

[C₄MPyr]₂[Br₂₀] – ein dreidimensionales Polybromidnetzwerk durch Synthese in ionischen Flüssigkeiten**

Michael Wolff, Jens Meyer und Claus Feldmann*

In memoriam Hans-Georg von Schnering

Ionischen Flüssigkeiten wird ein weites Feld an außergewöhnlichen Eigenschaften zugeschrieben, darunter ein weiter flüssiger Existenzbereich (−50 bis +400 °C), eine hohe thermische (bis zu 400 °C) und elektrochemische Stabilität (−4 bis +4 V) sowie ein niedriger Dampfdruck.^[1] Inzwischen gibt es mehrere hundert mögliche Kationen/Anionen-Kombinationen für ionische Flüssigkeiten, was eine maßgeschneiderte Einstellung ihrer Lösungsmittel-eigenschaften ermöglicht (z.B. Polarität, Mischbarkeit mit anderen Lösungsmitteln, Löslichkeit von Ausgangsmaterialien, magnetische/lumineszente Eigenschaften).^[1,2] Dank ihren außergewöhnlichen Eigenschaften könnten ionische Flüssigkeiten weitreichende Möglichkeiten für die chemische Synthese bieten, die sich von denjenigen konventioneller Lösungsmittel – wie flüssigem NH₃ oder SO₂, Lösungsmitteln für Hydro- und Solvothermalsynthesen oder auch klassischen Alkalimetallhalogenid-Salzschnelzen – deutlich unterscheiden.^[3] Ionische Flüssigkeiten haben bereits in der organischen Synthese,^[4] der Nanopartikelsynthese,^[5] der Katalyse^[6] und der Entwicklung inerter Elektrolyte^[7] einige Bedeutung erlangt. Die Verwendung ionischer Flüssigkeiten hat jedoch noch einige Einschränkungen, z.B. hohe Kosten und ein erheblicher Qualitätseinbruch bereits bei geringen Spuren an Wasser oder synthese-/zersetzungsbefindlichen Verunreinigungen.

Nimmt man die außergewöhnlichen Eigenschaften als gegeben an, kann man die Frage stellen, welchen Vorteil ionische Flüssigkeiten für die anorganische Synthesekemie bieten können. Hier hat die Forschung gerade erst begonnen. Erste Beispiele, wie ein einzigartiges Germaniumchlathrat oder die Chemie mit schwach koordinierenden Anionen (WCAs: Weakly Coordinating Anions), lassen aber darauf schließen, dass ionische Flüssigkeiten tatsächlich einen Zugang zu einer anderen Art von Verbindungen und chemischen Reaktionen eröffnen als konventionelle Lösungsmittel.^[8]

Im Zuge unserer Arbeiten haben wir die Stabilität ionischer Flüssigkeiten gegenüber stark oxidierenden Halogenen sowie im Hinblick auf die Bildung halogenreicher Verbindungen untersucht.^[9] In diesem Zusammenhang zählen die bekannten Polyhalogenide bereits zum Lehrbuchwissen und werden seit vielen Jahren beforscht.^[10] Dominiert wird die Verbindungsklasse der Polyhalogenide von Polyiodiden der allgemeinen Zusammensetzung [I_{n+m}]^{m-} (mit n × I⁰ und m × I⁻).^[11] Die Strukturvielfalt der Polyiodide kann auf die Donor-Akzeptor-Wechselwirkung zwischen den Lewis-Basen I⁻ und [I₃]⁻ und der Lewis-Säure I₂ zurückgeführt werden. Diese Fragmente können als Bausteine fungieren, die sich zu ausgedehnten Polyiodidionen wie [I₂₆]³⁻ oder [I₂₉]³⁻ zusammensetzen lassen.^[11b, 12] Bezieht man Iod-Iod-Abstände bis zum doppelten Van-der-Waals-Radius (420 pm) mit ein, ist oftmals eine Beschreibung als ein-, zwei- oder dreidimensionales Netzwerk sinnvoll.^[13] Weitere Einzelheiten zur großen Zahl unterschiedlicher Polyiodide sind in einem Übersichtsartikel von Svenson und Kloo zusammengefasst.^[10]

