-Straße 2, 21502 Geesthacht, Deutschland

Reprint requests to Dr. Guido J. Reiß. Fax: 0049-211-81-14146. E-mail: reissg@uni-duesseldorf.de

Z. Naturforsch. **2010**, 65b, 1462 – 1466; received August 10, 2010

$[\text{Me}(\text{HO})_2\text{P}(\text{CH}_2)_{10}\text{P}(\text{O})\text{OHMe}]_2[\text{I}_3]_2 \cdot \text{MeHO}(\text{O})\text{P}(\text{CH}_2)_{10}\text{P}(\text{O})\text{OHMe}$ (**1**) was synthesized and characterized by IR, Raman and NMR spectroscopy. Its structure was determined by single-crystal X-ray diffraction ($T = 100$ K; space group $P\bar{1}$). The structure consists of decane-1,10-diyl-bis-(methylphosphinic acid) molecules and the analogous mono-protonated cations in a ratio 1:2 connected with each other by strong $\text{O}-\text{H} \cdots \text{O}$ hydrogen bonds to form a two-dimensional network. Between these hydrogen-bonded layers, there are elongated cavities each containing two triiodide anions. The intermolecular $\text{I} \cdots \text{I}$ distance of the two enclosed triiodide anions is 3.6317(4) Å and should be considered as an interhalogen bonding interaction.

Key words: Polyiodide, Phosphinic Acid, Crystal Structure, Hydrogen Bonding

Einleitung

Strukturell charakterisierte Polyiodide finden sich zu Hunderten in den kristallographischen Datenbanken. Diese unter dem Begriff „Polyiodide“ zusammengefassten Anionen sind aus Iodid-Ionen, Triiodid-Ionen und assoziierten Iod-Molekülen aufgebaut. Größere, aber immer noch leicht überschaubare Einheiten, wie etwa die I_4^{2-} , I_5^- , I_7^- , I_8^{2-} -Ionen, finden sich ebenfalls – meist durch Wasserstoffbrückenbindungen oder van der Waals-Wechselwirkungen eingebunden – in vielen Kristallstrukturen. Durch weitere sekundäre $\text{I} \cdots \text{I}$ -Verknüpfungen können sich auch sehr große Polyiodid-Aggregate bilden, die beispielsweise in Form von ein- oder mehrdimensionalen Polymeren mit zum Teil sehr hohen I_2 -Gehalten kristallisieren [1 – 5]. Diese weisen dann auch zum Teil komplexe Zusammensetzungen und Verknüpfungsmuster auf, wie dies beispielhaft die Struktur des Fc_3I_{29} (Fc = Ferrocenium) aufzeigt [6]. Die Bindungsverhältnisse in Polyiodiden sind inzwischen recht gut verstanden [7]. Eine Lücke in der Systematik einfacher, isolierter Polyiodide stellt bisher das Fehlen eines eindeutig strukturell charakterisierten I_6^{2-} -Ions – also des Dimeren des ubiquitären

I_3^- -Ions – im Festkörper dar. Das potentielle Vorliegen eines I_6^{2-} -Ions wurde im Zusammenhang mit der fehlgeordneten Struktur des Tris(phenanthrolin)manganheptaiodids diskutiert, jedoch lässt sich das Fehlordnungsmodell auch auf andere Weise interpretieren [8].

Bei unseren bisherigen Untersuchungen zur Synthese neuer Polyiodide haben wir kationische α, ω -Diammonioalkane ($[\text{H}_3\text{N}-(\text{CH}_2)_x-\text{NH}_3]^{2+}$; $x = 3$ [9], 6 [10], 9 [11], 10 [12]) als stäbchenförmige Template eingesetzt. Diese sind durch ihre langgestreckte Gestalt und ihre H_3N -Kopfgruppen – welche in der Lage sind als Wasserstoffbrückendonoren aufzutreten – bestens geeignet, Wirtsgitter für neue Polyiodide aufzubauen. Der Aufbau beziehungsweise die Abmessungen der gebildeten Polyiodide stehen dabei mit den Abmessungen der jeweiligen Template in direktem Zusammenhang. Dieses Prinzip, das inzwischen als *dimensional caging* bezeichnet wird [13], wurde inzwischen auch zum gezielten Aufbau anderer einfacher Polyiodide erfolgreich eingesetzt [13, 14]. In einem modifizierten Ansatz zu den vorgenannten Synthesestrategien haben wir langkettige α, ω -Diphosphinsäuren eingesetzt. α, ω -Diphosphinsäuren besitzen endständige P-OH-Donor- und P=O-

Tab. 1. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] für **1** mit Standardabweichungen in Klammern.

