

Strukturbestimmung des Undecabromids $[\text{Br}_{11}]^{-**}$

Heike Haller, Jan Schröder und Sebastian Riedel*

Professor Werner Uhl zum 60. Geburtstag gewidmet

Unter den Polyhalogeniden sind die Iodverbindungen lange bekannt und umfangreich erforscht. Schon 1870 entdeckte Jørgensen,^[1] dass beim Mischen von Kaliumiodid und Iod in einer weinhaltigen Lösung Triiodid gebildet wird. Bis heute ist eine Vielzahl von verschiedenen Mono-, Di-, Tri- und Tetraanionen bekannt.^[2] Bei den Polyiodid-Monoanionen wurden unseres Wissens bisher nur Verbindungen bis $[\text{X}_9]^{-}$ strukturell charakterisiert. Mithilfe von Massenspektrometrie gelang Groessel et al. 2011 die erste Bestimmung von höheren Polyiodiden: $[\text{I}_{11}]^{-}$, $[\text{I}_{13}]^{-}$ und $[\text{I}_{15}]^{-}$.^[3] Sie mischten $[\text{PMIM}]\text{I}$ ($\text{PMIM} = 1\text{-Propyl-3-methylimidazolium}$) mit einer stöchiometrischen Menge an Iod, verdünnten es in Acetonitril und untersuchten diese Mischung mit ESI-MS. Um die beobachteten Fragmentierungswege genauer zu bestimmen, wurden mögliche Strukturen von $[\text{I}_{2n+1}]^{-}$ ($n = 1-7$) auf DFT-Niveau berechnet. Die beobachteten Verbindungen in diesem Gasphasenexperiment zeigen bis heute das höchste Element/Ladung-Verhältnis aller bisher untersuchten Polyhalogenide auf.

Für das nächstleichtere und reaktivere homologe Halogen Brom sind deutlich weniger Beispiele bekannt. Lineares $[\text{Br}_4]^{2-}$,^[4] Z-förmiges $[\text{Br}_8]^{2-}$,^[5] ringförmiges $[\text{Br}_{10}]^{2-}$,^[6] und das erst kürzlich beschriebene $[\text{Br}_{20}]^{2-}$,^[7,8] sind Beispiele von bekannten Polybromid-Dianionen.^[9] Im Bereich der Polybromid-Monoanionen ist nur das $[\text{Br}_3]^{-}$ schon seit langem bekannt. Chattaway^[10] diskutierte schon 1923 die Existenz höherer Polybromid-Monoanionen, aber bis 2010 gab es weder einen schwingungsspektroskopischen noch einen strukturellen Beweis für Monoanionen wie $[\text{Br}_5]^{-}$, $[\text{Br}_7]^{-}$ und $[\text{Br}_9]^{-}$.^[11] 2011 erbrachte unsere Gruppe den ersten strukturellen Beweis für ein höheres Polybromid-Monoanion in $[\text{NPr}_4][\text{Br}_9]$.^[12] Kurze Zeit später charakterisierte die Gruppe um Feldmann das $[\text{P}(\text{Ph})_3\text{Br}][\text{Br}_7]$, welches in ionischen Flüssigkeiten hergestellt wurde.^[8] Erst kürzlich berichteten Himmel et al. über die Strukturaufklärung von $[\text{Br}_5]^{-}$.^[13] Somit wurde in den letzten drei Jahren die gesamte Reihe der Polybromid-Monoanionen von $[\text{Br}_3]^{-}$ bis $[\text{Br}_9]^{-}$ strukturell charakterisiert.

Über die Charakterisierung der Polybromidanionen hinaus wurden in den letzten Jahren ebenfalls neue Polychloride und -fluoride mithilfe von Schwingungsspektroskopie untersucht.

Unter den Polychlorid-Monoanionen sind $[\text{Cl}_3]^{-}$,^[14] $[\text{Cl}_3 \cdots \text{Cl}_2]^{-}$,^[15] $[\text{Cl}_5]^{-}$,^[16] und $[\text{Cl}_9]^{-}$ bekannt,^[16] wobei das zuletzt genannte Ion nur bei tiefen Temperaturen stabilisiert werden konnte. Das gilt auch für das einzige bekannte Polyfluoridanion, $[\text{F}_3]^{-}$, das mithilfe von Matrixisolationsspektroskopie in Argon- und Neonmatrizen bei 4 K charakterisiert werden konnte.^[17]

