

Darstellung, strukturelle und spektroskopische Charakterisierung eines Pentaiodids [Rb(12-Krone-4)₂]₂I₅

Preparation, Structural and Spectroscopic Characterization of a Pentaiodide [Rb(12-Crown-4)₂]₂I₅

Zehra Edis^{a,b} und Samir Haj Bloukh^c

^a Institut für Anorganische Chemie, Universität zu Köln, Greinstrasse 6, D-50939, Köln, Germany

^b Present addresses: Faculty of Pharmacy and Health Sciences, Ajman University of Science and Technology, P. O. Box 346, Ajman, UAE, and Department of Chemistry, University of Sharjah, P. O. Box 27272, Sharjah, UAE

^c Faculty of Pharmacy and Health Sciences, Ajman University of Science and Technology, P.O. Box 346, Ajman, UAE

Reprint requests to Dr. Zehra Edis. Fax: +971-6-7055221. E-mail: z.edis@ajman.ac.ae

Z. Naturforsch. **2013**, *68b*, 1340–1346 / DOI: 10.5560/ZNB.2013-3180

Received July 2, 2013

In Memoriam Professor Karl-Friedrich Tebbe

Dark-green crystals of [Rb(12-crown-4)₂]₂I₅ were obtained by the reaction of stoichiometric amounts of RbI, I₂ and 12-crown-4 from an ethanol/methanol solution (monoclinic space group *P*2₁/*n* with *Z* = 4, *a* = 8.9200(10), *b* = 24.069(2), *c* = 13.9950(10) Å and β = 91.984(9)°). The crystal structure contains one independent formula unit consisting of the polyiodide and the cation. The anionic part of the structure is an isolated, V-shaped pentaiodide I₅[−]. The cation is a sandwich complex with two 12-crown-4-molecules surrounding the alkali metal atom.

Key words: Pentaiodide, Crown Ether, Alkali Metal, Crystal Structure, Spectroscopy

Einleitung

Durch Anlagerung von Iodmolekülen an Iodid-Ionen entstehen Polyiodid-Anionen, die neben großen, niedrig geladenen Kationen in kristalline Festkörper eingebaut werden können [1–4].

Diese Polyiodide sind Lewis-Säure-Base-Komplexe, in denen Iodid-Anionen als Basen und I₂ Moleküle als Säure wirken. Detaillierte Betrachtungen sind mit dem Begriff der Halogenbindung verknüpft [5, 6]. Die Variation der Kationengröße, -form und -ladungsverteilung ergibt neben Triiodiden andere iodreiche Verbindungen. Hierbei kann eine Variation von Iodstrukturen entstehen, die von isolierten Raumeinheiten, über Ketten und Schichten zu dreidimensionalen Netzwerken reicht, wobei deren Strukturmerkmale von verschiedenen Gegebenheiten wie dem I₂/I[−]-Verhältnis, der Größe und Beschaffenheit des Kations sowie den Lösungsmiteleigenschaften abhängen [7–9]. Damit folgen die Polyio-

dide dem Baukastenprinzip, welches den Aufbau von [I_{2k+n}]^{n−}-Einheiten durch Donor-Akzeptor Wechselwirkungen der miteinander verbundenen I₂ und I[−] and/or I₃[−]-Gruppen erklärt [1–9]. Untersuchungen an Polyiodiden in der Gasphase mit ESI-MS(/MS) ergeben dieselben Polyiodidstrukturen wie die im Festkörper, was darauf schließen lässt, dass komplexe Polyiodidstrukturen bereits in Lösung vorliegen und Zusammenhänge zwischen Gas-, Flüssig- und Festkörperphasen vorliegen [9].

In den letzten Jahren gelang es durch die Anwendung des „dimensional caging“ [8], Polyiodide mit gewünschter Topologie in organische Matrices einzubetten [10–14]. In ähnlicher Weise konnten auch neue Polyiodid-Topologien erhalten werden [15–17].

Kronenether als Komplexliganden mit ihrer Fähigkeit, selektiv Gegenkationen in verschiedenen Lösungsmitteln zu binden, wirken bei der Bildung von Polyiodiden stabilisierend und wurden daher eingehend untersucht [18–22]. Hierbei

sind die Verhältnisse der Ringgröße, Struktur und Ladungsverteilung innerhalb des Kronenethers zum Ionendurchmesser und der Ladung der Metallkationen relevante Faktoren, die die Struktur und Stabilität der gebildeten Polyiodide beeinflussen. Polyiodid-Verbindungen von verschiedenen Kronenethern mit mono- und divalenten Kationen konnten strukturell charakterisiert und wichtige Eigenschaften dieser Verbindungsklasse aufgeklärt werden [23–25]. Dennoch blieben Versuche erfolglos, gezielte Synthesen von gewünschten Polyiodiden unter diesen Rahmenbedingungen durchzuführen.