I1–I2	3.0123(3)	I2–I3	2.8667(3)
I3–I3 ^{#1}	3.6317(4)		
P1–O1	1.544(2)	P1–O2	1.538(2)
P1–C1 (CH ₃)	1.771(2)	P1–C2 (CH ₂)	1.782(2)
P2–O3	1.559(2)	P2–O4	1.522(2)
P2–C11 (CH ₂)	1.780(2)	P2–C12 (CH ₃)	1.774(2)
P3–O5	1.556(2)	P3–O6	1.521(2)
P3–C21 (CH ₃)	1.774(2)	P3–C22 (CH ₂)	1.790(2)
C–C-Bindungslängen variieren zwischen 1.520(3)–1.537(3)			
I1–I2–I3	177.798(8)	I2–I3–I3 ^{#1}	166.981(10)
O1–P1–O2	113.53(10)	O2–P1–C1	111.50(12)
O1–P1–C1	106.35(11)	O2–P1–C2	105.16(10)
O1–P1–C2	110.51(11)	C1–P1–C2	109.82(12)
O3–P2–O4	112.70(10)	O3–P2–C12	109.31(12)
O3–P2–C11	104.31(10)	O4–P2–C11	110.70(11)
O4–P2–C12	109.07(11)	C12–P2–C11	110.69(12)

^{#1} $-1-x, 2-y, -z$.

Akzeptor-Gruppen, die in der Lage sind, starke O–H...O Wasserstoffbrückenbindungen auszubilden.

Ergebnisse und Diskussion

[Me(HO)₂P–(CH₂)₁₀–P(O)OHMe]₂[I₃]₂·MeHO(O)P–(CH₂)₁₀–P(O)OHMe (**1**) ist aus Dekan-1,10-diylbis(methylphosphinsäure)-Molekülen und Dihydroxy-(10-(hydroxy(methyl)phosphoryl)decyl)(methyl)phosphonium-Kationen im Verhältnis 1:2 aufgebaut, die über Wasserstoffbrückenbindungen ein komplexes, zweidimensional unendliches Netzwerk bilden (Abb. 1). Die Bindungslängen und Bindungswinkel der organischen Baueinheiten entsprechen den Erwartungen (Tabelle 1).

Die Verknüpfung erfolgt über ein System kurzer und starker O–H...O Wasserstoffbrückenbindungen, welches von vier Methylphosphinsäure- und zwei Methyldihydroxophosphonium-Gruppen gebildet wird. Die experimentell bestimmten O–H...O Bindungsparameter (Tab. 2) entsprechen den Erwartungen

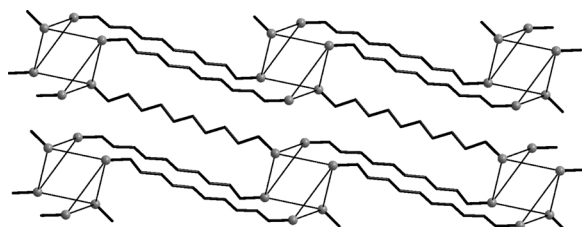


Abb. 1. Prinzipieller Aufbau des zweidimensional unendlichen Netzwerks in **1**. Phosphinsäure- und Phosphonium-Gruppen sind als graue Kugeln und ihre Wasserstoffbrückenbindungen als dünne Linien skizziert.

Tab. 2. Geometrische Parameter [Å, °] des Wasserstoffbrückenbindungssystems für **1** mit Standardabweichungen in Klammern.