Hier berichten wir über die Synthese und Charakterisierung eines neuen Polyhalogen-Monoanions, des Undecabromids $[\text{Br}_{11}]^{-}$, welches die Reihe der Polyhalogen-Monoanionen um einen weiteren Vertreter ergänzt. Dieses erst kürzlich durch quantenchemische Rechnungen auf dem SCS-MP2/def2-TZVPP Niveau vorhergesagte Anion weist eine thermochemische Stabilität gegenüber der Eliminierung von fünf Br_2 -Molekülen von $297.0 \text{ kJ mol}^{-1}$ auf.^[12] Die Reaktion von Bis(triphenylphosphan)iminiumbromid (PPNBr) mit einem Überschuss an Brom führte zu dem hier vorgestellten Produkt, $[\text{PPN}][\text{Br}_{11} \cdot \text{Br}_2]$. Diese Verbindung weist das höchste bisher bekannte Element/Ladung-Verhältnis einer strukturell charakterisierten Polyhalogenidverbindung auf.

Eine Röntgen-Einkristallstrukturanalyse zeigt, dass das Salz $[\text{PPN}][\text{Br}_{11} \cdot \text{Br}_2]$ in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ kristallisiert. Ähnlich zu anderen Polyhalogeniden ist $[\text{Br}_{11} \cdot \text{Br}_2]^{-}$ aufgebaut aus den beiden Bausteinen Br^{-} und Br_2 . Ein zentrales Br^{-} koordiniert fünf Br_2 -Moleküle, dabei wird die Ladung des zentralen Br^{-} in die antibindenden LUMOs der „end-on“-koordinierten Br_2 -Moleküle doniert, wodurch die Br-Br-Bindungen geschwächt und im Vergleich zu molekularem Br_2 ^[18] um durchschnittlich 5.9 pm verlängert werden (Abbildung 1).

Die $[\text{Br}_{11}]^{-}$ -Einheiten sind zu Ketten verknüpft, in die ein sechstes Brommolekül eingelagert ist. Die zur Kette verknüpfenden Br-Br-Kontakte sind deutlich länger als die Kontakte in den $[\text{Br}_{11}]^{-}$ -Einheiten. Gleichwohl sind die Abstände kleiner als der doppelte Van-der-Waals-Radius von 370 pm. Die Kontakte zwischen den $[\text{Br}_{11}]^{-}$ -Einheiten und dem eingelagerten Brommolekül sind ebenfalls kürzer als 370 pm, wobei das eingelagerte Br_2 -Molekül jedoch nicht an ein Br^{-} -Anion gebunden und der Br-Br-Abstand mit 0.31 pm praktisch kaum verlängert ist (Tabelle 1 und Abbildung 2). Dieses Br_2 -Molekül wird deshalb formal nicht dem Polyhalogenid-Monoanion zugerechnet.

Entsprechend der von Addison et al.^[19] beschriebenen Methode zur Bestimmung des Koordinationspolyeders (trigonale Bipyramide oder quadratische Pyramide) konnte die hier vorliegende Struktur als fast quadratisch pyramidal ein-

[*] Dipl.-Chem. H. Haller, B. Sc. J. Schröder, Dr. S. Riedel
Institut für Anorganische und Analytische Chemie
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg
Albertstraße 21, Freiburg (Deutschland)
E-Mail: sebastian.riedel@psichem.de
Homepage: <http://www.psichem.de>

[**] Diese Arbeit wurde unterstützt vom Fonds der Chemischen Industrie (FCI). Wir danken Prof. Ingo Krossing und Prof. Harald Hilbrecht für ihre großzügige und andauernde Unterstützung.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201209928> zu finden.

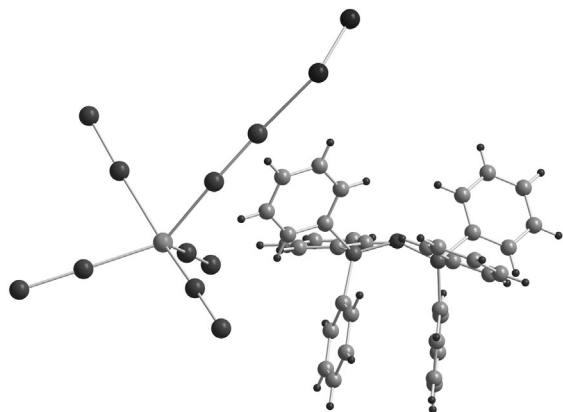


Abbildung 1. Molekülstruktur von [PPN][Br₁₁·Br₂] im Festkörper. Fünf Brommoleküle sind an ein zentrales Br[−] koordiniert und bilden so das Polybromid-Monoanion [Br₁₁][−].

