

Mit zwei Kupfer(I)-Ionen zum Se_{19} -Homocyclus in $[\text{Cu}_2\text{Se}_{19}]^{2+}$

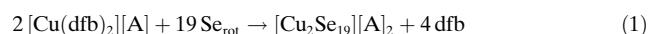
Julia Schaefer, Alberto Steffani, Dietmar A. Plattner und Ingo Krossing*

Professor Dieter Fenske zum 70. Geburtstag gewidmet

Die ähnlichen chemischen Eigenschaften des homologen Schwefels und Selens werden auf deren vergleichbare Kovalenzradien und Elektronegativitäten zurückgeführt. Trotz dieser Ähnlichkeit ist Schwefel das Element mit den meisten Allotropen und weist eine Vielzahl cyclischer Modifikationen auf ($\text{S}_n: n=6-15, 18, 20$), während von Selen außer den drei cyclischen Modifikationen Se_n ($n=6-8$) lediglich ein Se_{12} -Ring als Cokristall bekannt ist.^[1-3] Allerdings können neutrale und oft metastabile Selen- oder Schwefelringe in Gegenwart von schwach koordinierenden Anionen an Münzmetallkationen wie Ag^+ oder Cu^+ komplexiert werden. Beispiele hierfür sind $[\{\text{AgSe}_6\}^+]_{\infty}$,^[4] $[\text{Ag}_2\text{Se}_6]^{2+}$,^[5] $[\text{Ag}(\text{S}_8)_2]^+$,^[6] $[\text{Cu}(\text{S}_{12})(\text{S}_8)]^+$,^[7] $[\text{Cu}(\text{S}_{12})(\text{CH}_2\text{Cl}_2)]^{+}$ ^[7] und der dikationische Komplex $[\text{Ag}_2\text{Se}_{12}]^{2+}$.^[3] Die Existenz dieser Verbindungen belegt die einfache Zugänglichkeit von metastabilen oder unbekannten Chalkogenringen als Münzmetallkomplexe. Weitere cyclische Se_n -Einheiten wurden als Bestandteile von Übergangsmetallkomplexen wie PdBr_2Se_6 ,^[8] $\text{Re}_2(\mu\text{-X})_2(\text{CO})_6(\text{Se}_7)$ ($\text{X}=\text{Br}, \text{I}$),^[9] $\text{Rb}_2[\text{Pd}(\text{Se}_4)_2]\text{Se}_8$,^[10] und $\text{Rh}_2\text{Se}_9\text{Cl}_6$,^[11] erhalten. Erst vor kurzem wurden die ersten Komplexe mit cyclischem Te_n ($n=6, 8, 9$) von Ruck et al. mit Ru als Metall beschrieben.^[12]

Wir nahmen an, dass in Analogie zu $[\text{Ag}_2\text{Se}_{12}]^{2+}$ auch die Umsetzung von „nacktem“ Kupfer(I) mit Selen und einem sehr schwach koordinierenden Anion^[7,13-18] zu einem neuartigen Komplex führen sollte. Um dies zu prüfen, wurden 2 Äquivalente des gut löslichen Cu^+ -Salzes $[\text{Cu}(\text{dfb})_2][\text{A}]$ ($\text{dfb}=1,2\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_4$; $[\text{A}]=[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$)^[7] mit 19 Äquivalenten von frisch hergestelltem rotem Selen in flüssigem SO_2 zur Reaktion gebracht. Nachdem die Reaktionslösung 48 h mit Ultraschall aktiviert wurde, war die zuerst farblose Lösung dunkel rotbraun gefärbt, und es wurde die Bildung eines dunkelbraunen amorphen Niederschlags beobachtet. Nach Filtration wurde die Lösung im Vakuum eingeengt, und

das Produkt kristallisierte bei 2 °C in Form von braunen blockförmigen Kristallen [Gl. (1)].