D–H...A	D–H	H...A	D...A	∠ D–H...A
O1–H1...O6 ^{#1}	0.82(3)	1.67(3)	2.493(2)	178(4)
O3–H3...O6 ^{#2}	0.81(2)	1.78(3)	2.583(2)	167(4)
O2–H2...O4 ^{#3}	0.81(2)	1.68(3)	2.477(2)	170(4)
O5–H5...O4 ^{#4}	0.80(2)	1.76(2)	2.557(2)	172(4)

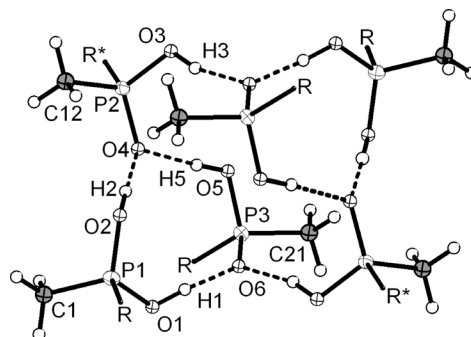
^{#1} $-x, 2-y, -1-z$, ^{#2} $x, -1+y, 1+z$, ^{#3} $x, 1+y, -1+z$, ^{#4} $-x, 1-y, -z$.

Abb. 2. Räumliche Anordnung und detaillierte Ansicht des Wasserstoffbrückenbindungssystems der Verknüpfungspunkte des zweidimensionalen Polymers (Ellipsoide 50 %, Radius der Wasserstoffatome 0.15 Å, R = $-(\text{CH}_2)_{10}\text{PO}(\text{OH})\text{Me}$; R* = $-(\text{CH}_2)_{10}\text{P}(\text{OH})_2\text{Me}$).

[15–20]. Eine Detailansicht des Wasserstoffbrückenbindungssystems an den angesprochenen Verknüpfungspunkten zeigt Abb. 2. Entsprechend der Etterscher Nomenklatur zur Klassifizierung solcher wasserstoffbrückenbindungsverknüpfter Systeme [21] können die aufgefundenen Ringsysteme mit folgenden Symbolen angegeben werden: $R_4^4(16)$, $R_3^2(10)$, $R_6^4(20)$ (Abb. 2).

Alle Hydroxo-Funktionen (O1, O2, O3, O5) fungieren als Donoren für Wasserstoffbrückenbindungen, während die beiden Sauerstoffatome der P=O-Funktionen (O4, O6) Akzeptoren für gegabelte Wasserstoffbrückenbindungen sind.

Zwischen den mittels Wasserstoffbrückenbindungen verknüpften Schichten ergeben sich längliche Hohlräume, in welchen jeweils zwei I₃[−]-Ionen beherbergt werden. Die Länge dieser Hohlräume wird letztlich durch die Länge der Alkylketten der Dekan-1,10-diylbis(methylphosphinsäure)-Moleküle und der entsprechenden einfach protonierten, kationischen Template bestimmt. Betrachtet man die direkte Umgebung von je zwei benachbarten I₃[−]-Ionen – bestehend aus insgesamt sechs Dekan-1,10-diylbis(methylphosphinsäure)- und Dihydroxy(10-(hydroxy(methyl)phosphoryl)decyl)(methyl)phosphonium-

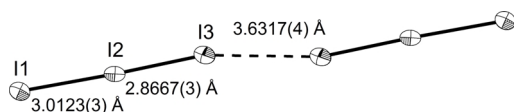


Abb. 3. Detailansicht der beiden um ein Inversionszentrum gelagerten I_3^- -Ionen (Ellipsoide 50 %) in **1**.

Einheiten – so erinnert dies an eine hexagonale Stabpackung. Die beiden benachbarten Triiodidanionen bilden in der vorliegenden Struktur keinerlei Wasserstoffbrückenbindungen. Somit können neben der zu diskutierenden $\text{I} \cdots \text{I}$ -Wechselwirkung der Ionen untereinander nur Coulomb-Wechselwirkungen zu den kationischen Dihydroxyphosphonium-Gruppen und van der Waals-Wechselwirkungen zu ihrer Umgebung für ihre Einbindung und Orientierung in den Hohlräumen dieser Struktur verantwortlich gemacht werden.