Unser Wissen über die leichteren Polyhalogenide ist wegen ihrer höheren Reaktivität und ihres höheren Dampfdrucks deutlich geringer. So sind Polybromide limitiert auf die linearen Anionen [Br₃]⁻ und [Br₄]²⁻, Z-förmiges [Br₈]²⁻ und ringförmiges [Br₁₀]²⁻.^[14] Daneben sind [C₆H₆S₄Br]⁺–[(Br₃)⁻(1/2 Br₂)]⁻ und [H₄Tppz]⁴⁺[(Br⁻)₂(Br₄)²⁻] (Tppz: Tetra(2-pyridyl)pyrazin) als eindimensionale (1D-)Polybromidnetzwerke anzusprechen.^[15] 2003 wurde außerdem mit [TtddBr₂]²⁺[(Br⁻)₂(Br₂)₃] ([TtddBr₂]²⁺: 4,5,9,10-Tetrathiocino-[1,2-b:5,6-b']-1,3,6,8-tetraethylimidazolyl-2,7-dibromdithionium) über ein unendlich ausgedehntes 2D-Polybromidnetzwerk berichtet.^[16] Als Polychloride sind lediglich [Cl₃]⁻ und V-förmiges [(Cl₃)(Cl₂)⁻] bekannt.^[17] Die Existenz anderer Polyfluoride als [F₃]⁻ ist nach wie vor Gegenstand einer kontroversen Diskussion.^[18]

Durch Synthese in ionischen Flüssigkeiten ist mit [C₄MPyr]₂[Br₂₀] (C₄MPyr: N-Butyl-N-methylpyrrolidinium) nun die Herstellung des ersten 3D-Polybromidnetzwerkes gelungen. Gemäß der alternativen Schreibweise [C₄MPyr]₂[Br⁻]₂·9(Br₂) enthält die Verbindung die bemerkenswerte Zahl von neun Brommolekülen und ist damit – abgesehen vom Element selbst – die bislang bromreichste Verbindung. Die Verbindung wurde in rund 90 % Ausbeute durch Lösen von elementarem Brom in einem äquimolaren Gemisch der ionischen Flüssigkeiten [C₁₀MPyr]Br (C₁₀MPyr: N-Decyl-N-methylpyrrolidinium) und [C₄MPyr]OTf (OTf: Triflat) erhalten. Hierbei fungiert [C₁₀MPyr]Br als „Bromiddonor“ und [C₄MPyr]OTf als „Verflüssiger“. Letzterer stellt sicher, dass das eutektische Gemisch auch unterhalb der

[*] M. Wolff, J. Meyer, Prof. Dr. C. Feldmann

Institut für Anorganische Chemie
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Engesserstraße 15, 76131 Karlsruhe (Deutschland)
Fax: (+49) 721-608-44892
E-Mail: claus.feldmann@kit.edu

[**] Wir danken dem Centrum für Funktionelle Nanostrukturen (CFN) der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) für die Förderung.

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201004804> zu finden.

Raumtemperatur flüssig bleibt und somit das Wachstum geeigneter Einkristalle gelingt. Dies ist erforderlich, da die dunkelroten, empfindlichen Kristalle bereits bei etwa +9 °C schmelzen.

Der Einkristallstrukturanalyse zufolge kristallisiert $[C_4MPyr]_2[Br_{20}]$ triklin in der Raumgruppe $P\bar{1}$.^[19] Aufgebaut ist die Verbindung aus einem zentralen Bromidion (Br_1), das durch sechs Brommoleküle koordiniert wird (Abbildung 1).

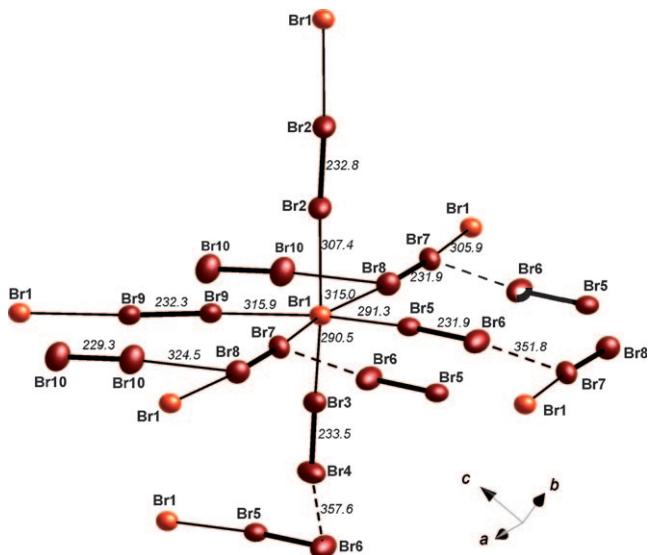


Abbildung 1. $[C_4MPyr]_2[Br_{20}]$ mit zentralem Bromidion (Br_1 , orange) als Netzwerkknoten und daran koordinierten Brommolekülen (Br_2 , dunkelrot) als Brücken (alle Br - Br -Abstände in pm; alle Auslenkungsellipsoide mit 50%-Aufenthaltswahrscheinlichkeit).