Überraschenderweise handelte es sich bei dem kristallinen Material um das komplexe Salz $[\text{Cu}_2\text{Se}_{19}][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]_2$ (**1**), das einen bisher unbekannten Se_{19} -Ring beinhaltet. Dieser C_2 -symmetrische Homocyclus ist von besonderem Interesse, da es sich hierbei um den ersten E_{19} -Ring ($\text{E}=\text{Element}$) überhaupt handelt. In weiteren Synthesever suchen von **1** wurden immer die intensiv gefärbte rotbraune Reaktionslösung und die Bildung eines mikrokristallinen Feststoffs beobachtet. Bei dem Versuch die Kristallstruktur zu reproduzieren, wurden Kristalle der Verbindung $[\text{Cu}_2\text{Se}_{19}][\text{A}]_2 \cdot 0.5\text{Na}[\text{A}]$ (**2**) erhalten. Dieser Komplex enthält ebenfalls das $[\text{Cu}_2\text{Se}_{19}]^{2+}$ -Dikation, allerdings befindet sich außerdem noch ein halbes Molekül $\text{Na}[\text{A}]$ in der Elementarzelle.^[*] Die Existenz der Na^+ -Ionen ist vermutlich durch die lange Reaktionszeit im Ultraschallbad zu erklären. Es ist möglich, dass sich hierbei geringe Mengen an Natriumkationen aus dem Glaskolben gelöst haben. In Übereinstimmung mit dieser Aussage, wurden in allen ESI-MS-Spektren Spuren von Natriumkationen beobachtet (siehe unten und Hintergrundinformationen).

Die Kristallstrukturanalyse beider Verbindungen **1** und **2** zeigt vergleichbare Bindungslängen und -winkel innerhalb der unterschiedlichen $[\text{Cu}_2\text{Se}_{19}]^+$ -Dikationen (siehe Tabelle S1, Hintergrundinformationen). Verbindung **1** kristallisiert im monoklinen Kristallsystem in der Raumgruppe $P2_1$ (mit einem zusätzlichen nichtkoordinierenden Molekül 1,2-F₂C₆H₄ in der Elementarzelle), Verbindung **2** in der tetragonalen Raumgruppe $I4_1/a$. Aufgrund des besseren Datensatzes der Messung wird die Kristallstruktur ausgehend von den Strukturdaten von Verbindung **2** diskutiert. Das C_2 -symmetrische Dikation besteht aus einem 19-gliedrigen Selenring, der zwei Kupfer(I)-Ionen umschließt. Die zweizählige Achse verläuft senkrecht durch das Se10-Atom und mittig zwischen den zwei Cu^+ -Zentren. Aus diesem Grund beinhaltet die asymmetrische Einheit von **2** nur ein halbes $[\text{Cu}_2\text{Se}_{19}]^{2+}$ -Dikation, die fehlende zweite Hälfte wird symmetriegerzeugt (Abbildung 1a).

Das Dikation ist aus vier 5- und zwei 6-gliedrigen CuSe_5 -Ringen aufgebaut, wodurch sich für die Cu^+ -Ionen eine verzerrt tetraedrische Koordination ergibt. Die MSe_5 -Ringe in

[*] Dipl.-Chem. J. Schaefer, Prof. Dr. I. Krossing

Institut für Anorganische und Analytische Chemie, Freiburger Materialforschungszentrum (FMF) und Freiburg Institute for Advanced Studies (FRIAS), Sektion Soft Matter Science, Universität Freiburg Albertstr. 19, 79104 Freiburg (Deutschland)

Dipl.-Chem. A. Steffani, Prof. Dr. D. A. Plattner
Institut für Organische Chemie und Biochemie
Albertstr. 21, 79104 Freiburg (Deutschland)

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag (experimentelle Daten, Kristallstruktur und Details zu deren Verfeinerung, Details zu den quantenchemischen Rechnungen, IR-Diskussion und ESI-MS-Diskussion) sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201201642> zu finden.

[*] Das Na^+ -Ion befindet sich auf einer vierzähligen Achse im Zentrum von 4 Anionen. Durch die Wechselwirkung des Kations mit je einem Fluoratom von jedem Anion ergibt sich für das Na^+ -Ion eine verzerrt tetraedrische Koordination.