Das Triiodidanion weist für sich die typischen Bindungslängen auf [7]. Der Abstand der beiden benachbarten I_3^- -Ionen zueinander beträgt 3.6317(4) Å und ist damit klar im Bereich von $\text{I} \cdots \text{I}$ -Wechselwirkungen, die je nach Autorenschaft bis zu Werten von 4.0 Å und auch darüber hinaus diskutiert werden [1,2]. Überraschend ist, dass die beiden annähernd linearen Triiodid-Anionen leicht gegeneinander versetzt sind (Abb. 3). Diese Tatsache lässt vermuten, dass eine einfache Zuordnung der Bindungsstärke zwischen den Triiodidanionen über deren Abstand nicht unbedingt zielführend ist. Auf Grund des vergleichsweise kurzen Abstands der beiden Ionen gehen wir von einer bindenden Wechselwirkung aus. Der experimentell bestimmte Abstand und die Orientierung der Ionen zueinander kann als Ergebnis des Zusammenspiels von verschiedenen Faktoren aufgefasst werden. Wir erwarten, dass die Frage, ob es sich um ein Dimer im Sinne eines „echten“ I_6^{2-} -Ions oder um zwei I_3^- -Ionen handelt, die gerade genügend Raum in den Lücken der Packung finden, durch zukünftige hochwertige quantenchemische Rechnungen entschieden werden kann.

Die spektroskopische Charakterisierung von **1** und Dekan-1,10-diyl-bis(methylphosphinsäure) (**2**) erfolgte mittels Schwingungsspektroskopie, Massenspektrometrie und ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektroskopie.

Im IR-Spektrum zeigen die Wasserstoffbrückenbindungen von festen Phosphinsäuren ein typisches Muster von drei charakteristischen, sehr breiten Banden im Bereich von 2900–1600 cm^{-1} [22,23]. Für **1** liegen diese Banden bei 2642, 2268 und 1603 cm^{-1} . Entsprechende Banden werden, nur unwesentlich verschoben,

für **2** bei 2660, 2314 und 1654 cm^{-1} beobachtet. Die scharfen Banden in den Bereichen von 600–1500 und 2800–3200 cm^{-1} sind für **1** und **2** abgesehen von geringen Verschiebungen identisch.

Im Raman-Spektrum im Bereich von 200–70 cm^{-1} finden sich drei charakteristische Banden bei 169, 145 und 105 cm^{-1} . Die Bande bei 105 cm^{-1} kann der symmetrischen Streckschwingung ν_1 , die Bande bei 145 cm^{-1} der asymmetrischen Streckschwingung ν_3 des Triiodids zugeordnet werden [24]. Die schwache Bande bei 169 cm^{-1} können wir der Steckschwingung eines I_2 -Moleküls zuordnen, welches bei der Bestrahlung des Materials entsteht.

Verbindung **1** ist in gängigen Lösemitteln sehr schlecht löslich. Eine gewisse Löslichkeit ist in $\text{D}_2\text{O}/\text{KOH}$ gegeben. Man erhält ein ^{31}P -NMR Signal bei 45.06 ppm, welches der deprotonierten Phosphinat-Gruppe zugeordnet werden kann.

Im negativ ionisierten ESI-Massenspektrum von **1** entspricht der stärkste Peak bei $m/z = 127.0$ dem Iodid-Ion. Für das Triiodidanion erhält man einen schwachen Peak bei $m/z = 381.1$. Im negativ ionisierten MALDI-Massenspektrum erhält man mit $[\text{I}]^-$ und $[\text{I}_3]^-$ die gleichen Massenfragmente wie im ESI-Massenspektrum und zusätzlich ein Signal für molekulares Iod, sowie einer Vielzahl kleiner Fragmente des $\text{MeHO}(\text{O})\text{P}-(\text{CH}_2)_{10}-\text{P}(\text{O})\text{OHMe}$ -Templats. Die organische Komponente wird durch das positiv ionisierte MALDI-Massenspektrum charakterisiert. Der Massenpeak bei $m/z = 298.89$ lässt sich dem Dihydroxy(10-(hydroxy(methyl)phosphoryl)decyl)(methyl)phosphonium Kation zuordnen. Eine Fragmentmasse von $m/z = 280.79$ ist durch Wasserabspaltung am kationischen Templat zu erklären.