Alle zentralen Bromidionen (Br_1) sind inversionssymmetrisch. Vier der Br_2 -Moleküle bilden direkte Brücken zwischen zwei zentralen Bromidionen. Die beiden verbleibenden Brommoleküle (Br_3 - Br_4 und Br_5 - Br_6) sind ebenfalls mit Br_1 verknüpft. Hier findet man jedoch in einem größeren Abstand (358 bzw. 352 pm) ein zweites, senkrecht positioniertes Brommolekül (Br_5 - Br_6 bzw. Br_7 - Br_8). Hieraus resultiert eine Konnektivität über vier (Br_1 - Br_3 - Br_4 - Br_6 - Br_5 - Br_1) bzw. drei (Br_1 - Br_5 - Br_6 - Br_7 - Br_1) Bromatome (Abbildung 1). Zusätzlich zur oktaedrischen Br_2 -Koordination um das zentrale Bromidion liegt ein weiteres Brommolekül (Br_{10} - Br_{10}) vor, das an Br_8 gebunden ist (Abbildung 1).

Insgesamt lassen sich die Br - Br -Abstände in $[C_4MPyr]_2[Br_{20}]$ in drei Gruppen einteilen: Die kleinsten Abstände (229–234 pm) finden sich innerhalb der Brommoleküle; sie sind gegenüber denjenigen im festen Zustand leicht vergrößert (227 pm).^[3] Eine weitere Gruppe bilden die Abstände zwischen Brommolekülen und dem zentralen Bromidion, die in einem Bereich von 291 bis 316 pm liegen. Größere Abstände von 325 bis 358 pm treten zwischen Brommolekülen auf, befinden sich jedoch immer noch deutlich unterhalb des doppelten Van-der-Waals-Radius von Brom (370 pm; Abbildung 1, Tabelle 1). Eine Einordnung von $[C_4MPyr]_2[Br_{20}]$ vor dem Hintergrund der bekannten Polyhalogenide ist schwierig. Da der Br^- - Br_2 -Abstand zu

Tabelle 1: Br - Br -Abstände (unterhalb des doppelten Van-der-Waals-Abstandes von 370 pm) von $[C_4MPyr]_2[Br_{20}]$ im Vergleich den Abständen in ausgewählten Referenzverbindungen.

| Verbindung ^[a] | Br-Br [pm] (kleinste Abstände) | Br-Br [pm] (Abstände < 370 pm) | Lit. |
|---|--------------------------------------|--|-------|
| $[C_4MPyr]_2[Br_{20}]^{2-}$ | 229–234 | 291–316 (Br^- - Br_2) 352–358 (Br_2 - Br_2) | |
| Br_2 (fest) | 227 | 331 innerhalb einer Schicht (399 zwischen Schichten) | [3] |
| $[Q]^+[Br_3]^-$ | 246–265 | – | [14b] |
| $[Q]^{+2}[Br_8]^{2-}$ | 235–266 | 317–369 | |
| $[Dpfz]^{+2}[Br_{10}]^{2-}$ | 274–294 | 347–350 | [14c] |
| $[C_5H_6S_4Br]^{+1}[(Br_3)^{-1/2}Br_2]$ | 233–255 | 321–344 | [15a] |
| $[H_4Tppz]^{4+}[(Br^-)_2(Br_4)^{2-}]$ | 242–297 | – | [15b] |
| $[TtddBr_2]^{2+}[(Br^-)_2(Br_2)_3]$ | 236–241 | 304–370 | [16] |

[a] Q^+ : Chinuclidinium, Dpfz: 1,5-Diphenylformazan.