In Weiterführung dieser Arbeiten wurden Kristalle von [Rb(12-Krone-4)₂]₂I₅ in Ethanol/Methanol aus einer Mischung aus RbI, I₂ und 12-Krone-4 im Verhältnis 1 : 2 : 2 dargestellt und strukturell sowie spektroskopisch charakterisiert.

Ergebnisse und Diskussion

Kristallstruktur und spektroskopische Eigenschaften

Die Kristallstruktur des Bis(12-Krone-4)rubidium-pentaiodids wird aus dem Kation [Rb(12-Krone-4)₂]⁺ und dem isolierten, V-förmigen Pentaiodid-Anion I₅[−] aufgebaut (Tabellen 1–3, Abb. 1, 2).

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ mit $Z = 4$ (Tabelle 1). Die Kronenether-Moleküle in [Rb(12-Krone-4)₂]₂I₅ nehmen eine verzerrte C_4 -Konformation ein, welche als stabilste, energieärmste Strukturform auftritt [18, 20–22]. Insgesamt bildet das Rubidium einen verzerrten achtfach koordinierten Sandwich-Komplex mit zwei Kronenether-Molekülen (Abb. 1, 2). Dabei werden die Sauerstoffatome der 12-Krone-4 von dem Alkalimetall-Kation auf eine Seite der Ringebene gezogen und mit C_4 -Symmetrie gebun-

Tabelle 1. Kristallstrukturdaten für [Rb(12-Krone-4)₂]₂I₅.

	[Rb(12-Krone-4) ₂] ₂ I ₅
Summenformel	C ₁₆ H ₃₂ O ₈ RbI ₅
M_r	1072,41
Kristallgröße [mm ³]	0,1 × 0,15 × 0,35
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
a [Å]	8,9200(10)
b [Å]	24,069(2)
c [Å]	13,9950(10)
β [°]	91,984(9)°
V [nm ³]	3,0029(5)
Z	4
$D_{\text{ber.}}$ [g cm ^{−3}]	2,37
μ (MoK α) [mm ^{−1}]	7,1
$F(000)$ [e]	1976
hkl -Bereich	−10/+10, 0/29, 0/17
Gemessene unabh. Reflexe	5533
verfeinerte Param.	272
$R1$ (beob./alle Refl.)	0,0395/0,0519
$wR2$ (beob./alle Refl.)	0,090/0,0967
S (alle Refl.)	0,947
$\Delta\rho_{\text{fin}}$ (max/min) [e Å ^{−3}]	1,74/−1,21

Es gilt: $R1 = \sum ||F_o| - |F_c|| / \sum |F_o|$; $wR2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$; $S = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / (n_{\text{obs}} - n_{\text{param}})]^{1/2}$; für das Wichtigkeitsschema und die sekundäre Extinktion gelten folgende Beziehungen: $w = [\sigma^2(F_o^2) + (0,0023P)^2]^{-1}$, mit $P = (\text{Max}(F_o^2, 0) + 2F_c^2)/3$; $|F_c^*| = F_c k[(1 + 0,001|F_c|^2\lambda^3) / \sin(2\theta)]^{-1/4}$.

den [18, 26–30]. Dies wird auch in der vorliegenden Verbindung mit Rubidium-Kationen gefunden, wobei eine verzerrte C_4 -Konformation des Kronenethers vorliegt und zu Doppeldecker-Sandwich-Komplexen [Rb(12-Krone-4)₂]⁺ führt. Dieselbe Struktur wird auch in Rb(12-Krone-4)₂O₃·1,5NH₃ beobachtet [30]. Somit ist bei allen Komplexen des Typs [Rb(12-Krone-4)₂]⁺ eine Verzerrung der C_4 -Symmetrie zu erwarten.

Der Einsatz der kleineren Metallkationen Cadmium [31], Mangan, Eisen, Kobalt und Nickel [23]

Tabelle 2. Ausgewählte Bindungslängen [Å] und -winkel [°] für Rb⁺(12-Krone-4) [18], [Rb(12-Krone-4)₂]₂I₅, [M(12-Krone-4)₂](I₅)₂ mit $M = \text{Mn}$ und Ni [23], [Cd(12-Krone-4)₂]₂I₁₀ [31] und [Rb(12-Krone-4)₂]₂O₃·1,5NH₃ [30]^a.