Tabelle 1: Gemessene und berechnete Atomabstände [pm] in [Br₁₁·Br₂][−].^[a]

Abstand	Exp.	SCS-MP2 ^[b]	BP86	PBE0 ^[b]	BHLYP ^[b]
Br1-Br2	294.55(3)	296.2/301.4	292.0	293.1/295.0	303.6/304.7
Br2-Br3	233.31(3)	234.0/238.6	241.7	234.5/236.4	233.6/235.7
Br1-Br4	308.09(3)	299.1/305.1	298.2	298.2/299.8	307.4/309.0
Br4-Br5	232.02(3)	233.3/237.7	239.8	233.2/235.1	232.8/234.8
Br1-Br6	290.71(3)				
Br6-Br7	233.52(3)				
Br1-Br8	303.97(3)				
Br8-Br9	232.76(3)				
Br1-Br10	295.27(3)				
Br10-Br11	233.02(3)				
Br11-Br12	328.84(3)				
Br12-Br13	227.31(5) ^[c]				
Br3-Br12	366.86(4)				
Br5-Br7	334.88(3)				

[a] Siehe Abbildung 2 für die Atomnummerierung. [b] Quadratisch pyramidale Strukturen berechnet auf DFT-D3 und Ab-initio-Niveau unter Verwendung von def2-TZVPP- und def-SV(P)-Basissätzen. [c] Br13 ist fehlgeordnet, nur die Werte der Hauptorientierung werden diskutiert.

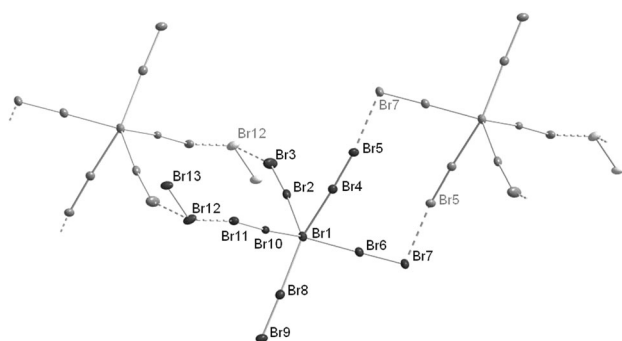


Abbildung 2. Kettenähnliche Struktur von [PPN][Br₁₁·Br₂] im Festkörper: Die [Br₁₁][−]-Einheiten sind durch eingelagerte Br₂-Moleküle verknüpft. Thermische Ellipsoide sind bei 50% abgeschnitten, Kationen sind nicht gezeigt.

gestuft werden (Abbildung 1). Für den geometrischen Parameter $\tau = (\beta - \alpha)/60^\circ$ (β und α sind dabei die größten Winkel in der Koordinationssphäre) wird in der vorliegenden Kristallstruktur ein Wert von 0.18 bestimmt, der eher einer quadratisch pyramidalen Anordnung (C_{4v} : $\tau = 0$; vgl. trigonal

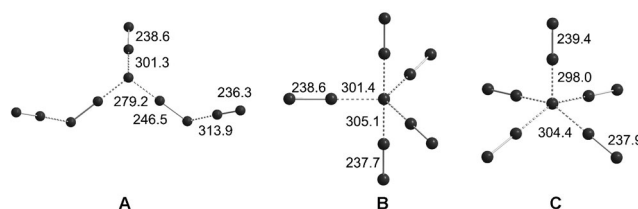


Abbildung 3. Auf SCS-MP2/def2-SV(P)-Niveau berechnete [Br₁₁][−]-Strukturen. A: C_s -Symmetrie, B: D_{3h} -Symmetrie und C: C_{4v} -Symmetrie.

pyramidale Umgebung (D_{3h} : $\tau = 1$). Weitere Strukturparameter (z. B. Bindungswinkel) sind in den Hintergrundinformationen hinterlegt.

