

Die Bedeutung von Wasserstoffbrücken für die Struktur ionischer Flüssigkeiten – Einkristall-Röntgenstrukturanalyse sowie Transmissions- und ATR-Spektroskopie im Terahertz-Bereich**

Christian Roth, Tim Peppel, Koichi Fumino, Martin Köckerling* und Ralf Ludwig*

Die Bedeutung von Wasserstoffbrücken für ionische Flüssigkeiten (ILs) auf Imidazoliumbasis ist stark umstritten.^[1–23] Da ILs ausschließlich aus Anionen und Kationen bestehen, wird allgemein angenommen, dass Coulomb-Wechselwirkungen die Eigenschaften dieser Materialien dominieren. Die Charakterisierung möglicher Umgebungen für Wasserstoffbrücken ist indes entscheidend für das Verständnis der Wechselwirkungen und des Einflusses der Konformation der Anionen und Kationen auf Gitterenergien, Schmelzpunkte und allgemeines Verhalten der ILs. Kürzlich berichteten wir über die verstärkte Kation-Anion-Wechselwirkung durch Wasserstoffbrücken in reinen Imidazolium-ILs mithilfe von Ferninfrarot-Spektroskopie.^[24] Die gefundenen Frequenzverschiebungen konnten mit erhöhten Kraftkonstanten verknüpft werden, die zunehmende Kation-Anion-Wechselwirkungen nahelegen. Ab-initio-Methoden lassen auf einen engen Zusammenhang zwischen den berechneten Wechselwirkungsenergien von IL-Aggregaten und den gemessenen intermolekularen Streckschwingungsfrequenzen schließen.^[24] Beide Eigenschaften gehen einher mit wachsenden Möglichkeiten zur Bildung von Wasserstoffbrücken in den verschiedenen Imidazoliumionen. Dieser Befund deutet klar darauf hin, dass die Streckschwingungsfrequenzen ein direktes Maß für Wasserstoffbrücken in den ILs sind. Ein stichhaltiger Beweis für deren Vorhandensein könnte indes durch die Untersuchung von Imidazoliumsalzen ohne jede Möglichkeit zur Bildung von Wasserstoffbrücken erbracht

werden, z.B. im NTf₂-Salz eines Imidazoliumions, dessen Ringatome allesamt methylsubstituiert sind (1,2,3,4,5-Pentamethylimidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid, 1,2,3,4,5-MIm-NTf₂, **I**; Abbildung 1). Die niedrigfrequenten Schwingungen sowie die Struktur von **I** sollten sich wesentlich

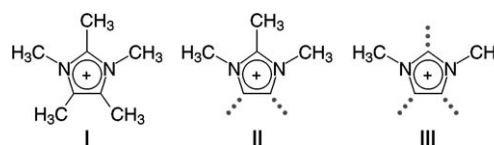


Abbildung 1. Die Imidazoliumionen der Salze I–III. Gepunktete Linien symbolisieren mögliche Wasserstoffbrücken.

von denen für ILs mit erheblichen H-Brücken-Beiträgen unterscheiden. Der Beweis dieser Vorhersage ist recht anspruchsvoll. Das kommerziell nicht erhältliche **I** ist bei Raumtemperatur ein Feststoff. Es schmilzt bei 118°C und ist somit per Definition keine ionische Flüssigkeit. Messungen im niedrigfrequenten Bereich zwischen 10 und 100 cm⁻¹ sind für Feststoffe nur mit wenigen Methoden möglich, u.a. Raman-Spektroskopie, inelastische Neutronenstreuung, Ferninfrarot(FIR)- oder Terahertz(THz)-Transmissionsspektroskopie sowie abgeschwächte Totalreflexion (ATR).