zwei Brommolekülen (im Durchschnitt 291 pm) um etwa 5% kleiner ist als der zu den verbleibenden vier (im Durchschnitt 311 pm), könnte man ein polymerisiertes, V-förmiges ($\angle 102^\circ$) $[Br_5]^-$ -Ion vermuten. Ein derartiges $[Br_5]^-$ -Ion wurde bislang noch nicht beschrieben. Andererseits sind die Br - Br -Abstände einander viel ähnlicher als die intra- und intermolekularen Abstände typischer Polyiodidbaugruppen $[I_{n+m}]^{m-}$ (mit $n \times I^0$ und $m \times I^-$).^[11] Somit ist eine Beschreibung von $[C_4MPyr]_2[Br_{20}]$ als 3D-Netzwerk $^3_\infty[(Br^-)_2(Br_2)]_9$ wesentlich aussagekräftiger. Bemerkenswerterweise wird dieses 3D-Netzwerk allein aus Brom aufgebaut. Abgesehen von diesem neuartigen 3D-Netzwerk und der überraschend hohen Koordination des zentralen Bromidions durch Brommoleküle weist die Titelverbindung auch einen höheren Halogengehalt auf ($Br^0/Br^- = 18:2 = 9.00$) als das iodreiche Polyhalogenid Fc_3I_{29} ($I^0/I^- = 26:3 = 8.67$, Fc: Ferrocenium).^[11b]

Die Struktur des Bromnetzwerkes in $[C_4MPyr]_2[Br_{20}]$ lässt sich formal auf verzerrte, eckenverknüpfte $[(Br^-)(Br_2)_4(2Br_2)_2]^-$ -Oktaeder zurückführen (Abbildung 2). Die Verzerrung ist dabei einerseits durch die unterschiedlichen Br^- - Br_2 -Abstände bedingt, resultiert aber andererseits auch aus der Tatsache, dass die Verknüpfung des zentralen Bromidions in vier Fällen über ein einzelnes Brommolekül und in zwei Fällen über zwei Brommoleküle erfolgt. Das neunte Brommolekül (Br_{10} - Br_{10}) ist, wie schon diskutiert, nicht an Br_1 gebunden (Abbildung 1). Insgesamt entsteht ein $^3_\infty[(Br^-)_2(Br_2)_4(2Br_2)_2(2Br_2)]$ -Netzwerk, das das $[C_4MPyr]^+$ -Ion als eine Art Templat enthält. Selbst die kleinsten C-H- Br -Abstände (292 pm; siehe Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen) liegen über den typischen Werten für eine Brom-Wasserstoff-Brücke (240–290 pm).^[20] Allerdings muss die langreichweite Madelung-Ladungswechselwirkung zwischen $[C_4MPyr]^+$ und dem Anionennetzwerk als wichtiger Beitrag zur Stabilität des 3D-Polybromids angesehen werden. Die Struktur von $[C_4MPyr]_2[Br_{20}]$ kann auch als verzerrter CsCl-Typ beschrieben werden (Abbildung 2). Dies wird deutlich, wenn vereinfachend lediglich das zentrale Bromidion und das Stickstoffatom als Zentrum des Kations betrachtet werden. Nach dieser Sichtweise fungiert Br^- wie-

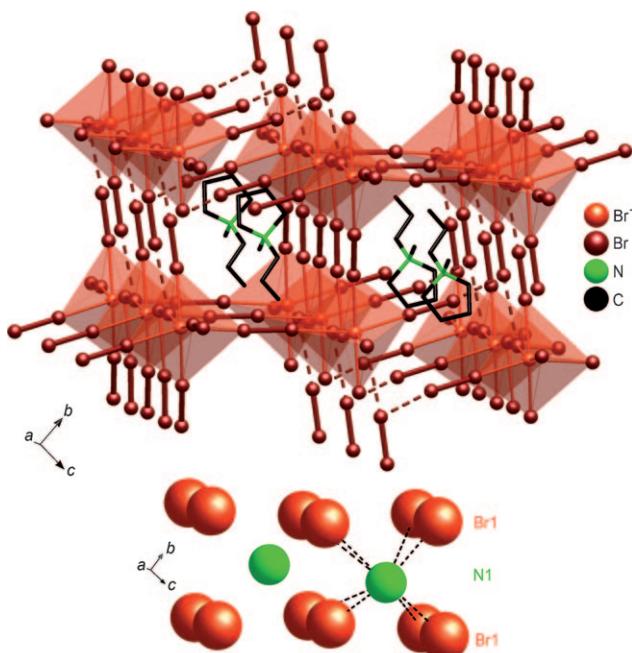


Abbildung 2. $^3\infty[(\text{Br}^-)_2(\text{Br}_2)_4(2\text{Br}_2)_2(\text{Br}_2)]$ -Netzwerk in $[\text{C}_4\text{MPyr}]_2[\text{Br}_{20}]$, das durch verzerrte eckenverknüpfte $[(\text{Br}^-)_2(\text{Br}_2)_4(2\text{Br}_2)_2]$ -Oktaeder (angedeutet in Hellrot) aufgebaut wird. Das zentrale Bromidion ($\text{Br}1$) als Netzwerknoten ist über Brommoleküle (dunkelrot mit dicker Linie) verknüpft. Das $[\text{C}_4\text{MPyr}]^+$ -Ion fungiert hierbei als Templat und befindet sich in den Lücken des 3D-Polybromidnetzwerkes. Betrachtet man vereinfacht nur die zentralen Bromidionen und das Stickstoffatom als Zentrum des Kations, zeigt sich die enge Verwandtschaft mit einem verzerrten CsCl-Strukturtyp (unten).

derum als Netzwerknoten, der über Br_2 -Brücken verknüpft wird.

