

Hybridverbindungen

**Hochdurchsatz-Hydrothermalsynthese
anorganisch-organischer Hybridverbindungen auf
Basis von Phosphonaten****


Norbert Stock* und Thomas Bein*

Seit einigen Jahren werden Hochdurchsatz(HD)-Methoden zur Entdeckung und Optimierung von Systemen in der Materialforschung entwickelt und eingesetzt.^[1,2] Die außerordentliche Effizienz dieser Methoden ermöglicht die systematische Untersuchung von Reaktionsparameterräumen durch Variation der Prozessparameter und der molaren Verhältnisse der Reaktanten. Erste Untersuchungen von Festkörperverbindungen beschäftigten sich mit der Erzeugung dünner Filme und der Hochtemperaturchemie oxidischer Materialien. Der Einsatz von HD-Methoden bei Reaktionen unter Hydrothermalbedingungen erwies sich als eine besonders anspruchsvolle Aufgabe. Dass man auch dabei HD-Methoden anwenden kann, wurde durch die Untersuchung von Synthesen bekannter mikroporöser Materialien bestätigt,^[3–6] wobei sich die eingesetzten Methoden im Grad ihrer Miniaturisierung und Automatisierung unterschieden. Kürzlich führten Untersuchungen zur Entdeckung neuer Zinkphosphate^[7] und eines neuen Manganarsenats.^[8] Bei diesen Untersuchungen mussten lösliche oder flüssige Reaktanten verwendet werden, die mit einem Pipettierroboter dosiert wurden. Bei der Synthese vieler interessanter Verbindungen und Materialien unter Hydrothermalbedingungen ist es jedoch zwingend erforderlich, Feststoffe als Reaktanten einzusetzen. Hierbei ist die automatisierte Dosierung von Feststoffen in mg-Mengen eine besondere Herausforderung. Wenn es gelänge, Feststoff-Dosiereinheiten in einen HD-Arbeitsablauf zu integrieren, so könnte man diese Methode auch in anderen Bereichen wie der klassischen Hochtemperatur-Festkörperchemie einsetzen.

Der pH-Wert ist ein Parameter, der einen starken Einfluss auf die Produktbildung in Hydrothermalsynthesen hat. Daher liefert die automatisierte Messung des pH-Werts der Reaktionsmischungen wichtige Informationen über Reaktionsbedingungen, die zu einem besseren Verständnis der Prozesse führen.

[*] Dr. N. Stock, Prof. Dr. T. Bein
Department Chemie
Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstraße 5–13 (Haus E), 81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-77622
E-mail: norbert.stock@cup.uni-muenchen.de
tbein@cup.uni-muenchen.de

[**] Wir danken dem BMBF für die Unterstützung dieses Projektes durch die Förderung 03C0309D, der Firma Chemspeed für die Nutzung der Feststoff-Dosierstation und P. Meyer für die Einkristall-Röntgenstrukturmessungen. N. Stock dankt dem Fonds der Chemischen Industrie für finanzielle Unterstützung.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://www.angewandte.de> zu finden oder können beim Autor angefordert werden.

Die Rolle von Carbon-, Phosphon- und Phosphonocarbonsäuren bei der Synthese dreidimensionaler Gerüstverbindungen hat in den letzten Jahren großes Interesse geweckt.^[9–11] Wir präsentieren hier die Ergebnisse unserer Untersuchungen zu Polyphosphonsäuren und Phosphonocarbonsäuren als organischen Baueinheiten bei der Synthese anorganisch-organischer Hybridverbindungen. Als Beispiele dienen die Tetraphosphonsäure $(\text{H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2)_2\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_8\text{L}^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)^[12] und die aromatische Phosphonocarbonsäure $p\text{-H}_2\text{O}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH}$ (H_3L^2)^[13].