Hier berichten wir über die Herangehensweise an dieses Problem. Wir haben Verbindung **I** synthetisiert, durch eine Einkristall-Röntgenstrukturanalyse charakterisiert und die FIR- sowie THz-Transmissionsspektren wie auch die THz-ATR-Spektren dieses Salzes gemessen. Die Schwingungsbänder zwischen 10 und 100 cm⁻¹ konnten spezifischen intermolekularen Wechselwirkungen vollständig zugeordnet werden, obwohl in diesem Bereich für gewöhnlich unspezifische kollektive Schwingungsmoden erwartet werden. Überdies konnten wir unsere Vorhersage bestätigen, dass rein ionische Wechselwirkungen niedrigfrequente Schwingungsbänder ergeben, die sich mit zunehmender Zahl und Stärke von H-Brücken zu höheren Wellenzahlen verschieben. Insgesamt zeigt diese Studie die Stärken der FIR- und THz-Spektroskopie bei der Erkennung und Klassifizierung der Wechselwirkungen zwischen Kationen und Anionen in festen und flüssigen Materialien.

Die Verbindung **I** wurde durch Metathese von 1,2,3,4,5-Pentamethylimidazoliumiodid mit Li(NTf₂) hergestellt. Eine DSC-Analyse zeigte einen scharfen Schmelzübergang bei 118°C in Übereinstimmung mit der Literatur.^[10,25]

Die Infrarotspektren von **I** wurden mit einer Hochdruck-Quecksilberlampe gemessen, die die Aufnahme von Spektren

[*] C. Roth, Dr. K. Fumino, Prof. Dr. R. Ludwig
Universität Rostock, Institut für Chemie
Abteilung für Physikalische Chemie
Dr.-Lorenz-Weg 1, 18059 Rostock (Deutschland)
Fax: (+49) 381-498-6517
E-Mail: ralf.ludwig@uni-rostock.de

T. Peppel, Prof. Dr. M. Köckerling
Universität Rostock, Institut für Chemie
Abteilung für Anorganische Chemie
Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock (Deutschland)
Fax: (+49) 381-498-6390
E-Mail: martin.koeckerling@uni-rostock.de

Prof. Dr. R. Ludwig
Leibniz-Institut für Katalyse an der Universität Rostock e.V.
Albert-Einstein-Straße 29a, 18059 Rostock (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogramms SPP 1191 unterstützt. Finanzielle Unterstützung wurde ebenfalls durch den Sonderforschungsbereich SFB 652 gewährt.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201004955> zu finden.

bis hinunter zu 10 cm^{-1} ermöglicht. Spektren aus Messungen an 4 mm dicken Polyethylen(PE)-Tabletten zeigten keinerlei Artefakte durch interne Reflexionen. Die resultierenden Spektren in Abbildung 2 weisen drei breite Schwingungsbanden zwischen 10 und 100 cm^{-1} ($0.3\text{--}3.0\text{ THz}$) auf. Eine

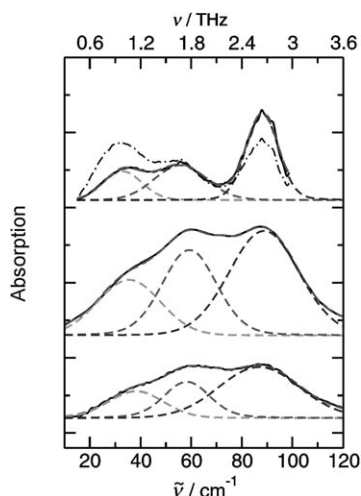


Abbildung 2. Spektren von **I** im THz-Bereich: FIR-Transmissionsspektrum (unten), THz-Transmissionsspektrum (Mitte) und THz-ATR-Spektrum (oben). Das gemessene THz-ATR-Spektrum (Strichpunktlinie) wurde hinsichtlich der wellenzahlabhängigen Eindringtiefe korrigiert (rote Kurve). Die gestrichelten Linien repräsentieren die drei Hauptbeiträge, die man aus der Entfaltung der gemessenen Spektren erhält. Die FIR- und THz-Transmissionsspektren weisen bei gleicher Form verschiedene Intensitäten auf, da beide Experimente unterschiedliche Probenmengen erfordern.

