# Chirale Erkennung bei Tris(diimin)-Metallkomplexen, 10 [1]. Vergleich der intermolekularen Wechselwirkungs- und Packungsmuster in der Reihe $[Cr(bpy)_3]^{n+}(PF_6)_n$ ($n$ = 0 – 3)

Chiral Recognition among Tris(diimine)-metal Complexes, 10 [1]. Comparison of Intermolecular Interactions and Packing Patterns in the Series $[Cr(bpy)_3]^{n+}(PF_6)_n$ (n = 0 – 3)

Josef Breu und Andrea Zwicknagel

Lehrstuhl für Anorganische Chemie I, Universität Bayreuth, Universitätsstr. 30, D-95440 Bayreuth

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Breu. E-mail: josef.breu@uni-bayreuth.de

Z. Naturforsch. **59b,** 1015 – 1025 (2004); eingegangen am 22. Juli 2004

*Professor Kurt O. Klepp zum 60. Geburtstag gewidmet*

Due to their conformational rigidity, the corrugated, chiral molecular structure, and the variability in the central metal and its oxidation state, $[M(bpy)_3]^{n+}$ complexes are particularly well suited to study chiral recognition and to identify intermolecular interaction patterns in the crystalline state. For $[Cr(bpy)_3]^{n+}(PF_6)_n$ ($n = 0-3$) four oxidation states are readily accessible which allows to investigate the influence of the cation/anion ratio on the observed packing patterns.

The crystal structures of all four oxidation states are governed by so-called '$\pi$–$\pi$-interactions'. Apparently, in molecular salts the Madelung energy is less important as compared to classical inorganic salts.

Interestingly, $[Cr(bpy)_3](PF_6)$ and $[Cr(bpy)_3](PF_6)_2$ comprise the same homochiral layers. However, while the former crystallises as true racemate, the latter spontaneously resolves into a conglomerate. This two-dimensional building block of homochiral layers is the most popular structural motif in this class of compounds which has been observed in a great variety of racemic and homochiral stackings.

*Key words:* Chiral Recognition, Conglomerate Crystallisation, Molecular Recognition, Polymorphism

## Einleitung

Das Interesse an Komplexen des 2,2'–Bipyridins (bpy) ist seit Blau's ersten Arbeiten [2] vor mehr als 100 Jahren nicht mehr abgeebbt [3 – 5]. In den letzten beiden Jahrzehnten standen dabei die außergewöhnlichen Photoredox-Eigenschaften und deren mögliche Anwendung zur Nutzung der Sonnenenergie im Vordergrund [6, 7].

Diese einfache Substanzklasse, insbesondere die homoleptischen Tris(chelat)-Metallkomplexe ($[M(L–L)_3]^{n+}$), sind aber auch geradezu ideal, um molekulare Erkennung und Selbstorganisation bei der Kristallisation zu untersuchen:

• Aufgrund der Planarität der Liganden weisen diese Molekülkationen eine ausgeprägte propellerförmige Gestalt auf. In dichter Packung durchdringen sich daher benachbarte Moleküle.

• Homoleptische Tris(chelat)-Metallkomplexe besitzen hohe Punktsymmetrie (max. $D_3$) und sind konformativ rigide, was den Einfluss intramolekularer Störungen minimiert und die Extraktion intermolekularer Wechselwirkungen und deren Wechselspiel durch Packungsanalyse erleichtert.

• Aufgrund ihrer helikalen Struktur sind Tris(chelat)-Komplexe chiral. Molekulare Erkennung bedeutet für dieses System also immer auch chirale Erkennung.

• Zudem wird eine signifikante Häufung von Fällen spontaner Racemattrennung beobachtet, d. h. racemische Lösungen trennen bei der Kristallisation in $\Lambda$– und $\Delta$-Kristalle auf [8].

• Das System ist zudem extrem flexibel. Ohne dass sich die Gestalt stark ändert, können das Zentralatom und dessen Oxidationsstufe variiert werden. Anionen können fast beliebig durch Metathese ersetzt werden.

0932–0776 / 04 / 0900–1015 $ 06.00 © 2004 Verlag der Zeitschrift für Naturforschung, Tübingen · http://znaturforsch.com

Diese Flexibilität ist Grundvoraussetzung, um den strukturmodifizierenden Einfluss einzelner Faktoren wie Größe, Gestalt und Punktsymmetrie des Anions, Ladung des Komplexkations und das Verhältnis von Kationen und Anionen extrahieren zu können.

Die Wechselwirkungsmuster zwischen solchen Komplexkationen entsprechen im Wesentlichen denen der freien Liganden mit der entscheidenden Nebenbedingung, dass jeweils drei dieser Liganden durch die Koordination an das Zentralatom in relativ starrer Geometrie zueinander fixiert sind. Wechselwirkungen zwischen aromatischen $\pi$-Systemen, wie 2,2'-Bipyridin, werden dominiert von der Dispersion und den sogenannten C—H$\cdots\pi$-Wechselwirkungen. Die Kombination beider Wechselwirkungen wird mit $\pi$–$\pi$-Wechselwirkungen [9, 10] bezeichnet. Aus dem Zusammenspiel beider ergeben sich zwei lokale Minima auf der Energiehyperfläche. Zum einen eine T–förmige (auch $\pi$-facial H-bond, edge-to-face oder vertex-to-face) Anordnung, bei der sich der Rand des Liganden senkrecht zur Fläche stellt. Zum anderen der shifted-$\pi$-stack (auch offset $\pi$-stack oder offset face-to-face), bei dem die Liganden versetzt parallel angeordnet sind (siehe Abb. 1 und Abb. 2).

Die Ladung von $[M(bpy)_3]^{n+}$-Ionen kann durch Oxidation oder Reduktion variiert werden, wobei die M—N-Abstände, wie die restliche Molekülgeometrie, meist konstant bleiben. Dies wurde bereits für M = Ru ($n = 0$ [11], 2 [12, 13], 3 [14]), M = Fe ($n = 2$ [15–18], 3 [19]) und M = Co ($n = 1$, 2 [20]) über Strukturbestimmungen abgesichert. $[Co(bpy)_3]^{3+}$ fällt hier mit einem im Vergleich zu $n = 1, 2$ *ca.* 0.2 Å kürzeren M—N-Abstand [21, 22] aus der Reihe, weil ein Übergang von low spin nach high spin erfolgt [20]. Die zweite Ausnahme ist das $[Ni(bpy)_3]^{3+}/[Ni(bpy)_3]^{2+}$-Paar. Hier macht sich beim low spin $d^7$–Komplex die tetragonale Jahn-Teller Verzerrung bemerkbar ($2 \times 1.92$ Å und $4\times \approx 2.01$ Å [23]), während man für $[Ni(bpy)_3]^{2+}$ typischerweise $6\times \approx 2.09$ Å [24] findet.

Für M = Cr sind sogar vier Oxidationsstufen zugänglich [25]. $[Cr(bpy)_3]^{n+}$ bietet sich deshalb besonders an, um den Einfluss des Verhältnisses von Kationen/Anionen auf die Kristallstruktur näher zu untersuchen. Zwangsläufig ändert sich dabei natürlich auch die Oxidationsstufe und damit die Monopol-Monopol-Wechselwirkung. Das Gegenion wird, soweit vorhanden, konstant gehalten ($[PF_6]^-$).