Zur Untersuchung des Systems $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_3\text{L}^2/\text{NaOH}$ wurden zwei Experimente durchgeführt. In einer breit angelegten Entdeckungsbibliothek wurde der Wassergehalt konstant gehalten, und die molaren Verhältnisse der drei Reaktanten wurden entsprechend variiert (Abbildung 1). Unter basischen Bedingungen ($\text{pH} > 9$) bildet sich ZnO . Außerdem wurden fünf neue Phasen beobachtet: Von drei dieser Verbindungen konnten Einkristalle erhalten werden. Dabei handelt es sich um $\text{Zn}(\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2$ ^[14,15] (**1**), $\text{Zn}(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})$ ^[16] (**2**) und $\text{Zn}_3(\text{O}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COO})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ^[17] (**3**). Die Auswertung der automatisierten pH-Messungen ergab, dass der pH-Wert der Produktlösungen mit der Dimensionalität der Strukturen korreliert, wobei höhere pH-Werte zu höher kondensierten Strukturen führen. Während die Struktur von **1** ($\text{pH} \approx 0$) aus isolierten Säulen besteht, findet man in **2** ($\text{pH} \approx 1$) Schichten, die über Wasserstoffbrücken miteinander verknüpft sind, und in **3** ($\text{pH} \approx 6$) eine dreidimensionale Gerüststruktur. Im zweiten Experiment (fokussierte Bibliothek) wurde der Einfluss des Wassergehalts bei der Synthese von **1** untersucht, wobei das Verhältnis $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_3\text{L}^2/\text{NaOH}$ konstant gehalten wurde. Diese Untersuchung führte zu dem neuen Zinkphosphonocarboxylat $\text{Zn}(\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**4**), das nur bei sehr hoher Verdünnung (99 Mol-% H_2O) rein erhalten werden kann.^[18] Durch Variation des Wassergehalts (98–99.84 Mol-%) kann das Verhältnis der Produkte **1/4** gezielt eingestellt werden.

Auf Grundlage von Studien zur entsprechenden Manganverbindung^[19] wurde das System $\text{M}^{2+}/\text{H}_8\text{L}^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ mit $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}, \text{Sn}$ oder Pb in zwei Experimenten untersucht. In einer Entdeckungsbibliothek mit einem konstanten Wassergehalt von 95.7 Mol-% wurde das molare Verhältnis $\text{M}^{2+}/\text{H}_8\text{L}^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ variiert (Abbildung 2). Für $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ und Cd wurden mikrokristalline Produkte erhalten. Die Auswertung der Röntgen-Pulverdiffraktogramme zeigt, dass alle Produkte isostrukturell sind. Ausschließlich Kationen mit einem Radius zwischen 88 pm (Mg^{2+}) und 114 pm (Ca^{2+}) bilden diese Struktur. Gemäß EDX-Messungen beträgt das molare Verhältnis in allen mikrokristallinen Produkten $\text{M/P} = 1:4$.

Daher versuchten wir, grobkristalline Produkte herzustellen, die sich für eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse eignen. Dabei wurden nur die Metallionen eingesetzt, die im ersten Versuch mikrokristalline Produkten ergeben hatten. Bei einem konstanten molaren Verhältnis $\text{M}^{2+}/\text{H}_8\text{L}^1 = 1:1$ wurde der Wassergehalt (98–99.84 Mol-%) variiert. So wurden die einkristallinen Produkte $\text{M}(\text{H}_6\text{L}^1)$ mit $\text{M} = \text{Mg}, \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cd}$ oder Zn erhalten (Abbildung 3).^[20] Einkristalle für $\text{M} = \text{Ca}$ und Fe konnten nur in konventionellen

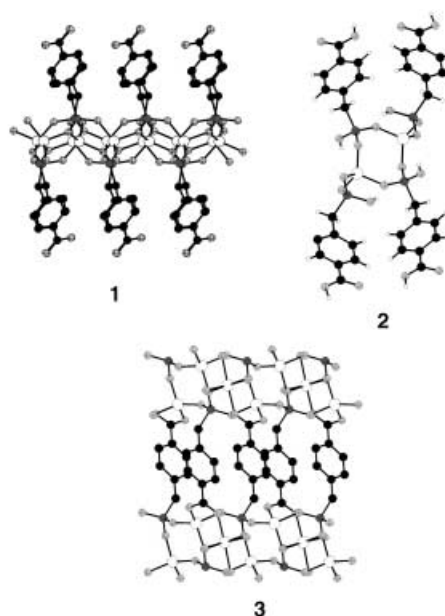
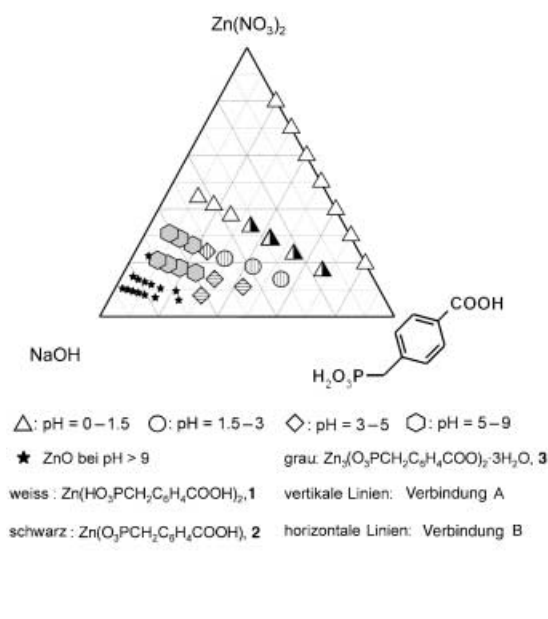