wiederholte Messung der Tablette mit THz-Puls-Spektroskopie ergab ein ähnliches Spektrum. Beide Transmissionsspektren lassen sich problemlos übereinanderlegen. Messungen in einer PE-Matrix erfordern jedoch das Mischen und Pressen der Probe, was unter Umständen polymorphe Veränderungen induzieren kann, wie von molekularen Verbindungen bekannt ist. Daher vereinfacht die ATR-Technik die Aufnahme der Spektren aufgrund unkomplizierter und schneller Probenhandhabung. Diese Technik nutzt kleine Probenquerschnitte, erfordert keine spezielle Probenpräparation und ist nicht destruktiv. Folglich haben wir die THz-ATR-Methode zur Messung der Spektren von **I** zwischen 10 und 100 cm^{-1} genutzt. Das ATR-Spektrum ist in Abbildung 2 zusammen mit den FIR- und THz-Transmissionsspektren dargestellt. Da die Eindringtiefe wellenzahlabhängig ist, muss das ATR-Signal korrigiert werden, um die wahre Absorption annähernd wiederzugeben (siehe die Hintergrundinformationen). Es konnte jedoch gezeigt werden, dass diese Korrektur zu keinen signifikanten Frequenzverschiebungen in diesem Spektralbereich führt.^[26] Grundsätzlich zeigt das THz-ATR-Spektrum die gleichen, aber stärker ausgeprägten Merkmale wie die FIR- und THz-Transmissionsspektren der PE-Tabletten.

Die Zuordnung der niedrigfrequenten Schwingungsbanden wird gestützt durch DFT-Rechnungen an Monomeren und Trimeren von Ionenpaaren von **I**. Die Frequenzen

wurden berechnet und als Lorentz-Kurven der Halbwertsbreite 7 cm^{-1} dargestellt. Abbildung 3 zeigt eine nahezu perfekte Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Spektren für alle Clusterspezies. Das ist etwas überraschend, da unsere Berechnungen Packungseffekte im Kristall

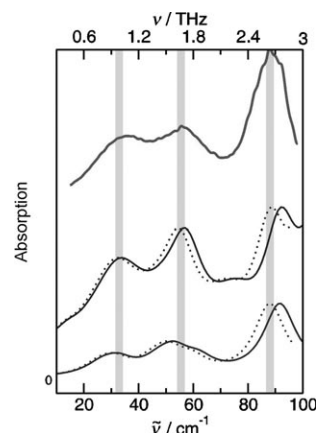


Abbildung 3. Entfaltetes THz-ATR-Spektrum (oben) von **I** im Vergleich zu DFT-berechneten Spektren des Monomers (unten) und eines trimeren Ionenpaaraggregats. Gepunktete Linien zeigen die berechneten Spektren jeweils um die harmonische Näherung korrigiert. Die drei stärksten Schwingungsbanden werden in allen Spektren beobachtet.

nicht berücksichtigen. In jüngsten THz-Messungen an Ecstasy in fester Phase unterstreichen Allis et al. die Bedeutung dieser Effekte, legen jedoch auch dar, dass Berechnungen der Normalmoden isolierter Moleküle ein wichtiger Schritt sind, um Analysen im festen Zustand zu stützen.^[27] In unserer Untersuchung finden wir jedoch mit zunehmender Clustergröße weder kooperative Effekte noch spezifische lokale Wechselwirkungen.

Die mithilfe von DFT berechneten Frequenzen ermöglichen nun eine Zuordnung der Schwingungsmoden, die für gewöhnlich unter dem Begriff Gitterschwingungen zusammengefasst werden. Hierzu wurden sämtliche gemessene FIR- und THz-Spektren in drei unterschiedliche Schwingungsbeiträge entfaltet. Die Banden bei 90 cm^{-1} können eindeutig gehinderten Rotationen der Imidazolium-Methylgruppen zugeordnet werden. Diese von den fünf Methylgruppen in **I** stammenden Beiträge sind insbesondere im Festkörper stark ausgeprägt. Die niedrigsten Frequenzen bei 35 cm^{-1} sind gemeinsamen Bewegungen der Kationen und Anionen der IL geschuldet. Der für die Anion-Kation-Wechselwirkung entscheidenden Streckschwingung ist die Bande zwischen 55 und 59 cm^{-1} zuzuordnen.