	$d(\text{M}-\text{O})$	$d(\text{C}-\text{C})$	$\varphi(\text{O}-\text{M}-\text{O})$
Rb ⁺ (12-Krone-4) ^b	2,933	1,519	58,2
[Rb(12-Krone-4) ₂] ₂ I ₅	2,894(6)–3,010(4) (2,965)	1,493(9)–1,615(13) (1,527)	54,91(19)–58,4(2) (57,1)
[Rb(12-Krone-4) ₂] ₂ O ₃ ·1,5NH ₃	2,877(7)–3,027(8) (2,950)	1,30(2)–1,561(16) (1,464)	55,5(3)–59,2(2) (57,7)
[Mn(12-Krone-4) ₂](I ₅) ₂	2,262(11)–2,360(10) (2,309)	1,35(4)–1,54(5) (1,460)	69,9(4)–72,4(4) (71,0)
[Ni(12-Krone-4) ₂](I ₅) ₂	2,244(11)–2,298(9) (2,272)	1,38(5)–1,55(5) (1,493)	70,6(4)–72,3(6) (71,7)
[Cd(12-Krone-4) ₂] ₂ I ₁₀	2,366(4)–2,394(4) (2,380)	1,453(13)–1,454(14) (1,453)	81,0(2)–83,1(2) (82,1)

^a Standardabweichungen in Klammern; Mittelwerte in $\langle \rangle$; ^b quantenchemisch berechnete Werte im Zusammenhang mit Gasphasenuntersuchungen.

Tabelle 3. Ausgewählte Bindungslängen [Å], -winkel [°] und Torsionswinkel [°] für die Pentaiodidverbindungen [Rb(12-Krone-4)₂]I₅ (1), [K(18-Krone-6)]I₅ (2) [37] und [C₁₆H₃₃N(CH₃)₃]I₅ (3) [38] mit Standardabweichungen in Klammern.

	1	2	3
Abstände			
I1–I2	3,0630(9)	3,1162(3)	3,1014(9)
I1–I4	3,0936(8)	3,1162(3)	3,1183(8)
I2–I3	2,8156(9)	2,7915(4)	2,7771(10)
I4–I5	2,7934(8)	2,7915(4)	2,7978(9)
Winkel			
I2–I1–I4	106,13(2)	102,830(10)	90,24(2)
I3–I2–I1	177,30(3)	178,670(10)	176,73(3)
I5–I4–I1	176,36(2)	178,670(10)	175,09(3)
Torsionswinkel			
I4–I1–I2–I3	–118,5(2)		
I2–I1–I4–I5	–158,2(4)		

ergibt ebenfalls Doppeldecker-Sandwich-Komplexe derselben Zusammensetzung. Bedingt durch die Kationen-Radien resultieren leicht verzerrte [31] oder fast perfekte quadratische Antiprismen [23].

Die Rb–O Abstände im Sandwich-Komplex [Rb(12-Krone-4)₂]I₅ liegen zwischen 2,89 und 3,01 Å, während die C–O-Bindungslängen im Bereich zwischen 1,30 und 1,50 Å variieren. Dieselben Abstandsbereiche treten auch in der entsprechenden Rubidium-Verbindung Rb(12-Krone-4)₂O₃·1,5NH₃ auf [30]. Diese Werte entsprechen den Berechnungen der Abstände und Winkel in 12-Krone-4-Komplexen mit Rubidium-Ionen [18], die in Tabelle 2 vergleichend mit den Verbindungen mit kleineren Kationen aufgeführt sind. Sie zeigen ebenfalls die Proportionalität zwischen Ionen-Durchmesser und Verzerrung der Sandwichstruktur auf.

Der anionische Teil der Kristallstruktur des Bis(12-Krone-4)rubidumpentaiodids wird aus dem isolierten Pentaiodid-Anion I₅[–] aufgebaut [32–34]. Dieses V-förmige Pentaiodid besteht aus einem Kopfatom I1, das mit zwei Diiod-Einheiten I2–I3 und I4–I5 ($d(I1-I2) = 3,0630(9)$ Å und $d(I1-I4) = 3,0936(8)$ Å) über einen Winkel von $\varphi(I2-I1-I4) = 106,13(2)^\circ$ verknüpft ist. Die peripheren Diodeinheiten weisen Bindungslängen von $d(I2-I3) = 2,8156(9)$ Å und $d(I4-I5) = 2,7934(8)$ Å auf, was mit theoretischen Rechnungen [35] (Tabelle 3) gut einhergeht. Im Vergleich zu den Bindungslängen im elementaren Iod (2,68 Å bei RT und 2,715 Å bei 110 K) [2, 7] sind die I–I-Bindungslängen der Diiod-Einheiten leicht aber deutlich aufgeweitet. Folglich lässt sich diese