Auf der Grundlage früherer Rechnungen für Polyiodide in der Gasphase vergleichen wir die beobachtete Kristallstruktur von [Br₁₁][−] mit der berechneten von [I₁₁][−]. Rechnungen auf B3LYP-Niveau zeigen dabei, dass das Undecaoidid C_s -symmetrisch aufgebaut ist (Abbildung 3, A). Dies bildet einen Widerspruch zu der von uns erhaltenen Kristallstruktur, die eine fast quadratisch pyramidale Koordination der Br₂-Moleküle um das zentrale Br[−] aufweist und wird ebenfalls durch quantenchemische Rechnungen von Pichierri unterstützt.^[20] Optimierte man die wahrscheinlichsten Strukturen in C_s -, D_{3h} - oder C_{4v} -Symmetrie mithilfe von DFT-Funktionalen wie B3LYP, so beobachtet man, dass die schon gefundene Struktur von [I₁₁][−] in C_s -Symmetrie sowohl für die Iod- als auch für die Brom-Undecahalogenide das Minimum mit der niedrigsten Energie darstellt (Abbildung 3).

Bei der Verwendung einer Ab-initio-Methode wie SCS-MP2, die sich in früheren Untersuchungen solcher Polyhalogenide, unter anderem auch von [Br₁₁][−], als geeignet erwiesen hat, beobachteten wir hingegen, dass die D_{3h} - und C_{4v} -symmetrischen Strukturen energetisch bevorzugt werden (siehe die Hintergrundinformationen zu Lit. [12]). Diese Diskrepanz ist wahrscheinlich auf zwei Gründe zurückzuführen, einerseits auf die bei DFT-Rechnungen fehlende Berücksichtigung der Dispersionswechselwirkung sowie dem Beitrag des direkten Hartree-Fock(HF)-Austausches bei DFT-Rechnungen (Abbildung 4). Darüber hinaus ist in Abbildung 4 zu erkennen, dass eine energetische Unterscheidung zwischen der trigonal bipyramidalen und der quadratisch pyramidalen Struktur nur sehr schwer möglich ist, was in Übereinstimmung mit anderen fünffach koordinierten Komplexen ist. Dieser intermolekulare Austausch zwischen den beiden Isomeren durch eine Berry-Pseudorotation ist im Festkörper jedoch nicht möglich. Da Kristallpackungseffekte das vorliegende [Br₁₁][−]-Anion in eine fast quadratisch pyramidale Struktur zwingen. Dies ist in Übereinstimmung mit einer

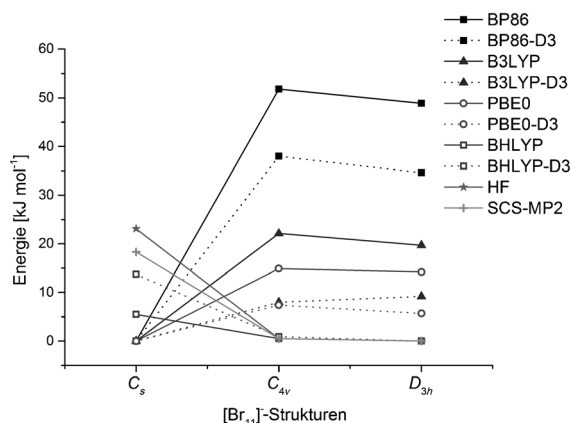


Abbildung 4. Energiediagramm der mit DFT und auf dem Ab-initio-Niveau berechneten Minimumstrukturen von $[\text{Br}_{11}]^-$ in C_s , C_{4v} - und D_{3h} -Symmetrie.

systematischen Untersuchung des Einflusses der Kationen-größe auf die Kristallstruktur des Polybromidanions, welche erst kürzlich von uns publiziert wurde.^[11]

Wie wir schon in früheren Publikationen gezeigt haben, ist die Raman-Spektroskopie die Methode der Wahl zur Untersuchung solcher Polyhalogenide.^[12,16,22] Unser experimentelles Raman-Spektrum zeigt vier Banden bei Wellenzahlen größer 200 cm^{-1} , von denen drei gut mit den Ergebnissen unserer quantenchemischen Rechnungen auf SCS-MP2 Niveau übereinstimmen (siehe Tabelle 2 und Abbildung 6). Die fünfte Bande ν_1 findet man in unserem berechneten

Tabelle 2: Gemessene und berechnete Raman-Frequenzen $[\text{cm}^{-1}]$ für $[\text{Br}_{11}]\text{Br}_2$ und molekulares Br_2 .