Bislang sind nur wenige Polybromide und bromreiche Verbindungen beschrieben worden. Typischerweise setzen sich diese aus anionischen Bromidometallat-Baueinheiten und Komplexen wie $[\text{Cu}_2\text{Br}_6]^{2-}$, $[\text{Se}_2\text{Br}_{10}]^{2-}$, $[\text{Sb}_2\text{Br}_9]^{3-}$ oder $[(\text{Me}_3\text{P})\text{AuBr}_3]$ zusammen, die zumeist über ein oder zwei Brommoleküle verbrückt werden.^[21] In diesem Zusammenhang ist $[(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}]^+[\text{Pt}_2\text{Br}_{10}]^{2-}(\text{Br}_2)_7$ die bislang bromreichste Verbindung.^[22] Weiterhin ist $[\text{TtdDBr}_2]^{2+}[(\text{Br}^-)_2(\text{Br}_2)_5]$, wie eingangs diskutiert, das bislang einzige Beispiel eines unendlichen 2D-Polybromidnetzwerkes, an dem keine anderen Elemente als Brom beteiligt sind.^[16] Eine gewisse Stabilisierung liegt hier dennoch in Form von Wechselwirkungen mit Schwefel- und Wasserstoffatomen des jeweiligen Kations vor. Somit ist $[\text{C}_4\text{MPyr}]_2[\text{Br}_{20}]$ nach bestem Wissen das erste 3D-Polybromidnetzwerk, das ausschließlich durch Bromatome aufgebaut wird.

Im Hinblick auf die ungewöhnlichen Eigenschaften von $[\text{C}_4\text{MPyr}]_2[\text{Br}_{20}]$ bleibt eine letzte Frage offen: Welche Rolle spielt eigentlich die ionische Flüssigkeit? Hierbei ist zunächst die Stabilität des eutektischen Gemisches $[\text{C}_{10}\text{MPyr}]^+\text{Br}/[\text{C}_4\text{MPyr}]^+\text{OTf}$ gegen eine Oxidation ein offensichtlicher Vorteil. Weitaus wichtiger ist jedoch der geringe Dampfdruck von Brom im verwendeten Eutektikum. Dieser lässt sich qualitativ bereits durch einfaches Betrachten der Gasphase oberhalb der geschmolzenen $[\text{C}_4\text{MPyr}]_2[\text{Br}_{20}]$ -Kristalle bei

Raumtemperatur abschätzen (Abbildung 3). Anders als im Fall des reinen Elements ist die charakteristische tiefbraune Farbe des elementaren Broms in der Gasphase hier nicht zu

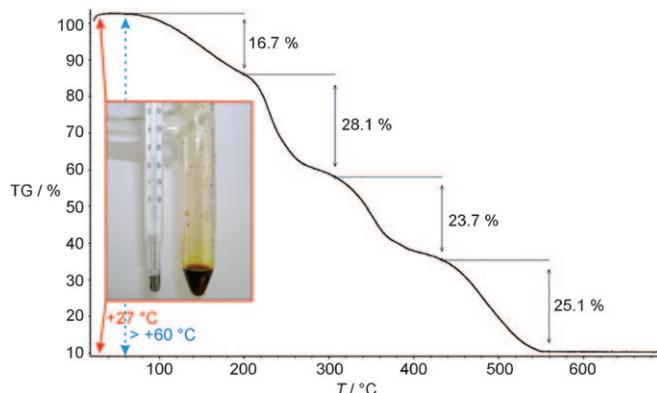


Abbildung 3. Foto von $[\text{C}_4\text{MPyr}]_2[\text{Br}_{20}]$ in flüssiger Form bei $+27^\circ\text{C}$ (Einschub) und Thermogravimetrie (TG) der reinen Titelverbindung, die einen vierstufigen Gewichtsverlust zwischen $+60^\circ$ und $+560^\circ\text{C}$ zeigt.