Alle Frequenzen der Anion-Kation-Wechselwirkung sind in Tabelle 1 angegeben. Die Transmissions- und ATR-Frequenzen für **I** und **II** in der Festphase sind durch Literaturdaten für **II** und **III** in der flüssigen Phase ergänzt.^[24] Nur für **II** sind sowohl Spektren der flüssigen als auch der festen Phase verfügbar. Man beobachtet in der Festphase eine Verschiebung der Frequenzen zu höheren Wellenzahlen, wahrscheinlich aufgrund stärkerer Wechselwirkungen. Berücksichtigt man dies, so passen die Frequenzen zwischen 55 und 59 cm^{-1} für den Festkörper von **I** ausgezeichnet in die

Tabelle 1: Mit FIR- und THz-Spektroskopie gemessene niedrigfrequente Schwingungen (in cm^{-1}), welche die Anion-Kation-Wechselwirkung in I–III beschreiben.

IL	FIR ^[24] Transmission flüssig	FIR Transmission fest (Tablette)	THz Transmission fest (Tablette)	THz ATR fest
I	–	58.3	59.3	55.5
II	59.3	66.3	68.6	62.3
III	85.7	–	–	–

Beziehung zwischen berechneten Bindungsenergien und Schwingungsfrequenzen, die man in der flüssigen Phase erhält (Abbildung 4). Offenbar lässt sich die Verschiebung zu

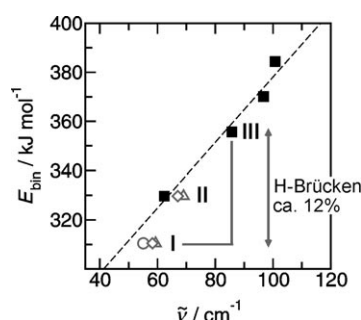


Abbildung 4. Mittlere Bindungsenergien E_{bin} pro Ionenpaar in Tetrameren der ILs (1,2,3-MIm)NTf₂ (II), (1,3-MIm)NTf₂ (III), (1,2-MIm)NTf₂ und (1-MIm)NTf₂ in der flüssigen Phase, aufgetragen gegen die gemessenen Frequenzen $\nu(\text{C}\cdots\text{A}^-)$ aus der Literatur (■, von links nach rechts).^[24] Für die ILs (1,2,3,4,5-MIm)NTf₂ (I) und II sind die FIR-Transmissions- (◇), THz-Transmissions- (△) und THz-ATR-Frequenzen (○) angegeben.

höheren Wellenzahlen einer durch Wasserstoffbrücken verstärkten Anion-Kation-Wechselwirkung in diesen ILs zuschreiben. Da in **I** die H-Brücken fehlen, weist die Schwingungsbande eine geringe Intensität und eine niedrige Frequenz auf. In **III** sind H-Brücken über C2-H, C4-H und C5-H möglich. Durch Subtraktion der Bindungsenergie in **I** (ohne jede H-Brücke) von derjenigen in **III** können wir den Beitrag der H-Brücken auf 40 kJ mol^{-1} schätzen, mithin gerade 12 % der gesamten Wechselwirkungsenergie (siehe Abbildung 4). Wenngleich dieser Wert das Ergebnis einiger Näherungen ist, erscheint die Größenordnung des H-Brücken-Beitrags vernünftig, wie andere Studien zeigen.^[28] Wir demonstrieren nun, dass Wasserstoffbrücken wesentliche Bedeutung haben und selbst kleine lokale Wechselwirkungen zu charakteristisch verschiedenen Festkörperstrukturen von **I** und **III** führen.