Schwingung	Exp.	SCS-MP2/ def2-TZVPP Struktur C	SCS-MP2/ def-SV(P) Struktur B
$\nu(\text{Br}_{2g})$	325 ^[21]	334	310
$\nu(\text{Br}_{2f})$	308		
$\nu_1(\text{Br}_2)$	297		
ν_2	286	295	277
ν_3	269	278	259
ν_4	264	271	255
ν_5		95	108

Spektrum nicht vor, da diese der entsprechenden Streck-schwingung des eingelagerten Brommoleküls ($\text{Br}_{12}\text{Br}_{13}$) zugeordnet werden kann, das in unserer quantenchemischen Beschreibung nicht berücksichtigt wurde. Die Bande bei 297 cm^{-1} ist in guter Übereinstimmung mit der experimentell beobachteten Bande für festes Brom (308 cm^{-1} ; Tabelle 2). Die beobachteten Banden ν_{2-4} im Bereich $286\text{--}264\text{ cm}^{-1}$ entsprechen den Schwingungsmoden der koordinierten Br_2 -Einheiten. Die Schwingungen ν_3 und ν_4 liegen sehr nah beieinander, sodass man im experimentellen Spektrum ν_4 nur als eine Schulter von ν_3 erkennen kann. Die Deformations-schwingung von $\text{Br}\cdots\text{Br}_2$ ist im Spektrum als ν_5 vorzufinden (Abbildung 5). Diese Moden, von denen ν_5 die bei weitem stärkste ist, sind laut Rechnungen fast 170 cm^{-1} unterhalb der

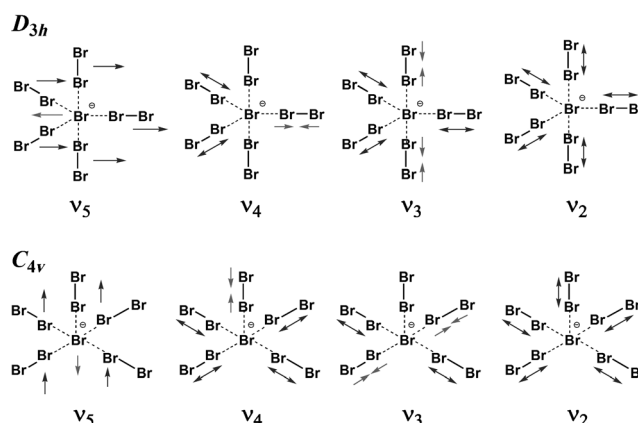


Abbildung 5. Die intensivsten Raman-Schwingungen des $[\text{Br}_{11}]^-$ -Anions in D_{3h} - und C_{4v} -Symmetrie.

Br_2 -Streckschwingungen zu finden. ν_5 ist im experimentellen Spektrum überlagert von Longitudinal- und Transversal-schwingungen, die in Festkörpern gewöhnlich unterhalb von 150 cm^{-1} vorzufinden sind. Das berechnete Raman-Spektrum zeigt somit eine gute Übereinstimmung im Bereich $300\text{--}200\text{ cm}^{-1}$ mit dem experimentellen Spektrum und stützt somit unsere experimentellen Beobachtungen (Abbildung 6).

Zusammenfassend haben wir hier über den ersten strukturellen Beweis eines Undecabromids $[\text{Br}_{11}]^-$, das durch das Bis(triphenylphosphan)iminium-Kation stabilisiert wird, berichtet. Das Anion zeigt in der Kristallstruktur eine nahezu quadratisch pyramidale Struktur auf. Dieses Ergebnis wird durch quantenchemische Rechnungen auf SCS-MP2-Niveau gestützt. Es zeigte sich, dass die trigonal pyramidale und die quadratisch pyramidale Struktur energetisch sehr nahe beieinander liegen, was auf eine sehr flache Energiehyperfläche schließen lässt. Des Weiteren haben wir gezeigt, dass die Beschreibung von Polyhalogeniden mithilfe von Dichte-funktionaltheorie problematisch sein kann. Dies liegt wahrscheinlich an der fehlenden Berücksichtigung von Dispersi-

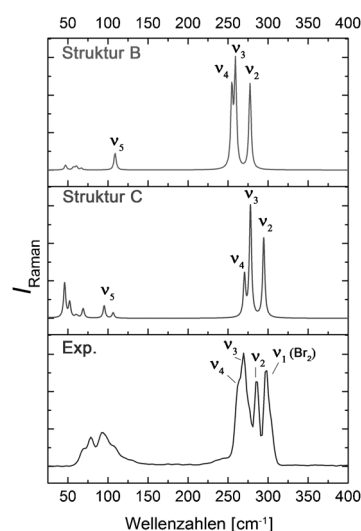


Abbildung 6. Experimentelle und mit SCS-MP2 berechnete Raman-Spektren von $[\text{PPN}][\text{Br}_{11}\text{Br}_2]$ bzw. $[\text{Br}_{11}]^-$.

onswechselwirkungen und einem mangelndem direktem HF-Austausch in manchen DFT-Funktionalen.