Die Kristallstrukturen für $n = 0$, 3 waren bekannt [26, 27] und sollen nur noch einmal vergleichend aus dem Blickwinkel intermolekularer Wechselwirkungsmuster besprochen werden, die Strukturen für $n = 1$, 2 wurden neu bestimmt.

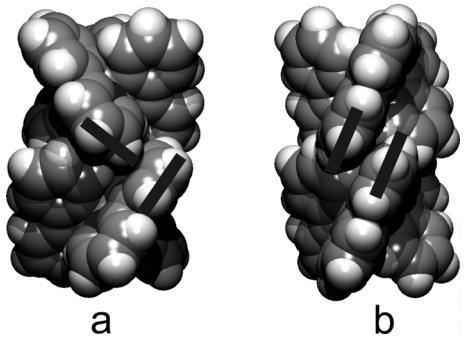


Abb. 1. Entlang $c$ laufende T-förmige $\pi$–$\pi$-Wechselwirkungen in $[Ru(bpy)_3]^0$ (a). An der Zwillingsdomäne geht dieses Wechselwirkungsmuster aber z. T. über in einen "shifted-$\pi$-stack" über einen halben Liganden (b), wie er auch für $[Ni(bpdz)_3](ClO_4)_2$ [28] beobachtet wird.

## Ergebnisse und Diskussion

### *$[Cr(bpy)_3]^0$*

Die Kristallstruktur von $[Cr(bpy)_3]^0$ wurde bereits 1963 von Albrecht [26] als isomorph zu denen der analogen Ti- und V-Verbindung beschrieben. Albrecht bestimmte die Beugungssymmetrie mit $P6/mmm$, erkannte aber auch vollkommen richtig, dass diese Symmetrie mit der gefundenen Zelle ($a = 16.71(2)$, $c = 15,67(2)$ Å), dem aus der Dichte bestimmten Zellinhalt ($Z = 6$) und der maximalen Punktsymmetrie des Komplexes von $D_3$ nicht realisierbar ist. Er schlug auch die korrekte Raumgruppe ($P\overline{3}c1$) dieses meroedrischen Zwillings vor. Es gelang ihm sogar noch über lichtoptische Analogieversuche, die Struktur zum großen Teil richtig zu lösen. Lediglich in der $z$-Koordinate eines der beiden unabhängigen Moleküle (4$d$-Lage) in der Elementarzelle hatte er sich geirrt, was den Respekt vor dieser Leistung nicht schmälern kann. Die vollständige Strukturlösung gelang dann erst Echegoyen 1997 [11] an der ebenfalls isomorphen Ru-Verbindung, die hier wegen der verlässlicheren Daten herangezogen werden soll.

Diese Kristallstruktur ist besonders interessant, weil die Wechselwirkungen zwischen den Komplexmolekülen hier nicht durch Monopol-Monopol-Wechselwirkungen und den Einbau der Gegenionen gestört werden. Es sollte nicht überraschen, dass die Packung bestimmt wird durch $\pi$–$\pi$-Wechselwirkungen. Entlang $c$ laufen racemische Ketten mit kollinearer $C_3$-Achse und T-förmigen C—H$\cdots\pi$-

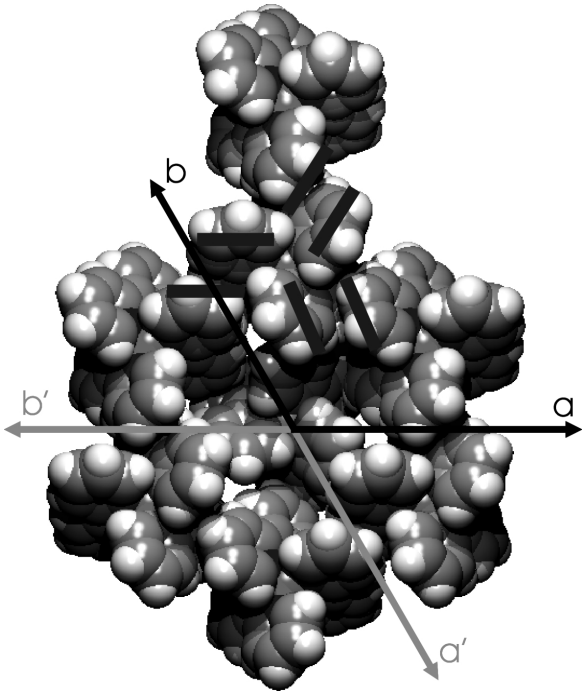


Abb. 2. Packungsmuster in $[Ru(bpy)_3]^0$ mit jeweils drei shifted-$\pi$-stacks in der *ab*-Ebene; die Orientierung der zweiten Zwillingsdomäne ist hellgrau eingezeichnet.

Wechselwirkungen (vgl. Abb. 1a). Die Ru· · ·Ru-Abstände in diesen Ketten betragen 8.108 Å. Es existieren drei Ketten in der Elementarzelle, wovon zwei symmetrieäquivalent sind. Die Zentralatome besetzen einmal die 2*a*-Lage mit $D_3$-Symmetrie und zum anderen die 4*d*-Lage mit $C_3$-Punktsymmetrie und $z \approx 0$. Die Ketten sind also um $^1/_4c$ in der Höhe gegeneinander verschoben. In der *ab*-Ebene sind dagegen shifted-$\pi$-stacks realisiert (Abb. 2). Ganz analog zu $[Ru(bpym)_3](PF_6)_2 \cdot CH_3CN$ [29] (bpym = 2,2'-Bipyrimidin) wird jeder Komplex auf der 4*d*-Lage umgeben von drei symmetrieäquivalenten Komplexen mit entgegengesetzter Konfiguration, und es ergibt sich ein bienenwabenförmiges 2D Packungsmuster. Die Ru· · ·Ru-Abstände sind mit 9.57 Å in $[Ru(bpy)_3]^0$ wesentlich länger als in $Ru(bpym)_3](PF_6)_2 \cdot CH_3CN$ (8.05–8.64 Å), wodurch der Hohlraum in der Bienenwabe größer wird. In diesen Hohlraum ragen nun von oben und unten Komplexe der zweiten unabhängigen Ru-Lage (2*a*), wobei sich T-förmige C—H· · ·$\pi$-Kontakte ergeben.