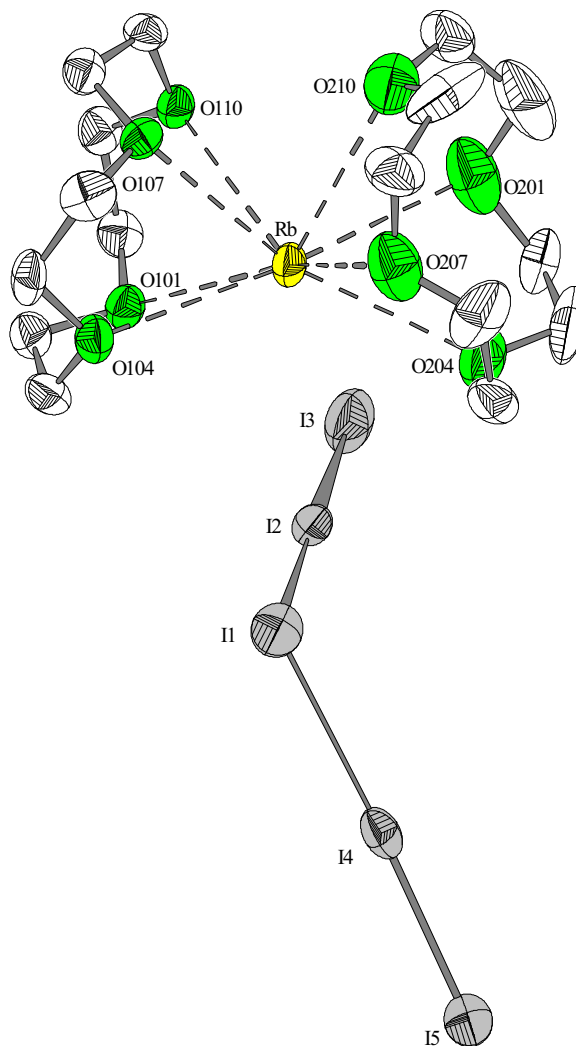


Abbildung 1 (Farbe online). Kristallstruktur von [Rb(12-Krone-4)₂]I₅. Die anisotropen Auslenkungsparameter umschreiben 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Verbindung mit der angenäherten Formel [I[–]·2I₂] beschreiben und entspricht damit den Verhältnissen in der Verbindung [DMFc]I₅ [36]. Diese Verbindung mit Bindungslängen von jeweils $d(I-I) = 2,801$ Å und Bindungslängen zum zentralen Kopfatom mit $d = 3,067$ Å, hat jedoch einen kleineren Winkel von $\varphi(I1-I2-I4) = 102,1^\circ$ [36]. Damit ist die Struktur des Anions in [DMFc]I₅ unter allen in der Literatur beschriebenen isolierten Pentaiodidstrukturen am ehesten mit der des Bis(12-Krone-4)rubidumpentaiodids vergleichbar [2, 32].

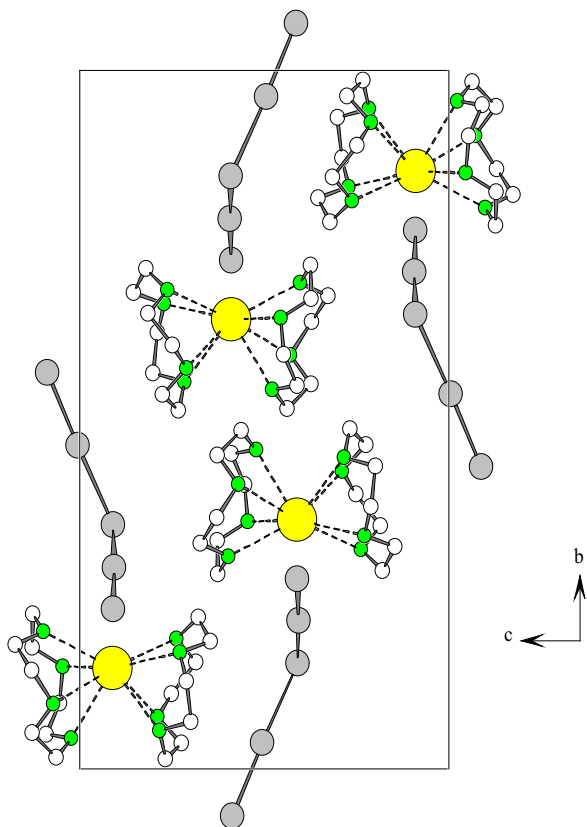


Abbildung 2 (Farbe online). Projektion der Kristallstruktur von $[\text{Rb}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_5$ entlang der kristallographischen *a*-Achse.