Die Existenz von H-Brücken in Imidazolium-ILs wird durch einen Vergleich der Röntgenstrukturdaten für **I**^[29] mit derjenigen für 1,3-Dimethylimidazolium-bis(trifluormethylsulfonyl)imid ((1,3-MIm)NTf₂, **III**) nach Holbrey et al. bestätigt.^[6] In **III** ist das NTf₂⁻-Ion über H-Brücken mit drei äquatorial angeordneten 1,3-Dimethylimidazolium-Ionen (über C2-H, C4-H und C5-H) durch C–H \cdots O- und C–H \cdots N-Kontakte verknüpft, mit einem zusätzlichen Imidazoliumion unter jedem Anion aus der nächsten Lage der Doppelschicht. Holbrey et al. berichteten über sieben H-Brücken von Was-

serstoffatomen der Kationen zu entweder Sauerstoff- oder Stickstoffatomen der Anionen. Überraschend fanden sie eine ungewöhnliche Konformation höherer Energie mit den beiden S-CF₃-Gruppen in *cis*-Stellung zueinander. Holbrey et al. vermuteten, dass dieses Verhalten durch die strukturelle Einschränkung aufgrund weitreichender Kation-Anion-Wasserstoffbrücken über C–H \cdots O bedingt ist.^[6]

Aufgrund fehlender H-Brücken ist die Struktur von **I** völlig verschieden. Abbildung 5 zeigt die mit Einkristall-Röntgenbeugung erhaltene Molekülstruktur. Obwohl alle

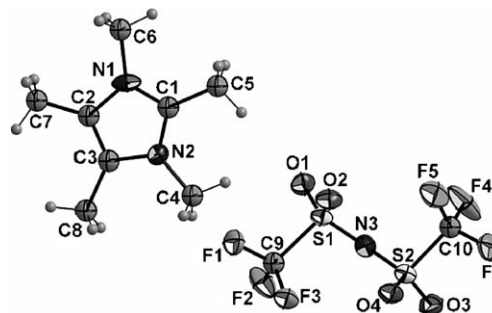


Abbildung 5. Molekülstruktur von **I** im Festkörper (thermische Ellipsoide mit 50 % Wahrscheinlichkeit). Die isolierten Ionen zeigen keine spezifische Wechselwirkung, es resultiert die energetisch bevorzugte *trans*-Konformation des Anions.

ebenen Kationen parallel zueinander angeordnet sind (siehe Abbildung 6), bilden sich keine über H-Brücken verknüpften Schichten, und man findet ausschließlich die *trans*-Konformation des Anions. Die Strukturbildung ist nicht durch H-Brücken eingeschränkt, es wird die Konformation niedrigster Energie eingenommen.

Mit einer kombinierten Studie aus FIR- und THz-Spektroskopie, Einkristall-Röntgenstrukturanalyse und DFT-Rechnungen konnten wir zeigen, dass in Imidazolium-ILs

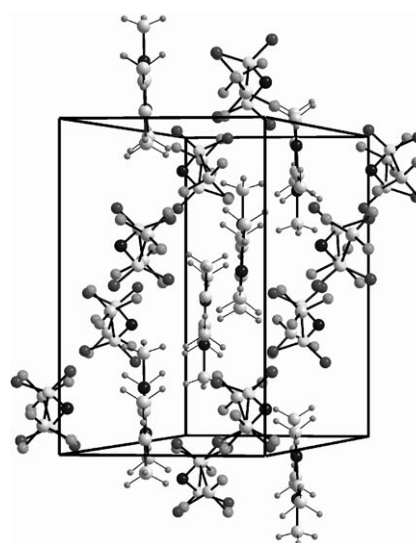


Abbildung 6. Die Ansicht der Elementarzelle von **I** gibt die parallele Anordnung ohne Stapelung der ebenen Kationen wieder.

Wasserstoffbrücken existieren. Obwohl diese lokalen und gerichteten Wechselwirkungen nur etwa ein Zehntel zur Gesamtenergie beitragen, haben die H-Brücken wesentlichen Einfluss auf die Struktur dieser Coulomb-Systeme. Mit steigender Zahl und Stärke der H-Brücken findet man das NTf_2^- -Ion in der *cis*-Konfiguration. Das Ausschalten dieser lokalen Wechselwirkung führt zur energetisch bevorzugten *trans*-Konformation. Diese durch H-Brücken verursachten Struktureffekte sollten entscheidenden Einfluss auf IL-Eigenschaften wie Schmelzpunkte und Viskositäten haben. Diese Arbeiten werden in unseren Laboren weiter verfolgt.