Abbildung 1. Links: Kristallisationsdiagramm der beobachteten Phasen im System $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2/\text{H}_3\text{L}^2/\text{NaOH}$: Neben ZnO und 1, 2 und 3 werden zwei weitere, unbekannte Verbindungen A und B gebildet (Gitterkonstanten von B: $a = 898.9(1)$, $b = 1095.6(1)$, $c = 831.3(1)$ pm, $\alpha = 127.0(1)$, $\beta = 93.8(1)$, $\gamma = 107.6(1)^\circ$). Rechts: Ausschnitte aus den Strukturen von 1, 2 und 3. (Zn weiß, P dunkelgrau, O hellgrau, C schwarz).

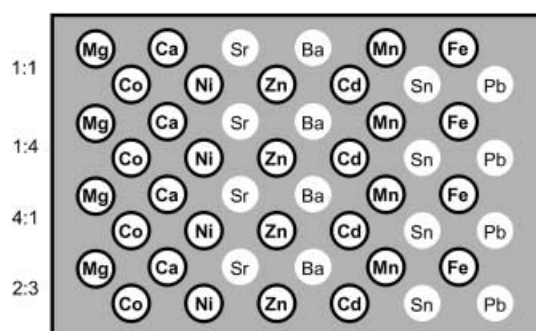


Abbildung 2. Entdeckungsbibliothek und Ergebnisse der Reaktion von Metallsalzen mit der Tetraphosphonsäure $\text{H}_8\text{L}^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ bei unterschiedlichen molaren Verhältnissen $\text{M}^{2+}/\text{H}_8\text{L}^1 \cdot 2\text{H}_2\text{O} = 1:1, 1:4, 4:1$ und $2:3$. (Fett: mikrokristalline Produkte; mager: röntgenamorphe Produkte).

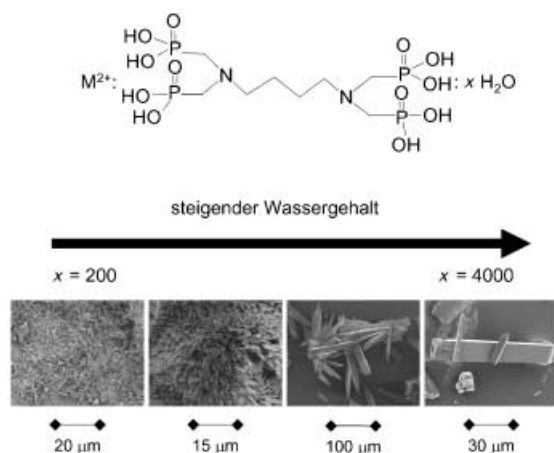


Abbildung 3. Einfluss des Wassergehalts auf die Kristallinität der Reaktionsprodukte $\text{M}(\text{H}_6\text{L}^1)$. Abgebildet: $\text{M} = \text{Zn}$.

Reaktoren mit einem diffusionskontrollierten Aufbau bei sehr hoher Verdünnung erhalten werden, wenn CaO bzw. Fe als Reaktanten eingesetzt wurden. Die dreidimensionale Struktur der Metalltetraphosphonate $\text{M}(\text{H}_6\text{L}^1)$ besteht aus M^{2+} -Ionen und Zwitterionen $[(\text{HO}_3\text{PCH}_2)_2(\text{H})\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{N}(\text{H})(\text{CH}_2\text{PO}_3\text{H})_2]^{2-}$. In den Dianionen sind alle Phosphonatgruppen und die beiden Stickstoffatome jeweils einfach protoniert. Die M^{2+} -Ionen sind von sechs Phosphonatgruppen in der zweiten Koordinationssphäre umgeben. So entstehen Achtringe aus alternierenden MO_6^- - und PO_3C -Polyedern, die Schichten in der a,b -Ebene bilden (Abbildung 4). Diese Ebenen sind formal über organische