Die Kristallstruktur lässt sich in fast parallel zueinander angeordnete, voneinander getrennte anionische und kationische Schichten zerlegen, die längs $[100]$ im Wechsel aufeinander folgen (Abb. 2). Entsprechende Merkmale finden sich auch in den Kristallstrukturen von $[\text{DMFc}]\text{I}_5$ [36] und $\text{Rb}(\text{12-Krone-4})_2\text{O}_3 \cdot 1,5 \text{NH}_3$ [30].

Die Resultate der spektroskopischen Untersuchungen an der Verbindung $[\text{Rb}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_5$ sind im Einklang mit der Kristall- und Molekülstruktur und bestätigen die obigen Befunde [37]. In den $^1\text{H-NMR}$ -Spektren (Tabelle 4) findet sich ein Singulett des unkomplexierten 12-Krone-4 bei 3,44 ppm, während die Verbindung $[\text{Rb}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_5$ ein Signal bei 3,71 ppm aufweist. Somit sind die Signale von Komplexverbindungen mit Sandwichstruktur nur leicht zu tiefem Feld verschoben [38] und zeigen nur geringe Abhängigkeit vom Ionendurchmesser und von

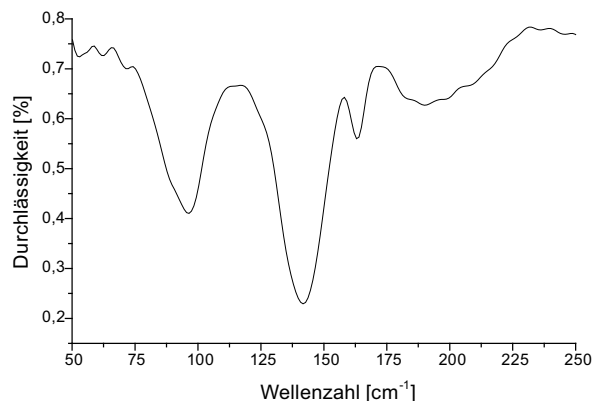


Abbildung 3. FT-IR-Spektrum von $[\text{Rb}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_5$.

Tabelle 4. NMR-Spektren in CDCl_3 bei RT [ppm] von 12-Krone-4, $[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ [33], $[\text{K}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$ [33] und $[\text{Rb}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_5$.

	^1H	^{13}C
12-Krone-4	3,44	70,39
$[\text{Na}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$	3,73	65,42
$[\text{K}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_3$	3,73	66,36
$[\text{Rb}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_5$	3,71	66,46

der Ladungsdichte des Kations (Tabelle 4). Die $^{13}\text{C-NMR}$ -Signallagen machen denselben Trend deutlich (Tabelle 4).

Schwingungsspektroskopische Untersuchungen (Raman, IR) an Pentaiodiden wurden in der Literatur eingehend zusammengefasst [2, 7, 9]. Raman-spektroskopische Untersuchungen an der Verbindung $[\text{Rb}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_5$ lieferten keine brauchbaren Ergebnisse.

Die IR-Spektren des Bis(12-Krone-4)rubidium-pentaiodids weisen auf eine Bevorzugung der D_4 -Konformation der 12-Krone-4-Komplexe hin (Tabelle 5) [20, 39]. Die FT-IR-spektroskopischen Untersuchungen bestätigen weiterhin den Aufbau des Pentaiodids aus $[\text{I}^- \cdot 2\text{I}_2]$ -Einheiten in $[\text{Rb}(\text{12-Krone-4})_2]\text{I}_5$ (Abb. 3, Tabelle 6). Die asymmetrischen Streckschwingungen der I–I-Einheiten innerhalb der Pentaiodid-Anionen ergeben eine starke, breite Bande bei 142 cm^{-1} ($\nu_{6,\text{as}}$) und eine kleinere bei 72 cm^{-1} ($\nu_{7,\text{as}}$). Die Banden bei 163 cm^{-1} ($\nu_{1,\text{s}}$) und 96 cm^{-1} ($\nu_{2,\text{s}}$), sowie ein breites Signal zwischen 180 – 195 cm^{-1} sind symmetrischen Streckschwingung der I_2 -Einheiten innerhalb der I_5^- -Gruppe zuzuordnen. Diese Absorptionsbanden entsprechen den berechneten und

Tabelle 5. IR-Spektren [cm⁻¹] von 12-Krone-4 und [Rb(12-Krone-4)₂]I₅.