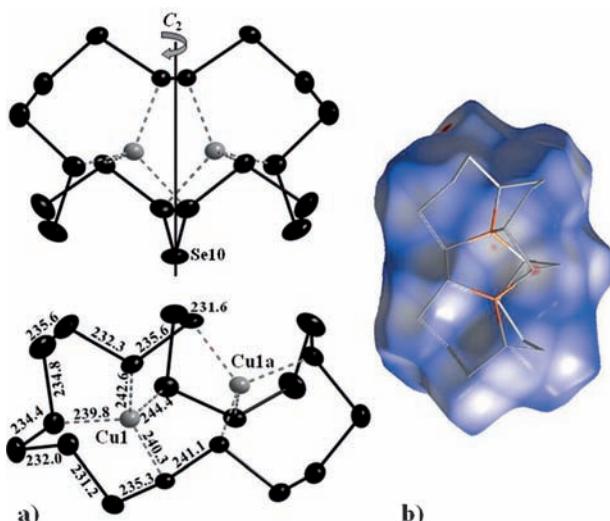


Abbildung 1. a) Molekülstruktur des isolierten $[\text{Cu}_2\text{Se}_{19}]^{2+}$ -Dikations in $[\text{Cu}_2\text{Se}_{19}][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]_2 \cdot 0.5\text{Na}[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ (2). Die Se-Se- und Cu-Se-Bindungslängen sind in pm bei einer Standardabweichung von 0.2 pm angegeben. Die thermischen Ellipsoide sind mit einer Wahrscheinlichkeit von 50% abgebildet. b) Hirshfeld-Oberfläche des $[\text{Cu}_2\text{Se}_{19}]^{2+}$ -Dikations in 2. Rote und blaue Flächen zeigen Kontakte zwischen Anion und Kation an, die kürzer bzw. länger als die Summe der Van-der-Waals-Radien sind. Die Hirshfeld-Oberfläche zeigt, dass die positiven Ladungen über das gesamte Selengerüst delokalisiert sind.

Wannenkonformation werden ebenfalls in der Struktur von $[\text{Ag}_2\text{Se}_{12}][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]_2$ beobachtet.^[3] Die Se-Se-Bindungslängen liegen zwischen 231.2(2) und 241.1(2) pm. Im Durchschnitt ergibt sich eine Bindungslänge von 235.3 pm, welche aufgrund der über das Selengerüst delokalisierten positiven Ladung etwas kürzer ist als die Bindung im grauen Selen (237.4 pm).^[11] Die Se-Se-Se-Bindungswinkel betragen zwischen 101.7° und 110.1° (gem. 104.0°). Die Cu-Se-Bindungslängen liegen im Bereich von 239.8(2) bis 244.4(2) pm und sind überraschenderweise mit denen in dreifach koordinierten Cu^1 -Seleniden mit anionischen Selen-Einheiten vergleichbar ($d(\text{Cu}-\text{Se})_{\text{gem.}} = 241$ pm in $[(\text{R}_3\text{P})_m(\text{CuSePh})_n]$ ($\text{R} = \text{Me, Et, iPr, tBu}$)).^[19] Alle mittels Kristallstrukturanalyse bestimmten Bindungslängen im Dikation sind mit einer maximalen Abweichung von 0.3 pm (Se–Se) bzw. 6 pm (Se–Cu) in guter Übereinstimmung mit den von uns auf pbe0/def2-TZVPP-Niveau berechneten Längen (Tabelle S2). Zwischen Dikation und Anionen findet man 18 schwache Se-F-Kontakte im Bereich von 314.1 bis 335.2 pm, die kürzer als die Summe der Van-der-Waals-Radien sind (337 pm).^[20] Die Abwesenheit von Cu-F-Kontakten deutet auf den Ladungstransfer zwischen den Cu^+ -Ionen und dem Se_{19} -Ring hin. In Übereinstimmung mit den nur schwachen Kontakten zeigt die Hirshfeld-Analyse^[21] in Abbildung 1b, dass die Ladung des Dikations über den gesamten Se_{19} -Ring delokalisiert ist und sich nicht ausschließlich auf den Cu-Atomen befindet.