Aber vor allem die Verzwilligung ist bzgl. der intermolekularen Wechselwirkungen aufschlussreich. Das Zwillingsgesetz ($0\bar{1}0$, $\bar{1}00$, $00\bar{1}$) vertauscht die symmetrieäquivalenten Moleküle der 2*a*-Lage in $z = 0.25$ und $z = 0.75$ miteinander und durchbricht an der Domänengrenze die streng racemische Abfolge in der Kette mit einen enantiomerenreinen Kontakt. Damit geht die T-förmige C—H· · ·$\pi$-Wechselwirkung an dieser Grenze in einen shifted-$\pi$-stack mit drei halben Liganden analog der Stapelung in $[Ni(bpdz)_3](ClO_4)_2$ [28] (bpdz = 3,3'-Bibpyridazin; Abb. 1b) über. Interessanterweise ist auch $[Ni(bpdz)_3](ClO_4)_2$ verzwillingt, und zwar mit umgekehrtem Effekt. $[Ni(bpdz)_3](ClO_4)_2$ kristallisiert aus racemischer Lösung in einer enantiomerenreinen Struktur und hier sorgt die Verzwilligung in der Kette für einen Übergang in die entgegengesetzte Konfiguration. Systematische Verzwilligungen sind nun kein Zufallsprodukt, sondern treten immer aus guten Gründen auf. Beim wahren Racemat $[Ru(bpym)_3]^0$ müssten diese enthalpischer Natur sein. In jedem Fall spricht diese Verzwilligung für eine annähernde energetische Äquivalenz racemischer und enantiomerenreiner Stapelung mit kollinearer $C_3$-Achse, wie auch schon von Mason und Kuroda vorgeschlagen [30, 31].

## *$[Cr(bpy)_3](PF_6)$*

### *Molekülstruktur**

Die Zentralatome sitzen auf der 12*c*-Lage mit $C_3$-Punktsymmetrie. Der mittlere Cr—N-Abstand und der „ligand-bite"-Winkel stimmen gut mit den Werten für die analogen $Cr^{II}$- und $Cr^{III}$-Verbindungen überein. Auffällig ist vor allem die kurze Brücke zwischen den Bipyridinhälften (1.399(9) Å), die auch bei $[Re(bpy)_3](PF_6)$ (1.42(2) Å) beobachtet wurde und mit einer signifikanten Population des LUMO's im Liganden aufgrund von $\pi$-Rückbindung erklärt wurde [32, 33].

### *Packungsmuster*

Die Kristallstruktur ist ein wahres Racemat, lässt sich aber am besten als Schichtstruktur, aufgebaut aus enantiomerenreinen Schichten von Komplexkationen, beschreiben (Abb. 3). Jedes Komplexkation ist in der Schicht in dichter Packung in direktem Kontakt mit

*Kristallographische Daten wurden beim Cambridge Crystallographic Data Centre hinterlegt. Kopien sind auf Anfrage kostenfrei erhältlich unter der Angabe der Hinterlegungsnummer CCDC-245587 für $[Cr(bpy)_3](PF_6)$ und CCDC-245588 für $[Cr(bpy)_3](PF_6)_2$. bei: The Director, CCDC, 12 Union Road, Cambridge CB2 1EZ, UK [Fax: int. code +44(1223)336-033; e-mail: fileserv@ccdc.cam.ac.uk.]

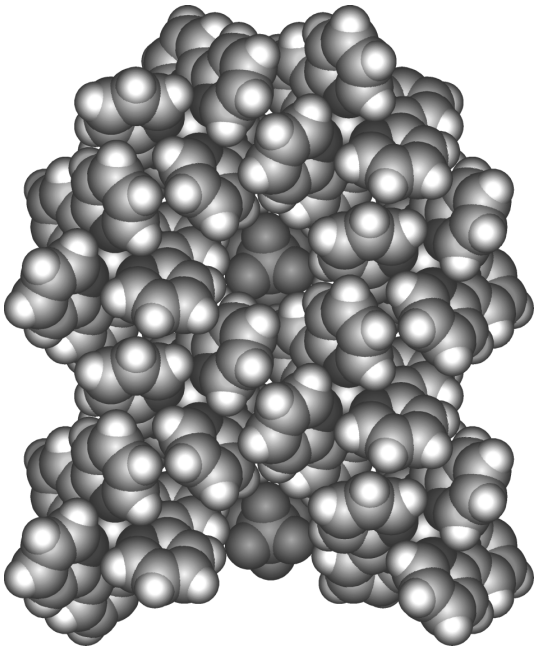

Abb. 3. Schichten von Komplexkationen in der *ab*-Ebene von $[Cr(bpy)_3](PF_6)$.

drei Komplexkationen. Es ergibt sich wieder ein bienenwabenartiges 2D Muster mit einem Hohlraum in der Mitte von jeweils sechs Komplexkationen. In diesen Hohlraum dringen von oben und unten $[PF_6]^-$ Anionen ein. Die Komplexkationen sind in *c* um 1.467 Å in der Höhe versetzt (Abb. 6). Die Schichten sind also leicht gewellt. Im Gegensatz zu $[Cr(bpy)_3]^0$ haben die nächsten Nachbarn in der Schicht aber die gleiche Händigkeit. Nachdem alle Kationen mit ihrer $C_3$-Achse senkrecht zur Schicht stehen, lässt sich ein shifted-$\pi$-stack in dieser Weise nicht realisieren. Die Aryl···Aryl-Kontakte sind aber auch keineswegs T-förmige C—H···$\pi$-Wechselwirkungen; die Winkel zwischen den räumlich benachbarten bpy-Liganden betragen vielmehr 44.5° und 59.5°. Keiner der C—H-Vektoren zeigt in Richtung der $\pi$-Elektronenwolke eines Aromaten (Abb. 4). Es gibt nur einen einzigen C—H···C-Kontakt, der mit 2.791 Å etwas kürzer als die Summe der vdW-Radien (2.90 Å) ist, und hier beträgt der Winkel 129.3°. Diese intermolekulare Anordnung wurde von Dance & Scudder [34] mit einem eigenen Namen versehen („orthogonal quadruple aryl embrace“), was im Kontext der supramolekularen Chemie wohl eine spezifische intermolekulare Wechselwirkungen suggerieren soll.

Trotz dieser für $\pi$–$\pi$-Wechselwirkungen nicht optimalen Anordnung ist der Cr···Cr-Abstand in den Schichten mit 8.002(1) Å kürzer als die