	ν (C–H) _a	ν (CH ₂) _{a,s}	ν (C–H) _s	δ (C–H) _a	δ (C–C) _s	δ (C–H) δ (C–C)	ν (C–O)	ν (CH–CH)
12-Krone-4	2940	2909	2860	1459	1375	1290	1250 1140 1100 1025 919	848
[Rb(12-Krone-4) ₂]I ₅	2954	2906	2865	1444	1363	1289	1245 1134 1095 1023 915	849

experimentellen Daten für V-förmige Pentaiodidstrukturen [2, 7, 9, 40–48].

Experimenteller Teil

Die NMR-Spektren wurden mit einem NMR-Spektrometer AC 200 der Firma Bruker (¹H: 220,1 MHz, ¹³C: 50,3 MHz), Analytische Meßtechnik GmbH, Rheinstetten, aufgenommen. Alle chemischen Verschiebungen werden in ppm angegeben und beziehen sich auf Tetramethylsilan als externen Standard. Die IR-Spektren wurden mit einem IR-Spektrometer vom Typ 580B der Firma Perkin-Elmer Spektrometer in Form von KBr-Presslingen gemessen. Der Messbereich lag zwischen 250 bis 4000 cm⁻¹. Die FT-IR-Messungen erfolgten an einem Bruker FTIR-Spektrometer FRA106/s-IFS66v/S in Form von PE-Presslingen zwischen 50 bis 300 cm⁻¹.

Synthese von [Rb(12-Krone-4)₂]I₅

0,13 g (0,63 mmol) Rubidiumiodid und 0,32 g (1,26 mmol) Iod wurden in 10 mL Ethanol unter Rühren bei RT gelöst und dann mit 0,2 mL (1,26 mmol) 12-Krone-4 versetzt. Unter Rühren wurden bei RT weitere 10 mL Methanol zugesetzt. Für die Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden nach zwei Tagen durch langsames Verdunsten des Lösungsmittelgemischs bei Raumtemperatur erhalten. Die dunkelgrünen Polyeder sind in polaren Lösungsmitteln löslich und bei Raumtemperatur im geschlossenen Gefäß kurze Zeit haltbar. – F. p. 75 °C. – ¹H-NMR (220,1 MHz, CDCl₃) und ¹³C-NMR (50,3 MHz, CDCl₃): siehe Tabelle 4. – IR (KBr, cm⁻¹): siehe Tabelle 5. – FT-IR (PE, cm⁻¹): siehe Abb. 3 und Tabelle 6. – C₁₆H₃₂O₈RbI₅ (1072,41): ber. C 17,92, H 3,01; gef. C 17,92, H 3,11.

Röntgenstrukturanalyse

Die Präparation der Kristalle erfolgte direkt aus der Mutterlauge. Zur Sammlung der Intensitätsdaten wurde ein geeigneter Einkristall nach dem Vermessen unter dem Lichtmikroskop in einer Glaskapillare fixiert und

Tabelle 6. FT-IR-Spektrum [cm⁻¹] von [Rb(12-Krone-4)₂]I₅^a.

	Signal	Zuordnung
[Rb(12-Krone-4) ₂]I ₅	163 m, 180–195 w, sh	$\nu_{1,s}$ (I ₂ in I ₅ ⁻)
	96 m, br	$\nu_{2,s}$ (I ₂ in I ₅ ⁻)
	142 s, br	$\nu_{6,as}$ (I ₂ in I ₅ ⁻)
	72 w, sh	$\nu_{7,as}$ (I ₂ in I ₅ ⁻)

^a s = stark, m = mittel, w = schwach, sh = Schulter, br = breit.