Experimenteller Teil

Allgemeines

IR- und Raman-Spektren wurden bei Raumtemperatur mit einem Excalibur FT-IR-Spektrometer FTS 3500, Fa. Digilab (früher BioRad) aufgenommen, welches mit einer zusätzlichen FT-Raman-Accessory ausgestattet ist. Für die IR-Spektren wurde eine ATR-Einheit (MIRacle™, Pike Technologies, Diamant-Kristall, Wellenzahlenbereich: 4000 cm^{-1} bis 500 cm^{-1}) verwendet. Das Raman-Accessory verfügt über eine Spectra Physics Laser-Quelle und einen mit Stickstoff gekühlten Ge-Detektor (Messbereich: 4000–70 cm^{-1} , Auflösung: 4 cm^{-1}). NIR-Spektren: NIR-Spektrometer der Fa. Foss NIRSystems (Model 6500). Die ^1H - und ^{31}P -NMR-Spektren wurden bei 25 °C in

D₂O/KOH mit einem Bruker Avance III 400 Spektrometer mit einer Frequenz von 400 bzw. 162 MHz aufgenommen. Als Referenz für ¹H-Signale wurde Tetramethylsilan, für die ³¹P-Signale H₃PO₄ in H₂O verwendet. Die Durchführung der Elementaranalysen erfolgte mit dem Gerät Elementar-Analyser EA 240 der Firma Perkin-Elmer. Die MALDI-Massenspektrometrie wurde mit dem Flugzeit-Massenspektrometer Ultraflex TOF der Firma Bruker durchgeführt. Zur ESI-Massenspektrometrie wurde das Sektorfeld-Massenspektrometer MAT 8200 der Firma Finnigan verwendet.

Synthese

[Me(HO)₂P-(CH₂)₁₀-P(O)OHMe]₂[I₃]₂ · MeHO(O)P-(CH₂)₁₀-P(O)OHMe (**1**)

1.10 mmol (0.33 g) Dekan-1,10-diyl-bis(methylphosphinsäure) [25, 26] werden in 10 mL 55–58 %-iger Iodwasserstoffsäure unter gelindem Erwärmen und Rühren gelöst. Innerhalb weniger Stunden kristallisieren bei Raumtemperatur braune Kristalle. Dieses kristalline Material ist in geschlossenen Gefäßen beliebig haltbar, während es sich an der Luft unter Jodabgabe zersetzt. – IR (Einkristallprobe, cm⁻¹): ν = 3412(vw, br), 2978(w), 2965(w), 2920(vs), 2849(vs), 2642(w), 2268(w), 1682(w), 1608(w), 1463(w), 1407(vw), 1302(w), 1239(vw), 1186(vw), 1099(vw), 1072(w), 1031(w), 954(s), 894(m), 872(m), 831(w), 806(w), 779(w), 723(w), 710(w). – Raman (Pulver, cm⁻¹): ν = 2966(vw), 2898(vw), 2850(vw), 248(vw), 229(vw), 208(vw), 169(w), 145(vs), 105(m). – N-IR (Pulver, cm⁻¹): ν = 450, 500, 520, 590, 630. – ¹H-NMR (400 MHz, D₂O/KOH, ppm): δ = 1.45–1.14 (m), 1.08 (d, *J* = 13.2 Hz). – ³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, D₂O/KOH, ppm): δ = 45.06(s). – C₃₆H₈₆O₁₂P₆I₆ (1658.3): berechnet C 26.1, H 5.2; gefunden C 26.5, H 5.2. – HRMS (–)-ESI: *m/z* = 127.0 (100), 381.1 (2). – MALDI (–): *m/z* = 126.55, 253.58, 380.55. – MALDI (+): *m/z* = 280.78, 298.89.