Dieses neue Anion hat das höchste bisher bekannte Element/Ladung-Verhältnis unter den bekannten Polyhalogenidverbindungen und ist deshalb ein ideales Referenzmolekül zur Untersuchung von schwachen Wechselwirkungen.

Experimentelles

[PPN]Br wurde synthetisiert wie in früheren Publikationen beschrieben.^[23,24] Die Synthese von $[\text{PPN}]^+[\text{Br}_{11}\text{Br}_2]^-$ wurde in elementarem Brom durchgeführt. Zu [PPN]Br wurde im Verhältnis 1:6 Brom (Merck) zugegeben oder aufkondensiert, dabei bildete sich eine rotbraune flüssige Reaktionsmischung. Nach einigen Tagen bei Raumtemperatur wurden rotbraune Kristalle erhalten, die bei Raumtemperatur nur im Reaktionsgemisch stabil sind.

Die FT-Raman-Spektren wurden mit einem Bruker-Vertex-70-Spektrometer, ausgestattet mit einem RAM-II-Modul und einem Flüssigstickstoff-gekühlten Ge-Detektor (Rückstreuungsmodus), in abgeschmolzenen Glaskapillaren bei Raumtemperatur aufgenommen (1064 nm, 10 mW Leistung, Auflösung 4 cm⁻¹).

Kristalldaten für $[\text{PPN}]^+[\text{Br}_{11}\text{Br}_2]^-$: $\text{C}_{36}\text{H}_{30}\text{Br}_{13}\text{N}_1\text{P}_2$, $M_w = 1577.38$, triklin, Raumgruppe $P1$, $a = 12.5230(2)$, $b = 12.6557(2)$, $c = 16.1176(3)$ Å, $\alpha = 104.5740(10)$, $\beta = 106.0260(10)$, $\gamma = 96.4340(10)^\circ$, $V = 2330.48(7)$ Å³, $Z = 2$, $\rho_{\text{ber.}} = 2.248$ Mg m⁻³, $F(000) = 1476$, $\lambda = 0.71073$ Å, $T = 100(2)$ K, Absorptionskoeffizient = 11.266 mm⁻¹, Absorptionskorrektur: multi-scan, $T_{\text{min}} = 0.5003$, $T_{\text{max}} = 0.7469$. Die Strukturdaten wurden auf einem Bruker SMART APEX2 CCD Flächendetektor-Diffraktometer mit $\text{MoK}\alpha$ -Strahlung aufgenommen. Ein Einkristall wurde direkt aus dem Reaktionsgemisch entnommen, bei 0°C mit Perfluoretheröl bedeckt und auf einem 0.1 mm Micro-mount aufgesetzt. Die Struktur wurde mit direkten Methoden in SHELXTL^[25] und OLEX2^[26] gelöst und nach kleinsten Quadraten verfeinert mit gewichteten F^2 -Werten aller Reflexe. Die endgültigen Verfeinerungen konvergierten bei GooF = 1.024, $R1 = 0.0312$ und $wR2 = 0.0621$ für Reflexe ($I > 2\sigma(I)$), $R1 = 0.0506$ und $wR2 = 0.0667$ für alle Reflexe. Die Wasserstoffatome wurden während der Verfeinerung in berechnete Positionen eingefügt. Die Grafiken wurden mithilfe von Diamond erstellt.^[27] CCDC-906333 ($[\text{PPN}]^+[\text{Br}_{11}\text{Br}_2]^-$) 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.