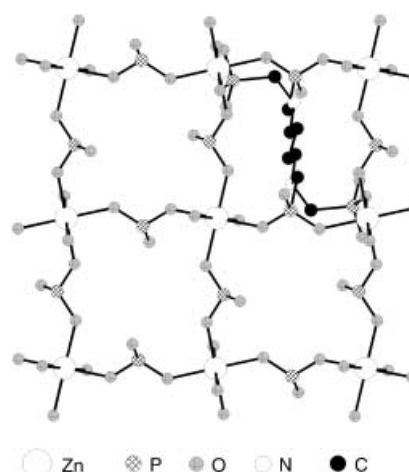


Abbildung 4. In $\text{M}(\text{H}_6\text{L}^1)$ mit $\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ oder Cd sind die Metallionen von sechs Hydrogenphosphonat-Gruppen umgeben. Abgebildet: $\text{M} = \text{Zn}$.

{(CH₂)₂N(CH₂)₄N(CH₂)₂}-Gruppen verbunden, die die Öffnungen der Achtringe blockieren.

Unsere Vorgehensweise demonstriert die Effizienz der Hochdurchsatzmethode für Hydrothermalsynthesen. In inerten Reaktoren gelingt mithilfe von automatisierten Dosiersystemen für Flüssigkeiten und Festkörper die automatisierte Synthese und Charakterisierung von bis zu 48 Produkten, ohne dass die Manipulation einzelner Proben erforderlich wäre. Außerdem konnten wir zeigen, dass die pH-Werte von Reaktanten- und Produktlösungen durch Mikroelektroden automatisiert gemessen werden können. Dank des geringen Reagentienverbrauchs und der Möglichkeit, unter konstanten Reaktionsbedingungen zu arbeiten, kann ein größerer Teil des Parameterraums systematisch untersucht werden. Wir haben gezeigt, dass diese Methode für die Hydrothermalsynthese neuer Metallphosphonate geeignet ist.

Experimentelles

Eine detaillierte Beschreibung der Hochdurchsatzmethode, genaue Angaben zu den Reaktanten, die experimentell bestimmten pH-Werte und einige Pulverdiffraktogramme der neuen Verbindungen sind in den Hintergrundinformationen zu finden.

Hydrothermalsynthese: Für die Synthese der Zinkphosphonocarboxylate **1–4** wurde H₃L² als Feststoff dosiert.^[21] 2 M NaOH und 2 M Zn(NO₃)₂ wurden nacheinander zugegeben. Der Wassergehalt wurde durch Zugabe von destilliertem Wasser eingestellt (Entdeckungsbibliothek: 95.5 Mol-%). Das molare Verhältnis Zn(NO₃)₂/H₃L²/NaOH = 2.5:5:1.5 wurde in der fokussierten Bibliothek konstant gehalten, und der Wassergehalt wurde zwischen 98 und 99.84 Mol-% variiert. Pro Reaktor wurden insgesamt 200 µL Lösung verwendet. Die Reaktionsmischungen wurden unter Verwendung kleiner Magnetührstäbchen 30 min homogenisiert und nach 12 h Altern bei Raumtemperatur 48 h auf 130 °C erhitzt.

M(H₈L¹) mit M = Mg, Ca, Mn, Fe, Co, Ni, Zn oder Cd: Die Phosphonsäure H₈L¹·2H₂O wurde als Feststoff dosiert, und die Metallsalze MgCl₂·6H₂O, CaCl₂·2H₂O, SrCl₂, Ba(NO₃)₂, MnCl₂·4H₂O, FeSO₄·7H₂O, CoCl₂·6H₂O, Ni(OOCCH₃)₂·4H₂O, Zn(OOCCH₃)₂·2H₂O, CdCl₂·H₂O, Pb(NO₃)₂ oder SnCl₂ wurden als 2 M oder 1 M Lösungen hinzugefügt. Für die Entdeckungsbibliothek wurde der Wassergehalt durch Zugabe von destilliertem Wasser auf 95.7 Mol-% eingestellt. Das molare Verhältnis M²⁺/H₈L¹·2H₂O = 1:1 war in der fokussierten Bibliothek konstant, und der Wassergehalt wurde auf 98, 98.5, 99, 99.2, 99.5 oder 99.8 Mol-% H₂O eingestellt. Pro Reaktor wurden insgesamt 200 µL Lösung verwendet. Die Reaktionsmischungen wurden mit kleinen Magnetührstäbchen 30 min homogenisiert und nach 12 h Altern bei Raumtemperatur 48 h auf 150 °C erhitzt.