Experimentelles

I wurde mit 70 % Ausbeute durch Metathese von 1,2,3,4,5-Pentamethylimidazoliumiodid (hergestellt gemäß Lit. [25,30]) mit $\text{Li}(\text{NTf}_2)$ synthetisiert. **II** und **III** wurden bei der Iolitec GmbH (Denzlingen) erworben. Für die einzige Raumtemperatur-IL **III** wurde der Wassergehalt durch Karl-Fischer-Titration zu 56 ppm bestimmt. **II** ist bei Raumtemperatur fest und wurde ohne weitere Reinigung verwendet.

Die FTIR-Messungen wurden an einem Bruker Vertex 70 FTIR-Spektrometer mit Zusatzausrüstung für Messungen im FIR-Bereich durchgeführt. Diese besteht aus einem Mehrfachschichten-Mylar-Strahlenteiler, einem Raumtemperatur-DLATGS-Detektor mit Vorverstärker sowie Polyethylenfenstern für die interne Optik. Mit dieser Konfiguration ist ein Spektralbereich zwischen 30 und 680 cm^{-1} (0.3 und 20.3 THz) zugänglich. Eine weitere Verbesserung bietet eine Hochdruck-Quecksilberlampe in Verbindung mit einem Silicium-Strahlenteiler. Diese Konfiguration ermöglicht Messungen bis hinunter zu 10 cm^{-1} bei deutlich besserem Signal-Rausch-Verhältnis. Die festen Ions wurden mit Polyethylenpulver vermischt und als Tabletten im FIR-Bereich vermessen.

Die THz-Messungen wurden an einem TeraView TPS spectra 3000 Spektrometer durchgeführt. Während aller Messungen wurde der Probenraum mit trockenem Stickstoff gespült (10 L min^{-1}). Die THz-Transmissionsspektren der PE/IL-Tabletten wurden zwischen 2 und 120 cm^{-1} bei einer Auflösung von 1.2 cm^{-1} aufgenommen. Die Aufnahme jedes Spektrums als Mittelwert aus 18000 addierten Scans benötigte 60 s.

Die THz-ATR-Spektren wurden mit dem gleichen THz-Puls-Spektrometer und einer Silicium-ATR-Einheit aufgenommen. Der Si-ATR-Kristall hatte einen Einfallswinkel von 45° . Die THz-ATR-Spektren wurden zwischen 15 und 100 cm^{-1} (0.2 – 3 THz) bei einer Auflösung von 1.2 cm^{-1} gemessen.

Die Frequenzen für Monomere und Trimere von Ionenpaaren von **I** wurden auf B3LYP/6-31 + G*-Niveau unter Verwendung von Gaussian 03^[32] berechnet. Die größeren Tetramere aller ILs (mit vier Ionenpaaren) konnten nur auf Hartree-Fock-Niveau unter Verwendung des internen 3-21G-Basissatzes berechnet werden.^[32] Die Bindungsenergien und mittleren Bindungsenergien pro Ion wurden um den Basissatz-Superpositionsfehler (BSSE) korrigiert.^[33]

Weitere Details der Experimente sind in den Hintergrundinformationen beschrieben.

Eingegangen am 9. August 2010,
veränderte Fassung am 31. August 2010
Online veröffentlicht am 3. Dezember 2010

Stichwörter: Dichtefunktionalrechnungen · Ionische Flüssigkeiten · Röntgenstrukturanalyse · Terahertz-Spektroskopie · Wasserstoffbrücken