Verbindung 1 wurde IR-spektroskopisch analysiert. Die Intensitäten der Schwingungen innerhalb des Dikations sind im Vergleich mit denen des Anions verschwindend gering. Dies zeigt sich sowohl im experimentellen als auch im berechneten Spektrum (Abbildung S6). Aus diesem Grund ist

diese Methode nur geeignet, um das intakte Anion nachzuweisen. Wiederholte Versuche, ein Raman-Spektrum von Verbindung 1 aufzunehmen waren erfolglos, da auch bei geringen Laserintensitäten und niedrigen Temperaturen (100 K) Zersetzung beobachtet wurde.

Zwei verschiedene hergestellte Lösungen wurden mittels ESI-Massenspektrometrie analysiert. Für *Lösung 1* wurden Kristalle von Verbindung 2 in 1,2-Difluorbenzol gelöst. Das Hauptsignal wurde bei m/z 1581 (monoisotop) beobachtet und ist dem $[\text{CuSe}_{19}]^+$ -Monokation zuzuordnen. Außerdem wurden weitere Kupfer-Selen-Monokationen $[\text{CuSe}_n]^+$ ($n = 12-17, 20$) in geringeren Konzentrationen beobachtet.^[*] Für *Lösung 2* wurde die gesamte Reaktion nicht in SO_2 , sondern in 1,2-F₂C₆H₄ durchgeführt und ohne vorherige Kristallisationsversuche direkt analysiert. Im Unterschied zum Spektrum von *Lösung 1* wurde kein $[\text{CuSe}_{19}]^+$, sondern kleinere CuSe_n -Ringe ($n = 7-14$) detektiert. In keinem der aufgenommenen Spektren wurde ein Anzeichen auf dikationische Kupfer-Selen-Spezies gefunden. Um Klarheit über die Energetik der möglichen Zersetzungsreaktionen von $[\text{Cu}_2\text{Se}_{19}]^{2+}$ zu erlangen, wurden die Strukturen der im ESI-MS beobachteten Spezies auf pbe0/def2-TZVPP-Niveau optimiert und die Reaktionsenergien sowohl in der Gasphase als auch in Lösung (1,2-F₂C₆H₄, COSMO-Modell mit $\epsilon_r = 13.38$)^[22] berechnet (Abbildung 2).

Alle berechneten Zersetzungsreaktionen von $[\text{Cu}_2\text{Se}_{19}]^{2+}$ sind in der Gasphase exotherm und exergon. Dagegen sind alle Reaktionen in Lösung bis auf eine endergon. Das bedeutet, wenn sich das Dikation aufgrund der hohen Gitterenergie eines AB₂-Salzes im Festkörper durch Kristallisation gebildet hat, ist der im ESI-MS beobachtete gelöste Se_{19} -Ring für einige Stunden gegen weitere Zersetzung stabil. Dass in *Lösung 1* als Hauptspezies $[\text{CuSe}_{19}]^+$ anstatt des Dikations beobachtet wird, ist auf die starke Coulomb-Abstoßung zwischen den beiden Cu^+ -Ionen zurückzuführen. Diese Abstoßung führt dazu, dass ein Kupferkation aus dem Cluster entfernt wird. Um zu beweisen, dass die Gitterenergie die treibende Kraft hinter der Bildung von $[\text{Cu}_2\text{Se}_{19}][\text{A}]_2$ ist, wurden die Reaktionsenthalpie sowie die freie Gibbs-Energie der Reaktion mithilfe eines Haber-Born-Kreisprozesses bestimmt (siehe Abbildung S4). Für $\Delta_r G^\circ$ ergibt sich ein Wert von -200 kJ mol^{-1} ($\Delta_r H^\circ = -145 \text{ kJ mol}^{-1}$), wenn man vom reaktiveren roten Selen startet ($\Delta_r H^\circ(\text{Se}_{\text{gra.}} \rightarrow \text{Se}_{\text{rot.}}) = +5 \text{ kJ mol}^{-1}$).^[22] Die gleiche Reaktion ausgehend von grauem Selen sollte ebenfalls stattfinden ($\Delta_r G^\circ / \Delta_r H^\circ = +3/ +58 \text{ kJ mol}^{-1}$). Da wir in unseren Experimenten aber nie die für die Reaktion typische intensiv gefärbte Lösung und den dunkelbraunen kristallinen Feststoff beobachten konnten, gehen wir davon aus, dass die Reaktion ausgehend von grauem Selen kinetisch gehemmt ist.