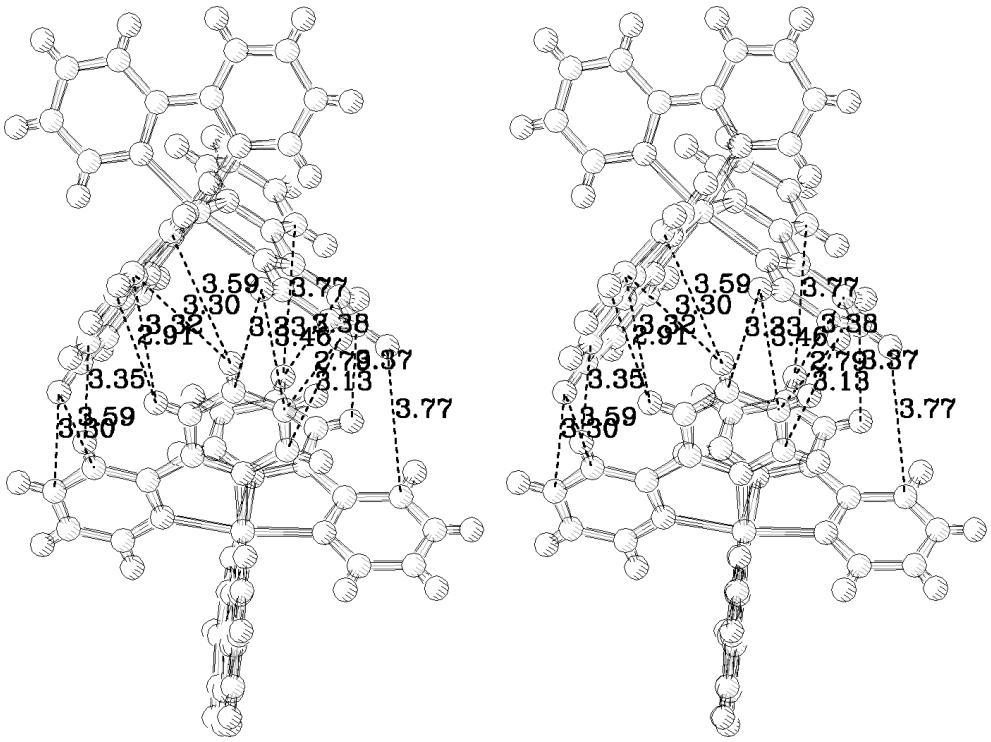


Abb. 4. Stereobild mit kurzen intermolekularen Abständen in [Å] eines $[Cr(bpy)_3]^{1+}$-Pärchens wie es in den Schichten von Komplexkationen bei $[Cr(bpy)_3](PF_6)$ beobachtet wird.

Ru· · ·Ru-Abstände in $[Ru(bpy)_3]^0$ (9.57 Å) oder $Ru(bpym)_3](PF_6)_2 \cdot CH_3CN$ (8.05 – 8.64 Å). Dieses Arrangement erlaubt eine dichte Packung solcher propellerförmigen Moleküle in der Ebene und es stellt sich daher die Frage, inwieweit Dispersions- und inwieweit C—H· · ·$\pi$-Wechselwirkungen für den Aufbau solcher Schichten sorgen. Zudem ist nicht klar, ob diese Strukturelemente deshalb so häufig beobachtet werden, weil sie thermodynamisch günstig sind, oder ob sie sich im Sinne einer kinetischen Produktkontrolle bilden, weil sich überkritische Keime mit dieser Struktur besonders häufig in stark übersättigten Lösungen bilden [8].

Diese Schichten von Komplexkationen sind jedenfalls ein sehr robustes Wechselwirkungsmuster. Der Blickwinkel auf die Packung als Schichtstruktur hat durchaus seine Berechtigung, denn diese enantiomerenreine 2D Baueinheit stellt das in dieser Verbindungsklasse am weitesten verbreitete Strukturelement dar, das in unterschiedlichen enantiomerenreinen und racemischen Stapelvarianten, und damit Raumgruppensymmetrien, auftritt (Tab. 1). Ohne große Verzerrungen lassen sich verschiedenste Anionen, z. T. mit stark anisometrischer Gestalt, zwischen solche Schichten packen. Sowohl 1:1- als auch 1:2-Zusammensetzungen lassen sich realisieren. Je nach Gestalt ragen die Anionen in die hexagonalen Hohlräume der Schicht hinein ($[PF_6]^-$, $[ClO_4]^-$, $[SO_4]^{2-}$, $[S_2O_3]^{2-}$, $[Co(CN)_6]^-$) oder sitzen im Zentrum des Hohlraums ($OH^-$, $Cl^-$), wo alternativ auch Kristallwasser eingebaut sein kann. Die Schichten sind unterschiedlich stark gewellt, um sich an die Packung im Zwischenschichtraum anzupassen. Von den zwei Schichten in $[Ru(bpy)_3](ClO_4)_2 \cdot H_2O$ [35] ist z. B. eine beinahe eben ($\Delta x = 0.421$ Å) die zweite jedoch stark gewellt ($\Delta x = 2.885$ Å). Selbst cokristallisierte kleinere Kationen können zwischen die Schichten von Komplexkationen eingebaut werden ($Na_{0.5}$ $[Co(bpy)_3]Cl_{0.5}$ $[C_4H_4O_6] \cdot 6.5\ H_2O$ [36]). In Tab. 1 ist sogar noch ein großer Teil der Vertreter dieses „2D-Strukturtyps“ nicht aufgeführt: Für viele Halogenide [37, 38], Nitrate [39], Tetrafluoroborate [40] und Hexafluorosilicate (eigene Untersuchungen) werden vergleichbare *ab*-Dimensionen gefunden, die Strukturen konnten aber wegen mehrfacher Verzwilligung bisher nur zum Teil gelöst werden.

Die relative Position der Schichten entlang der Stapelrichtung ($c^*$) scheint keine Rolle zu spielen und variiert stark. Für eine orthogonale Stapelung der Schichten gab es bisher aber erst wenige Beispiele. Für $[Cr(bpy)_3](PF_6)$ ist die Stapelung außergewöhnlich.

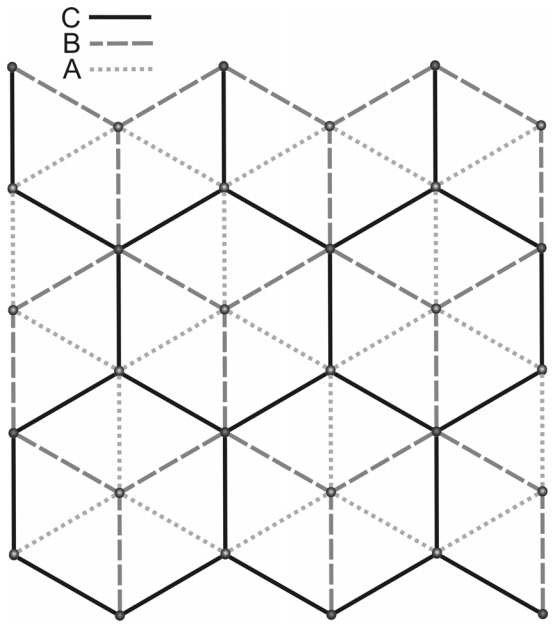


Abb. 5. Stapelung der Schichten aus Komplexkationen in $[Cr(bpy)_3](PF_6)$.

Die Schichten sind in Einklang mit der *R*-Zentrierung in einer ABCABC-Stapelfolge übereinander angeordnet (Abb. 5). Entlang *c* ergeben sich damit zum einen racemische Pärchen von Komplexkationen mit den bekannten T-förmigen C—H· · ·$\pi$-Kontakten und einem Cr· · ·Cr-Abstand von 7.389(1) Å (Abb. 6). Direkte Kation· · ·Kation-Kontakte entlang der Stapelachse sind nur in den isotypen Verbindungen realisiert ($[Ni(bpy)_3](ZnCl_4)$ [54] und $[Re(bpy)_3](PF_6)$ [32]). Es ist unklar, ob dies Ausdruck stabilisierender [55] intermolekularer Wechselwirkungen zwischen Molekülkationen ist, oder einfach nur notwendiges Übel, weil die ungleichen Volumenverhältnisse von Anion und Kation zwangsläufig dazu führen. Dazwischen tritt aber auch ein direkter Anion· · ·Anion-Kontakt mit 6.882(1) Å auf (Abb. 6). Jedes Kation ist zusätzlich zu den sechs trigonal prismatisch angeordneten Anionen (Cr· · ·P = 8.898(1) Å und 8.308(1) Å) in den Hohlräumen der Komplexkationenschicht entlang *c* noch von einem weiteren Anion (Cr· · ·P = 6.163 Å) und einem Kation „koordiniert“. Insgesamt liegt also eine im Vergleich zu einem klassischen 1:1-Salz wie NaCl doch deutlich unterschiedliche Verteilung der Ionen vor, was eindrücklich belegt, dass in molekularen Salzen die Pauling’schen Regeln deutlich weniger Gewicht haben, weil die Dispersions- und „lokalen“ elektrostatischen Wechselwirkungen wie C—H· · ·$\pi$ im