Die quantenchemischen Rechnungen wurden auf verschiedenen Niveaus der Dichtefunktionaltheorie (DFT) und auf Ab-initio-Niveau (HF, SCS-MP2) durchgeführt. Das gradientenkorrigierte BP86^[28–32]-Funktional, die Hybridfunktionale B3LYP^[28–31,33,34] PBE0^[28,29,35–37] und B3LYP^[28,29,31,33,38] mit 25 % bzw. 50 % HF-Austauschmischung wurden verwendet. Für Brom und Iod wurden die folgenden Basissätze verwendet: def-SV(P) bzw. def2-TZVPP. Alle Rechnungen wurden mit dem Programm Turbomole V6.3^[39] und den darin implementierten analytischen Gradientenmethoden durchgeführt. Die Strukturen wurden vollständig auf DFT-, HF- und SCS-MP2^[40]-Niveau optimiert. Die in Turbomole implementierte Grimme-Dispersionskorrektur D3 wurde verwendet.^[41] Minima auf der Potentialenergiefläche wurden mithilfe von harmonischen Schwingungsanalysen berechnet. Wir zeigen relative Energiewerte ohne Nullpunktschwingungskorrektur, da diese die Thermochemie nicht signifikant verändert.

Eingegangen am 12. Dezember 2012,
veränderte Fassung am 28. Januar 2013
Online veröffentlicht am 25. März 2013

Stichwörter: Brom · Halogene · Polyhalogenanionen · Quantenchemische Rechnungen · Raman-Spektroskopie

- [1] S. M. Jørgensen, *J. Prakt. Chem.* **1870**, 2, 347.
- [2] P. H. Svensson, L. Kloo, *Chem. Rev.* **2003**, 103, 1649.
- [3] M. Groessl, Z. Fei, P. J. Dyson, S. A. Katsyuba, K. L. Vikse, J. S. McIndoe, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 9728.
- [4] K. O. Strømme, *Acta Chem. Scand.* **1959**, 13, 2089.
- [5] K. N. Robertson, P. K. Bakshi, T. S. Cameron, O. Knop, *Z. Anorg. Chem.* **1997**, 623, 104.
- [6] C. W. Cunningham, G. R. Burns, V. McKee, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 167, 135.
- [7] M. Wolff, J. Meyer, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 5073; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 4970.
- [8] M. Wolff, A. Okrut, C. Feldmann, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 11683.
- [9] H. Haller, S. Riedel, *Nachr. Chem.* **2012**, 60, 865.
- [10] F. D. Chattaway, G. Hoyle, *J. Chem. Soc.* **1923**, 123, 654.
- [11] X. Y. Chen, M. A. Rickard, J. W. Hull, C. Zheng, A. Leugers, P. Simoncic, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 8684.
- [12] H. Haller, M. Ellwanger, A. Higelin, S. Riedel, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 11732; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 11528.
- [13] V. Vitske, H. Herrmann, M. Enders, E. Kaifer, H.-J. Himmel, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 14108.
- [14] T. Chivers, J. F. Richardson, N. R. M. Smith, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 2453.
- [15] J. Taraba, Z. Zak, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3591.
- [16] R. Brückner, H. Haller, M. Ellwanger, S. Riedel, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 5741.
- [17] S. Riedel, T. Köchner, X. F. Wang, L. Andrews, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 7156.
- [18] B. Vonnegut, B. E. Warren, *J. Am. Chem. Soc.* **1936**, 58, 2459.
- [19] A. W. Addison, T. N. Rao, J. Reedijk, J. van Rijn, G. C. Verschoor, *J. Chem. Soc.* **1984**, 1349.
- [20] F. Pichierri, *Chem. Phys. Lett.* **2011**, 515, 116.
- [21] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, Band 4, Van Nostrand, New York, **1979**.
- [22] H. Haller, M. Ellwanger, A. Higelin, S. Riedel, *Z. Anorg. Chem.* **2012**, 638, 553.
- [23] A. Martinsen, J. Songstad, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1977**, 31, 645.
- [24] C. Knapp, R. Uzun, *Acta Crystallogr. Sect. E* **2010**, 66, o3186.
- [25] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, 64, 112.
- [26] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 339.
- [27] K. Brandenburg, *Diamond*, 3.1 ed., Crystal Impact GbR, Bonn, **2009**.
- [28] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1929**, 123, 714.
- [29] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, 81, 385.
- [30] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200.
- [31] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- [32] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822.
- [33] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, 37, 785.
- [34] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 5648.
- [35] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev.* **1992**, 45, 13244.
- [36] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
- [37] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 9982.
- [38] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, 98, 1372.
- [39] *Turbomole*, 6.3 ed., a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, **2011**; erhältlich unter <http://www.turbomole.com>.
- [40] S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 9095.
- [41] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104.