(PO(OH)CH₃)₂(CH₂)₁₀ (**2**)

IR (Einkristallprobe, cm⁻¹): ν = 3008(vw), 2993(vw), 2920(vs), 2909(vs), 2896(m), 2846(s), 2660(w,br), 2314(w,br), 1654(w,br), 1467(m), 1408(w), 1357(vw), 1299(m), 1272(m), 1236(m), 1218(w), 1184(w), 1142(m), 1032(m), 958(s), 899(m), 885(m), 768(m), 719(m). –

¹H-NMR (400 MHz, D₂O/KOH, ppm): δ = 1.40–1.07 (m), 1.01 (d, *J* = 13.2 Hz). – ³¹P{¹H}-NMR (162 MHz, D₂O/KOH, ppm): δ = 44.91(s).

Kristallstrukturanalyse von **1**

[Me(HO)₂P-(CH₂)₁₀-P(O)OHMe]₂[I₃]₂ · MeHO(O)P-(CH₂)₁₀-P(O)OHMe kristallisiert in Form von spröden, unregelmäßig geformten, braunen Kristallen. Ein Kristall geeigneter Größe und Qualität wurde auf ein Bruker AXS APEX II QUAZAR Diffraktometer montiert (MoK_α, λ = 0.71073 Å, Incoatec Microfocus Quelle (IμS) [27]) und bei 100 K vermessen (ω scans, Δω = 1.2°, 5 und 15 s pro Bild). Integration und Skalierung der Daten erfolgten mit SAINT [28] und SADABS [29]. Die Struktur wurde mit SHELXS [30] über Direkte Methoden gelöst. Alle Atome einschließlich der Wasserstoffatome der Methyl-, Methylene- und Hydroxy-Gruppen konnten über Differenz-Fourier-Synthesen lokalisiert werden. Die Positionen aller Nicht-Wasserstoffatome wurden mit SHELXL [30] anisotrop verfeinert. Die Positionen der Wasserstoffatome der Methyl- und Methylen-Gruppen wurden über ein Reiter-Modell verfeinert. Die O–H-Bindungslängen der Hydroxy-Gruppen wurden für die Verfeinerung auf 0.84 Å (Standardabweichung 0.01 Å) fixiert.

C₁₈H₄₃I₃O₆P₃: *M* = 829.13 g mol⁻¹, Kristallgröße = 0.24 × 0.16 × 0.12 mm³, triklin, Raumgruppe *P* $\bar{1}$, *a* = 8.6585(6), *b* = 13.1940(10), *c* = 14.8515(11) Å, α = 72.138(3), β = 77.115(3), γ = 72.391(3)°, *V* = 1523.3(2) Å³, *T* = 100 K, *Z* = 2, *D*_{ber.} = 1.81 g cm⁻³, μ(MoK_α) = 3.3 cm⁻¹, 53053 gemessene Reflexe, *hkl*-Bereich: ±10, ±15, ±17, 2θ_{max} = 50° (99.9 % vollständig), 5353 unabhängige Reflexe (*R*_{int} = 0.0295), 5116 beobachtete Reflexe mit *F*² ≥ 2σ(*F*²), 294 verfeinerte Parameter, *R*1 [*F*² ≥ 2σ(*F*²)] = 0.0195, *wR*2 [*F*² ≥ 2σ(*F*²)] = 0.0477, *R*1 (alle Daten) = 0.0208, *wR*2 (alle Daten) = 0.0487, GoF = *S* = 1.014, Δρ_{fin} (max / min) = –0.83 / 1.18 e Å⁻³.

CCDC 783876 enthält die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Dank

Die Autoren danken Frau E. Hammes und Herrn P. Roloff für technische Unterstützung.