Tab. 1. Verbindungen mit ähnlichen Schichten von Komplexkationen wie in $[Cr(bpy)_3](PF_6)$.

| | CSD-Code | $a$ $(a/\sqrt{3})$ | $b$ | $c$ | $\beta$ | Raum-gruppe | Chiralität und Anzahl der Schichten in der Elementarzelle |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| $[Ni(bpy)_3]SO_4 \cdot 7.5\ H_2O$ [41] | BPYNIS | 22.703(1) (13.108) | 13.550(1) | 24.727(1) | 115.13(2) | $C2/c$ | $1\Delta + 1\Lambda$ |
| $[Zn(bpy)_3]\ S_2O_3 \cdot 7.0\ H_2O$ [42] | ROKHII | 22.940(7) (13.244) | 13.611(5) | 25.178(7) | 116.00(1) | $C2/c$ | $1\Delta + 1\Lambda$ |
| $[Ni(bpy)_3]\ S_2O_3 \cdot 7.0\ H_2O$ [43] | KOLXOY | 22.934(5) (13.241) | 13.481(3) | 24.904(5) | 115.65(3) | $C2/c$ | $1\Delta + 1\Lambda$ |
| $[Zn(bpy)_3]\ CrO_4 \cdot 7.5\ H_2O$ [44] | NEMPAW | 23.111(5)[aa] (13.343) | 13.737(3) | 23.369(5) | 104.68(3) | $C2/c$ | $1\Delta + 1\Lambda$ |
| $[Ni(bpy)_3]\ CrO_4 \cdot 7.5\ H_2O$ [45] | VADPUM | 22.939(5)[aa] (13.244) | 13.641 (3) | 23.351(5) | 104.69(3) | $C2/c$ | $1\Delta + 1\Lambda$ |
| $[Zn(bpy)_3]\ (CrO_4)_{0.5}NO_3 \cdot 6.5\ H_2O$ [46] | XUJDEL | 24.483(5)[aa] (14.135) | 13.992(3) | 21.556(4) | 90 | $Ccc2$ | $1\Delta + 1\Lambda$ |
| $[Ni(bpy)_3]OH \cdot 7.0\ H_2O$ [47] | SIBDOW | 22.525(4) (13.005) | 13.438(7) | 23.700(5) | 104.87(3) | $C2/c$ | $1\Delta + 1\Lambda$ |
| $[Ni(bpy)_3]Cl \cdot 5.5\ H_2O$ [38] | EGOVEB | 22.509(4)[aa] (13.005) | 13.410(2) | 23.781(4) | 105.39(2) | $C2/c$ | $1\Delta + 1\Lambda$ |
| $[Ru(bpy)_3](ClO_4)_2 \cdot 1\ H_2O$ [35] | YUMJOF | 22.977(6) (13.266) | 14.269(3) | 21.898(6) | 114.83(2) | $C2$ | $2\Delta$ (chemisch gespalten) |
| $[Zn(bpy)_3](ClO_4)_2 \cdot 1\ H_2O$ [35] | YUMJIZ | 23.099(4) (13.336) | 14.432(2) | 21.897(4) | 114.72(1) | $C2$ | $2\Delta$ or $2\Lambda$ (Konglomerat)[b] |
| $[Ni(bpy)_3]_2\ [V_4O_{12}] \cdot 11\ H_2O$ [48] | NOFTIL | 21.880(2) (12.632) | 13.918(1) | 23.829(2) | 105.745(1) | $C2/c$ | $1\Delta + 1\Lambda$ |
| $[Zn(bpy)_3]_2\ [V_4O_{12}] \cdot 11\ H_2O$ [49] | RUNXAZ | 21.910(4) (12.649) | 14.044(2) | 23.815(4) | 106.15(1) | $C2/c$ | $1\Delta + 1\Lambda$ |
| $[Ru(bpy)_3]_2\ [Co(CN)_6]Cl \cdot 8\ H_2O$ [50] | HIGZAY | 22.201(5) (12.818) | 13.667(3) | 22.087(4) | 90.43(2) | $C2$ | $1\Delta + 1\Lambda$ (Pseudoracemat) |
| $[Os(bpy)_3]_2[Cr(CN)_6Cl \cdot 8\ H_2O$ [51] | HIRDOB | 22.384(4) (12.923) | 13.827(4) | 22.186(3) | 90.70(2) | $C2$ | $1\Delta + 1\Lambda$ (Pseudoracemat) |
| $[Ru(bpy)_3]_2\ [Cr(CN)_6]Cl \cdot 8\ H_2O$ [52] | HIRFAP01 | 22.414(2) (12.941) | 13.7686(15) | 22.207(2) | 90.713(8) | $C2$ | $1\Delta + 1\Lambda$ (Pseudoracemat) |
| $[Ru(bpy)_3]_2\ [Cr(CN)_6]Br \cdot 8\ H_2O$ [52] | HIRDUH01 | 22.414(2) (12.941) | 13.814(2) | 22.299(2) | 90.531(8) | $C2$ | $1\Delta + 1\Lambda$ (Pseudoracemat) |
| $[Ni(bpy)_3]_2Cl_2\ [C_4H_4O_6] \cdot 12H_2O$ [53] | BPNTAR | 23.099(1)[a] (13.336) | 13.199(1) | 23.600(1) | 103.68(2) | $C2$ | $2\Lambda$ (Diastereomer) |
| $[Fe(bpy)_3]_2Cl_2\ [C_4H_4O_6] \cdot 11\ H_2O$ [36] | BUDKUG | 22.609(5)[a] (13.053) | 13.083(3) | 23.587(5) | 102.63(2) | $C2$ | $2\Lambda$ (Diastereomer) |
| $[Fe(bpy)_3]_2Br_2\ [C_4H_4O_6] \cdot 11\ H_2O$ [36] | BUDLER | 22.692(2)[a] (13.101) | 13.182(1) | 23.433(2) | 102.55(1) | $C2$ | $2\Lambda$ (Diastereomer) |
| $[Ru(bpy)_3]_2Cl_2\ [C_4H_4O_6] \cdot 12\ H_2O$ [36] | BUDLAN | 22.894(3)[a] (13.218) | 13.205(2) | 23.549(4) | 103.28(3) | $C2$ | $2\Lambda$ (Diastereomer) |
| $[Co(bpy)_3]_2Cl_2\ [C_4H_4O_6] \cdot n\ H_2O$ [36] | BUDLOB | 22.86(1)[a] (13.20) | 13.15(1) | 23.44(1) | 103.56(4) | $C2$ | $2\Lambda$ (Diastereomer) |
| $Na_{0.5}\ [Co(bpy)_3]Cl_{0.5}\ [C_4H_4O_6] \cdot 6.5\ H_2O$ [36] | BUDLIV | 22.607(5) (13.052) | 13.429(2) | 12.823(2) | 104.67(2) | $C2$ | $1\Delta$ (Diastereomer) |
| $Na_{0.5}\ [Fe(bpy)_3]Cl_{0.5}\ [C_4H_4O_6] \cdot 7.0\ H_2O$ [36] | BUDLUH | 22.55(1) (13.02) | 13.27(1) | 12.80(1) | 104.99(4) | $C2$ | $1\Delta$ (Diastereomer) |
| $Na_{0.5}\ [Ru(bpy)_3]Cl_{0.5}\ [C_4H_4O_6] \cdot n\ H_2O$ [36] | BUDMAO | 22.712(5) (13.113) | 13.334(3) | 12.765(3) | 105.28(2) | $C2$ | $1\Delta$ (Diastereomer) |
| $Na_{0.5}\ [Ni(bpy)_3]Cl_{0.5}\ [C_4H_4O_6] \cdot 7.0\ H_2O$ [36] | BUDMES | 22.547(4) (13.018) | 13.387(2) | 12.826(2) | 104.50(1) | $C2$ | $1\Delta$ (Diastereomer) |
| $[Re(bpy)_3](PF_6)$ [32] | TOVGUG | 13.793(3) | 13.793(3) | 51.44(3) | | $R\bar{3}c$ | $3\Delta + 3\Lambda$ |
| $[Cr(bpy)_3](PF_6)$[c] | – | 13.621(1) | 13.621(1) | 53.037(3) | 90 | $R\bar{3}c$ | $3\Delta + 3\Lambda$ |
| $[Ni(bpy)_3](ZnCl_4)$ [54] | XEQCUR | 13.343(2) | 13. 343(2) | 58.932(12) | 90 | $R\bar{3}c$ | $3\Delta + 3\Lambda$ |
| $[Ru(bpy)_3](PF_6)_2 \cdot 1.5\ C_2H_6O$ [8] | HUHHAT | 13.8133(7) | 13.8133(7) | 11.6523(7) | 90 | P321 (Konglomerat)[b] | $1\Delta$ oder $1\Lambda$ |
| $[Cr(bpy)_3](PF_6)_2 \cdot 1.5\ C_2H_6O$[c] | – | 13.8037(9) | 13.8037(9) | 11.6785(7) | 90 | P321 (Konglomerat)[b] | $1\Delta$ oder $1\Lambda$ |