erkennen. Dieser Befund ist in Einklang mit dem häufig diskutierten, niedrigen Dampfdruck und der hohen Löslichkeit von Gasen (z.B. H_2 , Ar , CO_2) in ionischen Flüssigkeiten.^[1,2,23] Thermogravimetrische Untersuchungen ermöglichen schließlich eine genaue Quantifizierung der thermischen Zersetzung (Abbildung 3): $[\text{C}_4\text{MPyr}]_2[\text{Br}_{20}]$ zerstetzt sich in vier Stufen: a) $60\text{--}190^\circ\text{C}$ (16.7 %); b) $190\text{--}290^\circ\text{C}$ (28.1 %); c) $290\text{--}420^\circ\text{C}$ (23.7 %); d) $420\text{--}550^\circ\text{C}$ (25.1 %). Auch wenn sicherlich mehrere Reaktionen zeitgleich ablaufen (z.B. Verdampfen von Brom und Bromwasserstoff, radikalische Bromierung, Fragmentierung von $[\text{C}_4\text{MPyr}]^+$), kann die Zersetzung wie folgt erklärt werden: a) -2Br_2 (ber. 17.0 %); b) -7HBr (ber. 30.0 %); c) $-2\text{C}_3\text{H}_6\text{Br}_2$ (ber. 21.4 %); d) $-\text{C}_6\text{H}_{10}\text{NBr}_3/\text{C}_6\text{H}_{11}\text{NBr}_2$ (ber. 31.5 %). Die insgesamt gute Übereinstimmung von erwarteten und experimentellen Daten bestätigt zudem die Phasenreinheit der Titelverbindung.

Die wirkliche Überraschung ist allerdings, dass bis zu einer Temperatur von immerhin $+60^\circ\text{C}$ keinerlei Verdampfung von Brom zu beobachten ist. Diese geringe Neigung zur Bromabgabe ist ein Schlüsselfaktor für die erfolgreiche Synthese bromreicher Verbindungen wie des 3D-Polybromidnetzwerkes $[\text{C}_4\text{MPyr}]_2[\text{Br}_{20}]$. Insgesamt könnten ionische Flüssigkeiten damit die Tür zur Synthese neuartiger halogenreicher Verbindungen öffnen und zu einer Erweiterung der Chemie der Halogene beitragen. Zudem ist ein Einsatz ionischer Flüssigkeiten als Speichermedium für elementares Brom denkbar, was in Verbindung mit dem geringen Dampfdruck eine sicherere Handhabung des hochreaktiven Halogens in chemischen Laboratorien ermöglichen könnte.

Experimentelles

Alle präparativen und analytischen Arbeiten wurden unter Verwendung von Standard-Schlenk-Techniken oder Handschuhkästen

durchgeführt. Durch Zugabe von Brom im Überschuss zu einem eutektischen, äquimolaren Gemisch der ionischen Flüssigkeiten $[C_{10}MPyr]Br$ und $[C_4MPyr]OTf$ wurde eine hellrote Lösung erhalten. Abkühlen von Raumtemperatur auf -15°C führte sowohl zum Ausfallen der Titelverbindung als auch zur partiellen Kristallisation der ionischen Flüssigkeiten. Tiefrote, stark aneinander haftende Kristalle wurden durch langsames Auftauen dieser Mischung auf $+5^{\circ}\text{C}$ erhalten. Oberhalb von $+9^{\circ}\text{C}$ ist die Titelverbindung wieder komplett gelöst. Unter einem gekühlten Stickstoffstrom und in einem Temperaturbereich von -20 bis -15°C wurde ein geeigneter Einkristall ausgewählt und mit Perfluorpolyalkyletheröl auf der Spitze eines Glasfadens befestigt. Wie sich bei der Probenpräparation herausgestellt hat, sind die roten Kristalle der Titelverbindung äußerst luft- und feuchtigkeitsempfindlich. $[C_4MPyr]_2[Br_{20}]$ kann in einer hohen Ausbeute von ungefähr 90% hergestellt werden.

Thermogravimetrie (TG) und Differenzthermoanalyse (DTA) wurden in einem STA409C-Gerät (Netzsch, Selb) in trockener Stickstoffatmosphäre durchgeführt. Die Präparation der Probe (20 mg in einem Korundtiegel) erfolgte unter einem trockenen, gekühlten Stickstoffstrom. Anschließend wurde mit einer Geschwindigkeit von $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ von Raumtemperatur auf $+700^{\circ}\text{C}$ geheizt. Nach dem Erhitzen blieben geringe Mengen an schwarzem Kohlenstoff im Tiegel zurück.