Die Rechnungen sagen voraus, dass die Bildung von $[\text{Cu}_2\text{Se}_{19}][\text{A}]_2$ ausgehend von $[\text{Cu}(\text{dfb})_2]^+$ und rotem Selen

[*] Neben den $[\text{CuSe}_n]^+$ -Kationen wurden auch Silber-Selen-Monokationen, sowie Lithium- und Natrium-Siloxan-Komplexe (welche aus dem eingesetzten Silikonfett stammen) in beiden Lösungen als Verunreinigungen detektiert (eine genaue Zuordnung aller Signale und eine detaillierte Diskussion befindet sich in den Hintergrundinformationen).

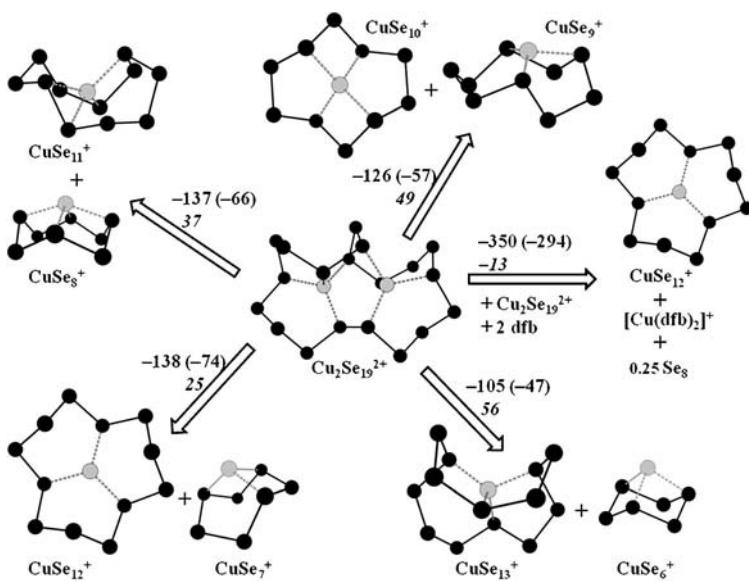


Abbildung 2. Überblick der im ESI-MS beobachteten $[CuSe_n]^{+}$ -Kationen. Die Strukturen und Energien der Spezies, die bei der Zersetzung des $[Cu_2Se_{19}]^{2+}$ -Clusters entstehen, wurden auf pbe0/def2-TZVPP-Niveau berechnet. Das $[Cu_2Se_{19}]^{2+}$ -Dikation selbst wurde nicht im ESI-MS beobachtet, genauso wenig wie $[CuSe_6]^{+}$. Über den Reaktionspfeilen sind die berechneten Werte von $\Delta_r G^\circ$ und $\Delta_r H^\circ$ (in Klammern) in der Gasphase angegeben. Der kursiv gedruckte Wert bezeichnet $\Delta_{\text{solv}} G^\circ$ der Reaktion in einer Lösung von 1,2-Difluorbenzol. Alle Energien sind in kJ mol^{-1} angegeben.

exergon ist ($\Delta_r G^\circ = -70 \text{ kJ mol}^{-1}$). In *Lösung 2* wurden jedoch ausschließlich kleinere Selenringe in $[CuSe_n]^{+}$ -Kationen, aber kein $[CuSe_{19}]^{+}$ detektiert.^[*] Daraus lässt sich folgern, dass $[Cu_2Se_{19}]^{2+}$ ohne vorherige Kristallisation wie in *Lösung 1* in 1,2-Difluorbenzol nicht gebildet wird. In Übereinstimmung damit findet ein wahrscheinlich langsamer, exergon Zer-