[a] Zur besseren Vergleichbarkeit wurde eine Aufstellung gewählt, in der $a$ und $c$ gegenüber dem Originalzitat vertauscht wurden. –[aa] $a$ und $b$ gegenüber dem Originalzitat vertauscht. –[b] Ein Konglomerat ist in diesem Zusammenhang eine mechanische Mischung von $\Delta$- und $\Lambda$-Kristallen als Resultat einer spontanen Racemattrennung bei der Kristallisation.

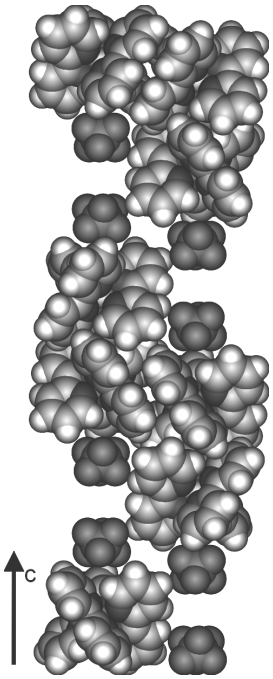


Abb. 6. Stränge von Kationen- und Anionen-Pärchen entlang *c* in $[Cr(bpy)_3](PF_6)$.

Vergleich zur Madelung-Energie an Bedeutung gewinnen [56].

*$[Cr(bpy)_3](PF_6)_2$*

*Molekülstruktur*

Die Zentralatome sitzen auf der 2*d*-Lage mit $C_3$-Punktsymmetrie. Der mittlere Cr—N-Abstand (2.077 Å) und der „ligand-bite"-Winkel (78.24°) sind nur wenig verschieden von den Werten für die analogen $Cr^{I}$- (2.015 Å, 78.6°) und $Cr^{III}$-Verbindungen (2.045 Å, 79.1°). Die Pyridinringe sind 4.0(2)° gegeneinander verdrillt.

*Packungsmuster*

Wie bereits erwähnt, reiht sich die Kristallstruktur von $[Cr(bpy)_3](PF_6)_2 \cdot 1.5\ CH_3COCH_3$ ein in die große in Tab. 1 aufgeführte 2D-Strukturfamilie (Abb. 7). Dennoch ist die Kristallstruktur in mehrfacher Hinsicht singulär. In der Elementarzelle ist nur eine Schicht vorhanden und diese wird orthogonal weiter gestapelt. Die Struktur ist enantiomorph, d. h. es kommt bei der Kristallisation der racemischen Lösung zur spontanen Racemattrennung, es entsteht ein Konglomerat aus $\Lambda$- und $\Delta$-Kristallen. Die Struktur, die auch noch für M = Ru, Co und V beobachtet

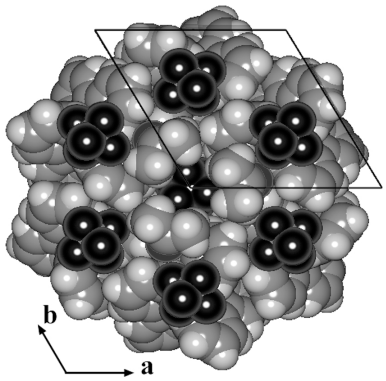


Abb. 7. Schichten von Komplexkationen in der *ab*-Ebene von $[Cr(bpy)_3]\ (PF_6)_2 \cdot 1.5\ CH_3COCH_3$.

wird, reiht sich damit in eine lange Liste von Fällen spontaner Racemattrennung unter $[M(bpy)_3]$-Verbindungen ein: $[Ni(bpdz)_3](ClO_4)_2$ [28], $[M(bpy)_3](PF_6)_2 \cdot 1.5\ CH_3COCH_3$ (M = Ru, Cr, Co, V) [8], $\gamma$- $[M(bpy)_3](PF_6)_2$ (M = Mn, Co, Ni, Cu, Zn) [13], $[Co(bpy)_3]Cl_2 \cdot 2\ H_2O \cdot EtOH$ [20] und $[M(bpy)_3](BF_4)_2$ (M = Zn, Ru, Os) [40]. Aus dieser Liste ist auch ersichtlich, dass das Auftreten von Polymorphie in dieser Verbindungsklasse ein weitverbreitetes Phänomen ist. Ob eine beobachtete Kristallstruktur tatsächlich das thermodynamische Minimum darstellt, ist im Einzelfall zu klären, was bei einer empfindlichen Substanz wie $[Cr(bpy)_3](PF_6)_2 \cdot 1.5\ CH_3COCH_3$ sehr schwierig ist. Ob es sich hier, wie für die isomorphe Ru-Verbindung [8] belegt, um ein metastabiles Ostwald-Produkt handelt, konnte daher nicht geklärt werden.