- [1] *Ionic Liquids in Synthesis*, 2. Aufl. (Hrsg.: P. Wasserscheid, T. Welton), Wiley-VCH, Weinheim, **2007**.
- [2] H. Weingärtner, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 664–682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 654–670.
- [3] A. K. Abdul-Sada, A. M. Greenway, P. B. Hitchcock, T. J. Mohammed, K. R. Seddon, J. A. Zora, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1986**, 1753–1754.
- [4] P. B. Hitchcock, K. R. Seddon, T. J. Welton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2639–2643.
- [5] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, M. Nieuwenhuyzen, S. Johnston, K. R. Seddon, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2003**, 1636–1637.
- [6] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, R. D. Rogers, *Dalton Trans.* **2004**, 2267–2271.
- [7] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, M. Nieuwenhuyzen, O. Sheppard, C. Hardacre, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2004**, 2267–2271.
- [8] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalynasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168–1178.
- [9] J. D. Tubbs, M. M. Hoffmann, *J. Solution Chem.* **2004**, *33*, 381–394.
- [10] R. W. Berg, M. Deetlefs, K. R. Seddon, I. Shim, J. M. Thompson, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 19018–19025.
- [11] S. Katsyuba, E. E. Zvereva, A. Vidiš, Paul J. Dyson, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 352–370.
- [12] P. Hunt, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4844–4853.
- [13] P. A. Hunt, B. Kirchner, T. Welton, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 6762–6775.
- [14] S. Kossmann, J. Thar, B. Kirchner, P. A. Hunt, T. Welton, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 174506.
- [15] B. L. Bhargava, S. J. Balasubramanian, *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 114510.
- [16] F. Dommert, J. Schmidt, B. Qiao, Y. Zhao, C. Krekeler, L. Delle Site, R. Berger, C. Holm, *J. Chem. Phys.* **2008**, *129*, 224501.
- [17] J.-C. Lassègues, J. Gronding, D. Cavagnat, P. Johansson, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6419–6421.
- [18] S. Tsuzuki, H. Tokuda, M. Mikami, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 4780–4784.
- [19] Y. Jeon, J. Sung, C. Seo, H. Lim, H. Cheong, M. Kang, B. Ouchi, D. Kim, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 4735–4740.
- [20] A. Dominguez-Vidal, N. Kaun, M. Ayora-Cañada, B. Lendl, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 4446–4452.
- [21] K. Fumino, A. Wulf, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3890–3894; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3830–3834.
- [22] K. Fumino, A. Wulf, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8859–8862; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8731–8734.
- [23] T. Köddermann, K. Fumino, R. Ludwig, J. N. C. Lopes, A. A. H. Pádua, *ChemPhysChem* **2009**, *10*, 1181–1186.
- [24] K. Fumino, A. Wulf, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 459–463; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 449–453.
- [25] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A. B. McEwen, *Thermochim. Acta* **2000**, *357*–*358*, 97–102.
- [26] Y. Ogawa, L. Cheng, S. Hayashi, K. Fukunaga, *IEICE Electron. Express* **2009**, *6*, 117–121.
- [27] D. G. Allis, P. M. Hakey, T. M. Korter, *Chem. Phys. Lett.* **2008**, *463*, 353–356.
- [28] K. Fumino, A. Wulf, R. Ludwig, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 8790–8794.
- [29] Röntgenstrukturanalyse: Beugungsdaten wurden an einem Bruker-Nonius APEX-X8-CCD-Diffraktometer mit graphit-monochromatisierter $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073\text{ Å}$) aufgenommen. Die Struktur wurde nach Direkten Methoden mit SHELXS-97 gelöst und mit SHELXL-97 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate gegen die volle Matrix verfeinert.^[31] Alle H-Atome wurden im Sinne eines Reitermodells in idealisierten Positionen platziert. **I**: farblose Kristalle, monoklin, $P2_1/c$, (No. 14), $a = 18.3642(9)$, $b = 13.660(2)$, $c = 15.139(2)\text{ Å}$, $V = 1684.0(3)\text{ Å}^3$, $Z = 4$, $R1 = 0.0470$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR2 = 0.1304$ (alle

Daten), 4302 symmetrieunabhängige Daten, 226 Parameter. CCDC-783124 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.

- [30] N. Kuhn, G. Henkel, J. Kreutzberg, *Z. Naturforsch. B* **1991**, *46*, 1706–1712.
- [31] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [32] Gaussian03 (Revision C.02), M. J. Frisch et al.; siehe die Hintergrundinformationen.
- [33] S. Boys, F. Bernardi, *Mol. Phys.* **1970**, *19*, 553–566.