Eingegangen am 2. August 2010,
veränderte Fassung am 17. Dezember 2010
Online veröffentlicht am 24. Februar 2011

Stichwörter: Brom · Ionische Flüssigkeiten · Polyhalogenide · Strukturaufklärung

- [1] a) *Ionic Liquids in Synthesis* (Hrsg.: P. Wasserscheid, T. Welton), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**; b) R. Giernoth, *Angew. Chem. 2010*, **122**, 2896–2901; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, **49**, 2834–2839.
- [2] a) N. Prondzinski, J. Cybinska, A. V. Mudring, *Chem. Commun.* **2010**, **46**, 4393–4395; b) E. Boros, M. J. Earle, M. A. Gilea, A. Metlen, A. V. Mudring, F. Rieger, A. J. Robertson, K. R. Seddon, A. A. Tomaszwoska, L. Trusov, J. S. Vyle, *Chem. Commun.* **2010**, **46**, 716–718.
- [3] a) A. F. Hollemann, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin **2007**; b) D. Shriver, P. Atkins, *Inorganic Chemistry*, Oxford Textbooks, London, **2006**.
- [4] a) Y. Liu, S. S. Wang, W. Liu, Q. X. Wan, H. H. Wu, G. H. Gao, *Curr. Org. Chem.* **2009**, **13**, 1322–1346; b) J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.* **2002**, **102**, 3667–3692.
- [5] M. Antonietti, D. Kuang, B. Smarsly, Y. Zhou, *Angew. Chem. 2004*, **116**, 5096–5100; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, **43**, 4988–4992.
- [6] a) B. Ni, A. D. Headley, *Chem. Eur. J.* **2010**, **16**, 4426–4436; b) T. Jiang, B. Han, *Curr. Org. Chem.* **2009**, **13**, 1278–1299.
- [7] a) M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, *Nat. Mater.* **2009**, **8**, 621–629; b) M. Gorlov, L. Kloo, *Dalton Trans.* **2008**, 2655–2666.
- [8] a) A. M. Guloy, R. Ramlau, Z. Tang, W. Schnelle, M. Baitinger, Y. Grin, *Nature* **2006**, **443**, 320–323; b) J. M. Slattery, C. Dauguet, P. J. Dyson, T. J. S. Schubert, I. Krossing, *Angew. Chem. 2007*, **119**, 5480–5484; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, **46**, 5384–5388; c) J. M. Slattery, A. Higelin, T. Bayer, I. Krossing, *Angew. Chem. 2010*, **122**, 3297–3301; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, **49**, 3228–3231.
- [9] a) G. Bühler, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2006**, **118**, 4982–4986; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, **45**, 4864–4867; b) G. Bühler, D. Thölmann, C. Feldmann, *Adv. Mater.* **2007**, **19**, 2224–2227; c) M. Wolff, T. Harmening, R. Pöttgen, C. Feldmann, *Inorg. Chem.* **2009**, **48**, 3153–3156.
- [10] P. H. Svensson, L. Kloo, *Chem. Rev.* **2003**, **103**, 1649–1684.
- [11] a) A. J. Blake, R. O. Gould, S. Parsons, C. Radek, M. Schroeder, *Angew. Chem.* **1995**, **107**, 2563–2565; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1995**, **34**, 2374–2376; b) K. F. Tebbe, R. Buchem, *Angew. Chem.* **1997**, **109**, 1403–1405; *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, **36**, 1345–1346; c) C. J. Horn, A. J. Blake, N. R. Champness, A. Garau, V. Lippolis, C. Wilson, M. Schroeder, *Chem. Commun.* **2003**, 312–313; d) I. Pantenburg, I. Mueller, K. F. Tebbe, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **2005**, **631**, 654–658.
- [12] K. F. Tebbe, R. Buchem, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2000**, 1275–1282.
- [13] S. Menon, M. V. Rajasekharan, *Inorg. Chem.* **1997**, **36**, 4983–4987.
- [14] a) K. O. Strømme, *Acta Chem. Scand.* **1959**, **13**, 2089–2100; b) K. N. Robertson, P. K. Bakshi, T. S. Cameron, O. Knop, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1997**, **623**, 104–114; c) C. W. Cunningham, G. R. Burns, V. McKee, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, **167**, 135–137.