In der *ab*-Ebene ergibt sich das bekannte hexagonale Muster (Abb. 7). Der Cr···Cr-Abstand innerhalb der Schicht beträgt 8.3050(6) Å. Die Schichten sind aber stärker gewellt als in $[Cr(bpy)_3](PF_6)$, die benachbarten Komplexe sind in *c* um 2.337 Å gegeneinander versetzt (Abb. 8). In den Hohlraum der Schicht taucht wieder von oben und unten ein symmetrieäquivalentes Anion ein, das auf der 2*c*-Lage in $0, 0, z$ sitzt und $C_3$-Symmetrie besitzt.

In der Stapelrichtung ergeben sich im Gegensatz zu $[Cr(bpy)_3](PF_6)$ keine direkten Kation···Kation-Kontakte mehr. Die T-förmige $\pi$–$\pi$-Wechselwirkung wird aufgegeben, die Kationen werden getrennt durch das zweite symmetrieunabhängige Gegenion. Dieses $[PF_6]^-$-Molekül sitzt wie das Kation auf der dreizähligen Drehachse (Abb. 8). Die Elektronendichte an diesem Ort lässt sich aber besser wiedergeben, wenn man das Oktaeder mit seiner Pseudo-$C_4$-

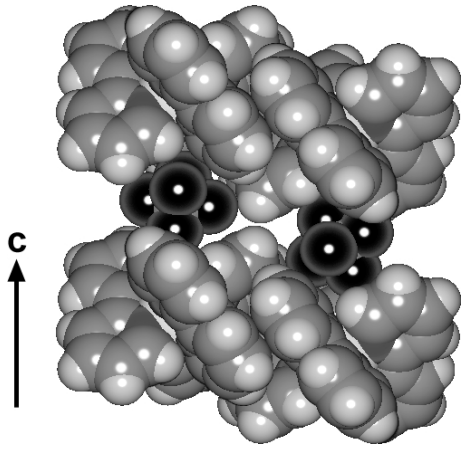


Abb. 8. Kationen/Anionen-Stränge entlang *c* in $[Cr(bpy)_3](PF_6)_2 \cdot 1.5\ CH_3COCH_3$.

Achse ungefähr entlang *c* ausrichtet und eine Fehlordnung um die 3-zählige Achse akzeptiert. Fehlordnungen des nahezu sphärischen $[PF_6]^-$-Anions sind nicht ungewöhnlich. Inwieweit es sich in diesem Fall um eine statische und/oder dynamische Fehlordnung handelt, wurde nicht überprüft.

Durch den Einbau dieses zweiten Anions nimmt der Abstand zwischen den Kationenschichten auf 11.6785(7) Å zu, wodurch über dem hexagonalen Hohlraum gegenüber der $Cr^I$-Struktur zusätzlicher Platz entsteht, der durch drei Acetonmoleküle aufgefüllt wird. Diese sind um die zweizählige Achse fehlgeordnet, ein für Solvate durchaus übliches Phänomen [57].

Die Verteilung der Monopole in dieser Struktur entspricht eher den Erwartungen als in $[Cr(bpy)_3](PF_6)$. Jedes Kation ist trigonal prismatisch von den Anionen im Hohlraum umgeben (Cr···P = 8.095 und 8.811 Å) und dieses Prisma ist durch die zwei Anionen entlang der Stapelachse überdacht (Cr···P = 5.783 und 5.901 Å). Die Abstände zu den Anionen auf der angrenzenden $1/3, 2/3, z$-Lage betragen im Mittel 8.729 und 11.375 Å. In $0, 0, z$ laufen aber reine Anionenketten mit alternierenden Abständen (P···P = 5.179 bzw. 6.500 Å).

### *$[Cr(bpy)_3](PF_6)_3$*

$[Cr(bpy)_3](PF_6)_3$ [27] ist isomorph mit $[Ru(bpy)_3](PF_6)_3$ [14] und kristallisiert in $R\bar{3}c$ mit $a = 17.9842(23), c = 19.9617(37)$ Å und Z = 6. Im Gegensatz zu $[Cr(bpy)_3](PF_6)$ und $[Cr(bpy)_3](PF_6)_2$ handelt es sich hier nicht um eine Schichtstruktur.

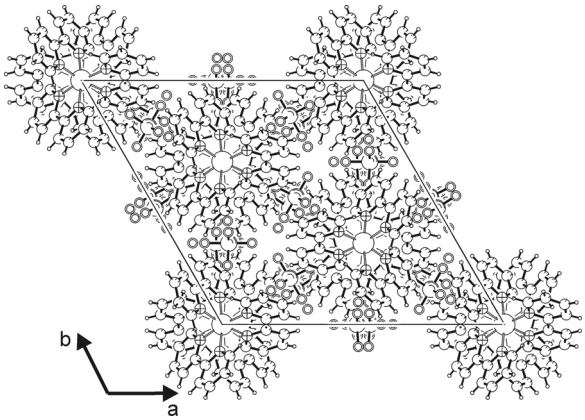


Abb. 9. Packung in $[Cr(bpy)_3](PF_6)_3$.

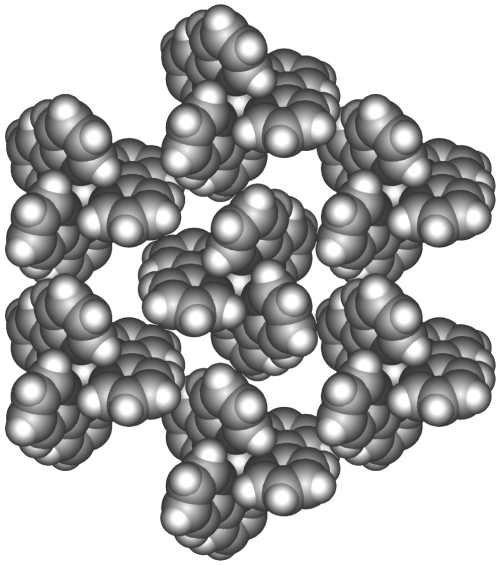

Abb. 10. Das Komplexkation in der Mitte realisiert drei shifted-$\pi$-stacks über jeweils einen Pyridinring mit den drei oberhalb und unterhalb der Papierebene liegenden benachbarten Komplexkationen in $[Cr(bpy)_3](PF_6)_3$ (Blick entlang *c*).

Entlang *c* laufen in $0, 0, z$; $1/3, 2/3, z$ und $2/3, 1/3, z$ streng racemische Kationenstränge mit den bereits bekannten T-förmigen $\pi$–$\pi$-Wechselwirkungen und einem Cr···Cr-Abstand von $c/2 = 9.981$ Å. Die Projektion in die *ab*-Ebene täuscht eine Komplexverteilung ähnlich wie in $\alpha$-$[Ru(bpy)_3](PF_6)_2$ oder $[Ru(bpy)_3]^0$ vor (Abb. 9). Tatsächlich verlangt die *R*-Zentrierung aber, dass je drei der benachbarten Kationenstränge um 3.326 Å in *c* nach oben bzw. nach unten versetzt sind (Abb. 10). Die Projektion des Cr···Cr-Vektors in die *ab*-Ebene beträgt 10.383 Å und

nachdem die sechs benachbarten Säulen entgegengesetzte Chiralität aufweisen, lässt sich mit den jeweils drei auf der gleichen Höhe sitzenden Kationen ein shifted-$\pi$-stack für die drei unteren bzw. drei oberen Bipyridinhälften realisieren. Bei einem Abstand der Mitten der benachbarten Pyridinringe von 4.784 Å und einem Diederwinkel von 0.4° beträgt das Lot zwischen den beiden Pyridinebenen nur 3.261 Å, liegt also unter dem vdW-Abstand zwischen zwei C-Atomen. In dieser Packung sind also sowohl versetzt parallele, als auch T-förmige $\pi$–$\pi$-Wechselwirkungen vertreten.