eingeschmolzen. Die Sammlung der Röntgenbeugungsdaten erfolgte mit einem Flächenzähler-Diffraktometer Stoe IPDS [MoK α , Graphitmonochromator (002)] bei 293 K. Die Datenreduktion schließt die übliche Lorentz- und Polarisationskorrektur sowie Zerfallskorrektur und eine empirische Absorptionskorrektur mit DIFABS ein [49]. Reflexe mit $F^2 < -2\sigma(F^2)$ wurden von der Verfeinerung ausgeschlossen. Das Strukturmodell konnte mit Fourier-Methoden vervollständigt werden. Die Lagen der Wasserstoffatome wurden geometrisch berechnet. Die Berechnungen gelangen nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate mit $|F|^2$ unter Verwendung der vollständigen Matrix. Für chemisch äquivalente H-Lagen wurde jeweils ein gemeinsamer isotroper Auslenkungsparameter mitverfeinert. Die Lösung des Phasenproblems erfolgte über Direkte Methoden mit SIR92 [50], die Strukturverfeinerung mit SHELXL-93 [51, 52]. Die strukture geometrischen Daten wurden mit den Programmen PARST95 [53] und ORFFE4 [54] berechnet. Die Kristalldaten der Verbindung sowie Daten zur Messung sind in Tabelle 1 zusammengefasst. Die Tables 2 und 3 enthalten ausgewählte Bindungslängen. Die Abbildungen 1 und 2 zeigen die einzelnen Baugruppen sowie die Packung der Ionen im Kristall.

CCDC 948557 enthält die beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegten Kristallstrukturdaten. Anforderung: www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif.

Dank

Wir danken der Universität zu Köln und dem Graduiertenkolleg „Klassifizierung von Phasenumwandlungen kristalliner Stoffe aufgrund struktureller und physikalischer Anomalien“ für die finanzielle Unterstützung.