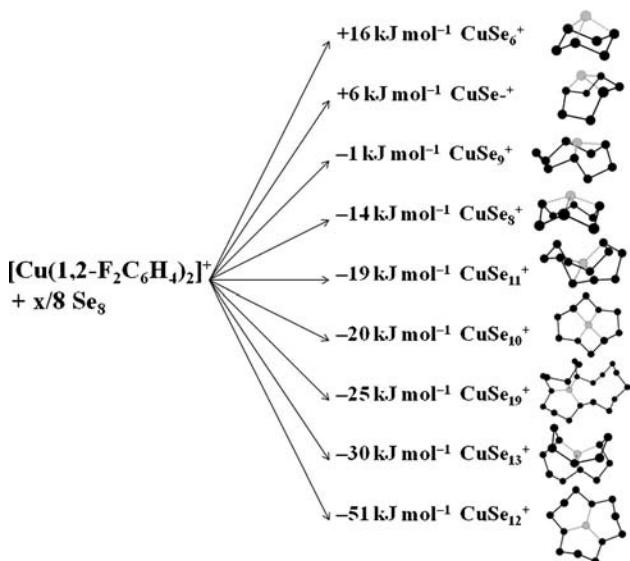
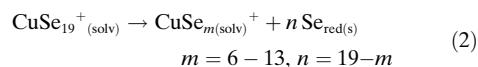


Abbildung 3. Auf pbe0/def2-TZVPP-Niveau berechnete freie Gibbs-Energien $\Delta_{\text{r}} G^\circ_{\text{solv}}$ für die Bildung von $[CuSe_n]^{+}$ aus $[Cu(1,2-F_2C_6H_4)_2]^{+}$ und $n/8 Se_8$ in 1,2-F₂C₆H₄.

fallsprozess des gelösten Dikations zugunsten kleinerer Monokationen statt (z.B. $2 [Cu_2Se_{19}]^{2+} \rightarrow 3 [CuSe_{12}]^{+} + [Cu(df_2)_2]^{+} + 0.25 Se_8$; $\Delta_{\text{solv}} G^\circ = -13 \text{ kJ mol}^{-1}$ (Abbildung 2)). Die auf pbe0/def2-TZVPP-Niveau berechnete freie Gibbs-Energie für die direkte Bildung von solvatisierten $[CuSe_n]^{+}$ -Kationen ($n = 6-13$) aus $n/8 Se_8$ und $[Cu(df_2)_2]^{+}$ ist für fast alle Reaktionen negativ ($\Delta_{\text{solv}} G^\circ = -1$ bis -51 kJ mol^{-1}); einzige die direkte Bildung von $[CuSe_6]^{+}$ und $[CuSe_7]^{+}$ ist endergon ($\Delta_{\text{solv}} G^\circ = +16$ und $+6 \text{ kJ mol}^{-1}$, Abbildung 3).

Ein anderer Weg, um die Existenz der kleineren Spezies zu erklären, geht von dem im ESI-MS beobachteten gelösten $[CuSe_{19}]^{+}$ aus, welches vermutlich aufgrund der Coulomb-Explosion des frisch gelösten $[Cu_2Se_{19}]^{2+}$ -Dikations entsteht. Als nächster Schritt könnte eine Dismutierung von $[CuSe_{19}]^{+}$ zu kleineren löslichen Kupfer-Selen-Monokationen und festem Se_{rot} gemäß Gleichung 2 folgen.



Alle Dismutierungen sind exergon ($\Delta_r G^\circ = -52$ bis -81 kJ mol^{-1} , vgl. Tabelle in Abbildung S5). In Übereinstimmung mit Gleichung (2) konnte experimentell beobachtet werden, dass nach Filtration einer frisch hergestellten Lösung von **1** in 1,2-Difluorbenzol aus der zuerst klaren Lösung nach einigen Stunden wieder amorphes rotes Selen ausfiel.

Der Schlüssel zur Synthese von $[Cu_2Se_{19}][A]_2$, welches den ersten E₁₉-Ring eines jeden Elements E enthält, ist frisch hergestelltes rotes Selen und das Cu^I-Startmaterial^[7] $[Cu(df_2)_2][A]$. Sowohl das Dikation als auch der zugrundeliegende Se₁₉-Homocyclus ist C₂-symmetrisch und aus fünf- und sechsgliedrigen Ringen in Briefumschlag-/Wannen-Konformation aufgebaut. Dieser einfach und mit thermodynamischer Kontrolle herstellbare Se₁₉-Ring gilt als Indiz für eine neue Selenmodifikation und erinnert an die verwandten geradzahligen S₁₈- und S₂₀-Cyclen. Interessanterweise ist es außerdem der größte strukturell charakterisierte ungeradzahlige Chalkogenring, der bisher beobachtet wurde.