- [15] a) N. Bricklebank, P. J. Skabara, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, K. M. A. Malik, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 3007–3013; b) M. C. Aragoni, M. Arca, F. A. Devillanova, M. B. Hursthouse, S. L. Huth, F. Isaia, V. Lippolis, A. Mancini, H. Ogilvie, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, **8**, 79–82.
- [16] M. C. Aragoni, M. Arca, F. A. Devillanova, F. Isaia, V. Lippolis, A. Mancini, L. Pala, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Chem. Commun.* **2003**, 2226–2227.
- [17] J. Taraba, Z. Zak, *Inorg. Chem.* **2003**, **42**, 3591–3594.
- [18] a) A. A. Tuinman, A. A. Gakh, R. J. Hinde, R. N. Compton, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, **121**, 8397–8398; b) B. Braida, P. C. Hiberty, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, **126**, 14890–14898; c) S. Riedel, T. Köchner, X. Wang, L. Andrews, *Inorg. Chem.* **2010**, **49**, 7156–7164.
- [19] Die Datensammlung erfolgte bei 200 K an einem IPDS-II-Image-Plate-Diffraktometer (Stoe, Darmstadt) unter Verwendung Graphit-monochromatisierter $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung (71.073 pm) und einer Kühlleinheit. Nach der Datenreduktion mit X-RED (Stoe, Data Reduction Program, Version 1.14, Darmstadt **1999**) erfolgte die Raumgruppenbestimmung anhand der Auslösungsbedingungen mit XPREP (Stoe, Data Reduction Program, Version 1.14, Darmstadt **1999**). Strukturlösung und -verfeinerung wurden durch Direkte Methoden und Vollmatrixmethode der kleinsten Fehlerquadrate gegen F^2 mithilfe von SHELLXTL (Bruker, Structure Solution and Refinement Package, Version 5.1, Karlsruhe **1998**) ausgeführt. Alle Nicht-Wasserstoffatome wurden mit anisotropen Strukturparametern verfeinert. Die Lage der Wasserstoffatome konnte nicht durch Fourier-Verfeinerung ermittelt werden und wurde daher basierend auf idealisierten C-H-Bindungen moduliert. X-SHAPE (Stoe, Crystal Optimisation for Numerical Absorption Correction, Version 1.06, Darmstadt **1999**) ermöglichte die Durchführung einer numerischen Absorptionskorrektur auf Basis der Optimierung der Kristallform. Abbildungen der Kristallstruktur wurden mit DIAMOND (Crystal Impact, Visuelles Informationssystem für Kristallstrukturen, Version 3.0d, Bonn **2005**) angefertigt. $\text{C}_{18}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{Br}_{20}$: $M = 1882.6$, triklin, $P\bar{1}$, $a = 847.5(2)$, $b = 1099.6(2)$, $c = 1313.8(3)$ pm, $\alpha = 88.77(3)$, $\beta = 80.12(3)$, $\gamma = 75.85(3)^{\circ}$, $V = 1169(3) \times 10^6$ pm 3 , $Z = 2$, $\rho(\text{ber.}) = 2.67$ g cm $^{-3}$, $\mu = 17.13$ cm $^{-1}$, $T = 200(1)$ K; 5839 beobachte Reflexe, davon 3627 unabhängig ($R_{\text{int}} = 0.049$), 185 Parameter, $R1 = 0.044$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR2 = 0.105$ (alle Daten), $\text{GooF} = 0.984$. CCDC 811451 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.
- [20] a) V. A. Ozeryanskii, A. F. Pozharskii, A. J. Bienko, W. Sawka-Dobrowolska, L. Sobczyk, *J. Phys. Chem. A* **2005**, **109**, 1637–1642; b) A. D. Tol, A. D. Natu, V. G. Puranik, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2007**, **469**, 69–77; c) H. Terao, T. M. Gesing, H. Ishihara,

- Y. Furukawa, B. T. Gowda, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2009**, *65*, m323.
- [21] a) A. Okrut, C. Feldmann, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 3084–3087; b) D. Schneider, O. Schuster, H. Schmidbaur, *Dalton Trans.* **2005**, 1940–1947; c) S. Hauge, K. Marøy, *Acta Chem. Scand.* **1996**, *50*, 399–404; d) S. L. Lawton, R. A. Jacobson, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 709–712.
-
- [22] M. Berkei, J. F. Bickley, B. T. Heaton, A. Steiner, *Chem. Commun.* **2002**, 2180–2181.
- [23] a) L. F. Vega, O. Vilaseca, F. Llorell, J. S. Andreu, *Fluid Phase Equilib.* **2010**, *294*, 15–30; b) J. Kumelan, D. Tuma, G. Maurer, *Fluid Phase Equilib.* **2009**, *275*, 132–144.