- [1] K.-F. Tebbe in *Homoatomic Rings, Chains and Macromolecules of Main-Group Elements* (Ed.: A. L. Rheingold), Elsevier, Amsterdam, **1997**, S. 551.
- [2] P. H. Svensson, L. Kloo, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1649–1684.
- [3] A. J. Blake, W.-S. Li, V. Lippolis, M. Schröder, F. A. Devillanova, R. O. Gould, S. Parsons, C. Radek, *Chem. Soc. Rev.* **1998**, *27*, 195–206.
- [4] A. J. Blake, R. O. Gould, S. Parsons, C. Radek, M. Schröder, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2374–2376.
- [5] G. Resnati, P. Metrangolo in *Encyclopedia of Supramolecular Chemistry*, Vol. 1 (Eds.: J. L. Atwood, J. W. Steed), Taylor and Francis, New York, **2004**, S. 628–635.
- [6] P. Metrangolo, F. Meyer, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 6114–6127.
- [7] P. Deplano, J. R. Ferraro, M. L. Mercuri, E. F. Trogu, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *188*, 71–95.
- [8] P. H. Svensson, M. Gorlov, L. Kloo, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 11464–11466.
- [9] M. Groessel, Z. Fei, P. J. Dyson, S. A. Katsyuba, K. L. Vikse, J. S. McIndoe, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 9728–9733.
- [10] A. Abate, M. Brischetto, G. Cavallo, M. Lahtinen, P. Metrangolo, T. Pilati, S. Radice, G. Resnati, K. Rissanen, G. Terraneo, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2724–2726.
- [11] M. D. Garcia, J. Marti-Rujas, P. Metrangolo, C. Peinador, T. Pilati, G. Resnati, G. Terraneo, M. Ursini, *Cryst. Eng. Commun.* **2011**, *13*, 4411–4416.
- [12] M. Müller, M. Albrecht, V. Gossen, T. Peters, A. Hoffmann, G. Raabe, A. Valkonen, K. Rissanen, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 12446–12453.
- [13] J. Lin, J. Marti-Rujas, P. Metrangolo, T. Pilati, S. Radice, G. Resnati, G. Terraneo, *Cryst. Growth Des.* **2012**, *12*, 5757–5762.
- [14] G. J. Reiss, M. van Mengen, *Z. Naturforsch.* **2012**, *67b*, 447–451.
- [15] G. J. Reiss, M. van Mengen, *Z. Naturforsch.* **2012**, *67b*, 5–10.
- [16] T. Hasell, M. Schmidtman, A. I. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 14920–14923.
- [17] M. K. Meyer, J. Graf, G. J. Reiss, *Z. Naturforsch.* **2010**, *65b*, 1462–1466.
- [18] P. B. Armentrout, C. A. Austin, M. T. Rodgers, *Int. J. Mass Spectr.* **2012**, *330*, 16–26.
- [19] J. W. Steed, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, *215*, 171–221.
- [20] S. Al-Rusaese, A. A. Al-Kahtani, A. A. El-Azhary, *J. Phys. Chem.* **2006**, *110*, 8676–8687.
- [21] H.-S. Kim, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2006**, *27*, 315–318.
- [22] A. A. El-Azhary, A. A. Al-Kahtani, *J. Phys. Chem.* **2005**, *109*, 8041–8048.
- [23] C. Fiolka, I. Pantenburg, G. Meyer, *Cryst. Growth Des.* **2011**, *11*, 5159–5165.
- [24] C. Walbaum, I. Pantenburg, G. Meyer, *Z. Naturforsch.* **2010**, *65b*, 1077–1083.
- [25] C. Fiolka, R. Striebinger, T. Walter, C. Walbaum, I. Pantenburg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, *635*, 855–861 und darin zitierte Literatur.
- [26] E. C. Constable, *Coordination Chemistry of Macrocyclic Compounds*; Oxford University Press, New York **1999**, S. 21.
- [27] B. P. Hay, J. R. Rustad, J. P. Zipperer, D. W. Wester, *J. Mol. Struct. (Theochem)* **1995**, *337*, 39–47.
- [28] B. P. Hay, D. Zhang, J. R. Rustad, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 2650–2658.
- [29] K. Fukushima, Y. Tamaki, *J. Mol. Struct.* **1987**, *162*, 157–167.
- [30] H. Nuss, M. Jansen, *Z. Naturforsch.* **2009**, *64b*, 1325–1328.
- [31] C. Wiezcorrek, Dissertation, Universität zu Köln, Köln **2003**.
- [32] I. Pantenburg, K.-F. Tebbe, *Z. Naturforsch.* **2001**, *56b*, 271–280.
- [33] I. Pantenburg, I. Müller, *Acta Crystallogr.* **2003**, *C59*, m427–m428.
- [34] G. C. Das, B. Das, N. S. Sarma, O. K. Medhi, *Polyhedron* **2012**, *37*, 14–20.
- [35] M. Otsuka, H. Mori, H. Kikuchi, K. Takano, *Comp. Theor. Chem.* **2011**, *973*, 69–75.
- [36] K.-F. Tebbe, R. Buchem, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, **1998**, *624*, 671–678.
- [37] Z. Edis, Dissertation, Universität zu Köln, Köln **1999**.
- [38] M. El Essawi, A. Abd El Khalik, *Egypt. J. Chem.* **1994**, *37*, 559–564.
- [39] F. A. L. Anet, J. Krane, J. Dale, K. Daasvatn, P. O. Kristiansen, *Acta Chem. Scand.* **1973**, *27*, 3395–3402.
- [40] S. Sadeghi, M. Shamsipur, M. Elahi, *Polish J. Chem.* **1997**, *71*, 1594–1602.
- [41] W. Gabes, D. J. Stufkens, H. Gerding, *J. Mol. Struct.* **1973**, *17*, 329–340.
- [42] W. Gabes, D. J. Stufkens, *Spectrochim. Acta, Part A* **1974**, *30*, 1835–1841.
- [43] H. Kim, *Biopolymers* **1982**, *21*, 2083–2096.
- [44] M. Noltemeyer, W. Saenger, *Nature* **1976**, *259*, 629–632.
- [45] W. Saenger, *Naturwissenschaften* **1984**, *71*, 31–36.
- [46] M. Mizuno, J. Tanaka, I. Harada, *J. Phys. Chem.* **1981**, *85*, 1789–1794.
- [47] E. M. Nour, L. H. Chen, J. Laane, *J. Phys. Chem.* **1986**, *90*, 2841–2846.
- [48] S. B. Sharp, G. I. Gellene, *J. Phys. Chem.* **1997**, *101*, 2192–2197.

- [49] N. Walker, D. Stuart, *Acta Crystallogr.* **1983**, *A39*, 158–166.
- [50] A. Altomare, G. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, M. C. Burla, G. Polidori, M. Camalli, *J. Appl. Crystallogr.* **1994**, *27*, 435.
- [51] G. M. Sheldrick, SHELXL-93, Program for Crystal Structure Refinement, University of Göttingen, Göttingen (Germany) **1993**.
- [52] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112–122.
- [53] M. Nardelli, *J. Appl. Crystallogr.* **1995**, *28*, 659.
- [54] W. R. Busing, H. J. Martin, H. A. Levy, G. M. Brown, C. K. Johnson, W. E. Thiessen, ORFFE4, Crystallographic Function and Error Program, Oak Ridge National Laboratory, Tennessee (USA) **1977**.