Eingegangen am 29. Februar 2012
Online veröffentlicht am 3. Mai 2012

^[*] In *Lösung 2* wurden mehr Na⁺-Ionen detektiert, was darauf zurückzuführen ist, dass die gesamte Reaktion im Glaskolben 48 h mit Ultraschall behandelt wurde (vgl. Kristallstruktur von 2, Abbildung S1).

Stichwörter: ESI-Massenspektrometrie · Kupfer · Ringsysteme · Schwach koordinierende Anionen · Selen

-
- [1] R. Steudel, *Chemie der Nichtmetalle*, Bd. 2, W. de Gruyter, Berlin, **1998**.
- [2] I. Krossing, *Handbook of Chalcogen Chemistry* (Hrsg.: F. Devillanova), The Royal Society of Chemistry, Cambridge, **2006**.
- [3] T. Köchner, N. Trapp, T. A. Engesser, A. J. Lehner, C. Röhr, S. Riedel, C. Knapp, H. Scherer, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11449; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11253.
- [4] D. Aris, J. Beck, A. Decken, I. Dionne, J. Schmedt auf der Günne, W. Hoffbauer, T. Köchner, I. Krossing, J. Passmore, E. Rivard, F. Steden, X. Wang, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 5865.
- [5] D. Aris, J. Beck, A. Decken, I. Dionne, I. Krossing, J. Passmore, E. Rivard, F. Steden, X. P. Wang, *Phosphorus Sulfur Silicon Relat. Elem.* **2004**, *179*, 859.
- [6] H. W. Roesky, M. Thomas, J. Schimkowiak, P. G. Jones, W. Pirkert, G. M. Sheldrick, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1982**, 895.
- [7] G. Santiso-Quiñones, A. Higelin, J. Schaefer, R. Brückner, C. Knapp, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6663.
- [8] H.-J. Deiseroth, C. Reiner, M. Schlosser, X. Wang, H. Ajaz, L. Kienle, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 8418.
- [9] A. Bacchi, W. Baratta, F. Calderazzo, F. Marchetti, G. Pelizzi, *Inorg. Chem.* **2002**, *41*, 3894.
- [10] M. Wachhold, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 4189.
- [11] P. Y. Demchenko, R. E. Gladyshevskii, S. V. Volkov, O. G. Yanko, L. B. Kharkova, Z. A. Fokina, A. A. Fokin, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 4520.
- [12] A. Günther, A. Isaeva, A. I. Baranov, M. Ruck, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6382.
- [13] I. Krossing, I. Raabe, *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2116; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2066.
- [14] I. Krossing, A. Reisinger, *Coord. Chem. Rev.* **2006**, *250*, 2721.
- [15] J. M. Slattery, A. Higelin, T. Bayer, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3297; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 3228.
- [16] T. Köchner, S. Riedel, A. J. Lehner, H. Scherer, I. Raabe, T. A. Engesser, F. W. Scholz, U. Gellrich, P. Eiden, R. A. P. Schmidt, D. A. Plattner, I. Krossing, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8316; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 8139.
- [17] A. Reisinger, N. Trapp, C. Knapp, D. Himmel, F. Breher, H. Rüegger, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9505.
- [18] A. J. Lehner, N. Trapp, H. Scherer, I. Krossing, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 1448.
- [19] O. Kluge, K. Grummt, R. Biedermann, H. Krautscheid, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 4742.
- [20] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, *68*, 441.
- [21] S. K. Wolff, D. J. Grimwood, J. J. McKinnon, M. J. Turner, J. D., M. A. Spackman, *CrystalExplorer* (Version 2.1) 2.1 ed., University of Western Australia, **2010**.
- [22] D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 87. Aufl., CRC, Boca Raton, **2006**.