- [1] P. H. Svensson, L. Kloo, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1649.
- [2] A. J. Blake, F. A. Devillano, R. O. Gould, W.-S. Li, V. Lippolis, S. Parsons, C. Radek, M. Schröder, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 195.
- [3] P. Coppens in *Extended Linear Chain Compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: J. S. Miller), Plenum Press, New York, **1982**, S. 333.

- [4] T. J. Marks, D. W. Kalina in *Extended Linear Chain Compounds*, Vol. 1 (Hrsg.: J. S. Miller), Plenum Press, New York, **1982**, S. 197.
- [5] K.-F. Tebbe in *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements*, (Hrsg.: A. L. Rheingold), Elsevier, Amsterdam, **1977**, S. 551.

- [6] K.-F. Tebbe, R. Buchem, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 1403; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 1345.
- [7] P.H. Svensson, J. Rosdahl, L. Kloo, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1203.
- [8] C. Horn, M. Scudder, I. Dance, *CrystEngComm* **2001**, *3*, 1.
- [9] G.J. Reiß, S. Konieczka, 1,3-Diammoniopropan Hexaoid Monohydrat, Mitteilung an die Cambridge Structural Database, CCDC 786078, **2010**.
- [10] G. J. Reiß, 1,6-Diammoniohexan Tetraiodid, Mitteilung an die Cambridge Structural Database, CCDC 785956, **2010**.
- [11] G. J. Reiß, J. S. Engel, *Z. Naturforsch.* **2004**, *59b*, 1114.
- [12] G. J. Reiß, J. S. Engel, *CrystEngCom* **2002**, *4*, 155.
- [13] P.H. Svensson, M. Gorlov, L. Kloo, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11464.
- [14] A. Abate, M. Brischetto, G. Cavallo, M. Lahtinen, P. Metrangolo, T. Pilati, S. Radice, G. Resnati, K. Rissanen, G. Terraneo, *Chem. Comm.* **2010**, *46*, 2724.
- [15] G.J. Reiß, J. S. Engel, *Acta Crystallogr.* **2008**, *E64*, o400.
- [16] W. S. Weatley, A. J. Lough, G. Ferguson, C. J. Burchell, C. Glidewell, *Acta Crystallogr.* **2001**, *B57*, 95.
- [17] C. Glidewell, G. Ferguson, A. J. Lough, *Acta Crystallogr.* **2000**, *C56*, 855.
- [18] S. W. Peterson, E. Gebert, A. H. Reis, M. E. Druyan, G. W. Mason, D. F. Peppard, *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 466.
- [19] E. Gebert, A. H. Reis, M. E. Druyan, S. W. Peterson, G. W. Mason, D. F. Peppard, *J. Phys. Chem.* **1977**, *81*, 471.
- [20] A. M. Mahmoudkhani, V. Langer, *Cryst. Growth Des.* **2002**, *2*, 21.
- [21] M. C. Etter, J. C. MacDonald, *Acta Crystallogr.* **1990**, *B46*, 256.
- [22] S. Detoni, D. Hadži, *Spectrochim. Acta* **1964**, *20*, 949.
- [23] D. Hadži, *Pure Appl. Chem.* **1965** *11*, 435.
- [24] P. Deplano, J. R. Ferraro, M. L. Mercuri, E. F. Trogu, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *188*, 71.
- [25] H. J. Harwood, D. W. Grisley, *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 423.
- [26] K. Moedritzer, R. R. Irani, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1961**, *22*, 297.
- [27] T. Schulz, K. Meindl, D. Leusser, D. Stern, J. Graf, C. Michaelsen, M. Ruf, G. M. Sheldrick, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 885.
- [28] SAINT (Version 7.53A) in APEX2 (Version 2.1-4), Bruker AXS Inc., Madison, Wisconsin (USA) **2008**.
- [29] G. M. Sheldrick, SADABS, Program for Empirical Absorption Correction of Area Detector Data, University of Göttingen, Göttingen (Germany) **2008**.
- [30] G. M. Sheldrick, SHELXS/L-97, Programs for Crystal Structure Determination, University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1997**. Siehe auch: G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **1990**, *A46*, 467; *ibid.* **2008**, *A64*, 112.