Alle 48 Produkte wurden parallel mit einem speziell angefertigten Zentrifugieraufsatz isoliert und in einem speziell angefertigten Filterblock gewaschen. Die Bibliothek wurde in einen Probenhalter überführt und mit einem STOE-Pulverdiffraktometer mit Image-Plate-Detektor (basierend auf einem STADI-P-Instrument) analysiert. Alle Messungen wurden in Transmissionsgeometrie durchgeführt. Die Zeit für die Datenaufnahme betrug 2–6 min pro Probe.

Eingegangen am 22. April 2003,

veränderte Fassung am 12. August 2003 [Z51718]

Stichwörter: Hochdurchsatz-Methoden · Kombinatorische Chemie · Organisch-anorganische Hybridverbindungen · Phosphonate · Strukturaufklärung

- [1] T. Bein, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 335; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 323.
- [2] P. J. Cong, R. D. Doolen, Q. Fan, D. M. Giaquinta, S. H. Guan, E. W. McFarland, D. M. Poojary, K. Self, H. W. Turner, W. H. Weinberg, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 508; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 483.
- [3] D. E. Akporiaye, I. M. Dahl, A. Karlsson, R. Wendelbo, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 629; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 609.
- [4] J. Klein, C. W. Lehmann, H. W. Schmidt, W. F. Maier, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3557; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1998**, *37*, 3369.
- [5] K. Choi, D. Gardner, N. Hilbrandt, T. Bein, *Angew. Chem.* **1999**, *111*, 3070; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, *38*, 2891.
- [6] R. Lai, B. S. Kang, G. R. Gavalas, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 422; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 408.
- [7] Y. Song, J. Yu, G. Li, Y. Li, Y. Wang, R. Xu, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **2002**, 1720.
- [8] N. Stock, T. Bein, *Solid State Sci.* **2003**, *5*, 1207.
- [9] a) N. Stock, S. Frey, G. D. Stucky, A. K. Cheetham, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 4292; b) N. Stock, G. D. Stucky, A. K. Cheetham, *Chem. Commun.* **2000**, 2277; c) N. Stock, *Solid State Sci.* **2002**, *4*, 1089; d) N. Stock, T. Bein, *J. Solid State Chem.* **2002**, *167*, 330.
- [10] a) N. L. Rosi, M. Eddaoudi, J. Kim, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 294; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 284; b) M. Eddaoudi, D. B. Moler, H. Li, B. Chen, T. M. Reinecke, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Acc. Chem. Res.* **2001**, *34*, 319.
- [11] F. Millange, C. Serre, G. Ferey, *Chem. Commun.* **2002**, 822; K. Barthelet, J. Marrot, D. Riou, G. Ferey, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 291; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, *41*, 281.
- [12] (H₈L¹)·2H₂O wurde ausgehend von 1,4-Diaminobutan durch eine Mannich-Reaktion erhalten: K. Modritzer, R. R. Irani, *J. Org. Chem.* **1966**, *31*, 1603.
- [13] H₃L² wurde durch eine Arbusov-Reaktion und anschließende saure Hydrolyse erhalten: M. M. Taqui Khan, A. E. Martell, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 676.
- [14] CCDC-208389 (**1**), -208390 (**4**) und -208391 (**3**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos über www.ccdc.cam.ac.uk/conts/retrieving.html erhältlich (oder können bei folgender Adresse in Großbritannien angefordert werden: Cambridge Crystallographic Data Centre, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ; Fax: (+44) 1223-336-033; oder deposit@ccdc.cam.ac.uk). Die Metalltetraphosphonate M(H₈L¹) sind unter folgenden Hinterlegungsnummern zu finden: CCDC-206624 (M = Mn), CCDC-208382 (M = Ca), CCDC-208383 (M = Cd), CCDC-208384 (M = Co), CCDC-208385 (M = Fe), CCDC-208386 (M = Mg), CCDC-208387 (M = Ni), CCDC-208388 (M = Zn).
- [15] Kristallographische Daten von **1**: Zn(HO₃PCH₂C₆H₄COOH)₂, 495.6 g mol⁻¹, triklin, *P*₁, *a* = 5.3512(2), *b* = 11.3828(4), *c* = 15.8307(5) Å, *α* = 99.338(2), *β* = 92.850(2), *γ* = 95.350(2)°, *V* = 945.28(6) Å³, *Z* = 2, *ρ*_{ber.} = 1.741 g cm⁻³, *μ*(MoK_α) = 1.523 mm⁻¹, 2*θ*_{max} = 27.52, 19481 gemessene Reflexe, 4270 unabhängige Reflexe, *R*₁ [*I* ≥ 2*σ*(*I*)] = 0.039 für 3242 Reflexe, *wR*₂ = 0.081 (*R*_{int} = 0.066).
- [16] Da bisher nur sehr kleine plättchenförmige Kristalle erhalten werden konnten, werden für **2** nur vorläufige kristallographische Daten angegeben: Zn(O₃PCH₂C₆H₄COOH), 279.48 g mol⁻¹, triklin, *P*₁, *a* = 5.1888(2), *b* = 10.5838(5), *c* = 17.3514(10) Å, *α* = 81.139(2), *β* = 88.525(2), *γ* = 89.389(3)°, *V* = 941.18(8) Å³, *Z* = 4, *ρ*_{ber.} = 1.972 g cm⁻³, *μ*(MoK_α) = 2.775 mm⁻¹, 2*θ*_{max} = 27.49, 12409 gemessene Reflexe, 4235 unabhängige Reflexe, *R*₁ [*I* ≥ 2*σ*(*I*)] = 0.1398 für 3174 Reflexe, *wR*₂ = 0.3875 (*R*_{int} = 0.0834).
- [17] Kristallographische Daten von **3**: Zn₃(O₃PCH₂C₆H₄COO)₂·3H₂O, 676.35 g mol⁻¹, monoklin, *P*₂/*a*, *a* = 10.7950(2), *b* = 9.3322(2), *c* = 21.6181(4), *β* = 91.584(1)°, *V* = 2177.0(1), *Z* =

- 4, $\rho_{\text{ber.}} = 2.064 \text{ g m}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 3.494 \text{ mm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 27.49$, 28743 gemessene Reflexe, 4916 unabhängige Reflexe, $R_1 [I \geq 2\sigma(I)] = 0.040$ für 3040 Reflexe, $wR_2 = 0.097$ ($R_{\text{int}} = 0.097$).
- [18] Kristallographische Daten von **4**: $\text{Zn}(\text{HO}_3\text{PCH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{COOH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $567.66 \text{ g mol}^{-1}$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 4.7633(2)$, $b = 6.9325(4)$, $c = 16.5314(9) \text{ \AA}$, $\alpha = 83.236(3)^\circ$, $\beta = 89.669(3)^\circ$, $\gamma = 83.006(2)^\circ$, $V = 538.04(5) \text{ \AA}^3$, $Z = 1$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.752 \text{ g m}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 1.363 \text{ mm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 27.57$, 8881 gemessene Reflexe, 2444 unabhängige Reflexe, $R_1 [I \geq 2\sigma(I)] = 0.046$ für 1708 Reflexe, $wR_2 = 0.096$ ($R_{\text{int}} = 0.0764$).
- [19] N. Stock, M. Rauscher, T. Bein, *J. Solid State Chem.*, im Druck.
- [20] Stellvertretend für die sieben Metalltetraphosphonate $\text{M}(\text{H}_6\text{L}^1)$ mit $\text{M} = \text{Mg, Ca, Fe, Co, Ni, Cd}$ oder Zn werden die kristallographischen Daten der Zinkverbindung angegeben: $\text{Zn}(\text{H}_6\text{L}^1)$, $527.53 \text{ g mol}^{-1}$, monoklin, $P2_1/a$, $a = 9.5077(2)$, $b = 9.0102(3)$, $c = 10.5520(3) \text{ \AA}$, $\beta = 104.7744(1)^\circ$, $V = 874.10(4) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.004 \text{ g m}^{-3}$, $\mu(\text{Mo}_{\text{K}\alpha}) = 1.838 \text{ mm}^{-1}$, $2\theta_{\text{max}} = 27.43$, 9330 gemessene Reflexe, 1982 unabhängige Reflexe $R_1 [I \geq 2\sigma(I)] = 0.039$ für 1609 Reflexe, $wR_2 = 0.093$ ($R_{\text{int}} = 0.0584$).
- [21] Accelerator Dual Dosing Station, Chemspeed Ltd., Augst, Schweiz.