*Schlussfolgerungen*

Im Vergleich der verschiedenen Oxidationsstufen kann man festhalten, dass unabhängig vom Kationen/Anionen-Verhältnis im Kristall immer Möglichkeiten zur Realisierung von $\pi$–$\pi$-Wechselwirkungen zwischen Komplexkationen realisiert werden. Dies unterstreicht die Bedeutung dieser verhältnismäßig schwachen Wechselwirkungen für die beobachteten Packungsmuster. Die Madelung-Energie verliert in molekularen Salzen relativ zu den $\pi$–$\pi$-Wechselwirkungen deutlich an Bedeutung. Dies wird auch durch die „Robustheit“ des in Tab. 1 zusammengestellten 2D Strukturelementes beeindruckend unterlegt. Diese Invarianz ist um so erstaunlicher, als bei den analogen Verbindungen $[M(bpy)_3](PF_6)_2$ (M = Ru, Ni, Zn) [13] allein der Wechsel des Zentralatoms zum Schalten zwischen zwei Strukturtypen führt.

## Experimenteller Teil

*[Cr(bpy)$_3$](PF$_6$)*

$[Cr(bpy)_3](PF_6)$ ist über die Reduktion von $[Cr(bpy)_3](PF_6)_2$ mit Mg in Gegenwart von $NH_4PF_6$ zugänglich und ist erwartungsgemäß sehr luftempfindlich [58]. Einkristalle lassen sich mittels Eindiffusion von Ether in eine Acetonlösung erhalten, wodurch man aber nur ein verwachsenes Konglomerat von schwarzen Oktaedern erhält. Davon mechanisch abgetrennte Bruchstücke zeigen relativ breite Reflexe und streuen nicht sonderlich gut, was auch auf die Qualität des vermessenen Datensatzes durchschlägt. Auf Zwillingsbildung wurde sorgfältig geprüft, sie erhärtete sich aber nicht. Die molekularen Dimensionen sollten wegen der relativ hohen Standardabweichungen nicht überinterpretiert werden. Das Packungsmuster ist aber mit Sicherheit davon nicht betroffen. Zusätzliche Sicherheit gibt die 1996 publizierte, isomorphe $Re^{I}$-Verbindung, bei deren Strukturverfeinerung keinerlei Auffälligkeiten beobachtet wurden [32].

*Kristalldaten:* $C_{30}H_{24}N_6CrF_6P$, M = 665.52, trigonal, $R\bar{3}c$ (Nr. 167), $a = 13.6213(12)$, $c = 53.037(10)$ Å, $V = 8522.1(19)$ Å$^3$, $Z = 12$, $D_x = 1.556$ gcm$^{-3}$, Mo-$K_\alpha$ Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å), Graphit Monochromator, $\mu = 0.531$ mm$^{-1}$, $T = 173(1)$ K, schwarze quadratische Pyramide ($0.40 \times 0.40 \times 0.24$ mm), Präparation und Messung in Perfluorpolyether RS 3000 [59]. – *Datensammlung:* Stoe IPDS Diffraktometer, 8043 gemessene Reflexe, 1560 symmetrieunabhängige Reflexe, $R_{\text{int.}} = 0.079$, 828 beobachtete Reflexe ($I_o > 2\sigma(I_o)$), $\theta_{\max} = 24.5°$, $h = -15 \rightarrow 15$, $k = -15 \rightarrow 13$, $l = -41 \rightarrow 61$, keine Absorptionskorrektur. – Verfeinerung gegen $F^2$ unter Verwendung aller Reflexe (*SHELXL*), H-Atome auf den Schweratomen „reitend“, $wR(F^2) = 0.1296$, $R(F) = 0.0876$, $S = 2.76$, 133 Parameter, $(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$, $\Delta\rho_{\max} = 0.92$ e Å$^{-3}$ (auf der 3-zähligen Achse zwischen Anion und Kation), $\Delta\rho_{\min} = -0.41$ e Å$^{-3}$.

*[Cr(bpy)$_3$](PF$_6$)$_2$*

$[Cr(bpy)_3]^{2+}$ ist problemlos über die Reaktion von $CrCl_2$ mit der äquivalenten Menge 2,2'-Bipyridin und anschließender Fällung mit $NH_4PF_6$ zugänglich [58] und lässt sich in Aceton über neutralem Aluminiumoxid chromatographisch reinigen. Einkristalle der in Lösung luftempfindlichen Substanz lassen sich, wie im Falle der $Cr^{I}$-Verbindung, mittels Eindiffusion von Ether in eine Acetonlösung erhalten, wodurch man aber wieder nur ein verwachsenes Konglomerat von schwarzen Oktaedern erhält.

*Kristalldaten:* $[Cr(C_{10}H_8N_2)_3](PF_6)_2 \cdot 1.5\ C_3H_6O$, M = 897.47, trigonal, $P321$ (Nr. 150), $a = 13.8037(9)$, $c = 11.6785(7)$ Å, $V = 1927.1(2)$ Å$^3$, $Z = 2$, $D_x = 1.5467(2)$ gcm$^{-3}$, Mo-$K_\alpha$ Strahlung ($\lambda = 0.71069$ Å), Graphit Monochromator, $\mu = 0.478$ mm$^{-1}$, $T = 173(1)$ K, schwarze quadratische Pyramide ($0.36 \times 0.27 \times 0.21$ mm), Präparation und Messung in Perfluorpolyether RS 3000 [59]. – *Datensammlung:* Stoe IPDS Diffraktometer, 5859 gemessene Reflexe, 2154 symmetrieunabhängige Reflexe, $R_{\text{int.}} = 0.0248$, 1920 beobachtete Reflexe ($I_o > 2\sigma(I_o)$), $\theta_{\max} = 24.6°$, $h = -16 \rightarrow 12$, $k = -13 \rightarrow 16$, $l = -13 \rightarrow 11$, keine Absorptionskorrektur. – Verfeinerung gegen $F^2$ unter Verwendung aller Reflexe (*SHELXL*), H-Atome auf den Schweratomen „reitend“, $wR(F^2) = 0.1110$, $R(F) = 0.0408$, $S = 1.062$, Flack-Parameter [60] $= -0.18(3)$, 230 Parameter, $(\Delta/\sigma)_{\max} < 0.001$, $\Delta\rho_{\max} = 0.392$ e Å$^{-3}$, $\Delta\rho_{\min} = -0.288$ e Å$^{-3}$.

*Dank*

Diese Arbeiten wurden von der DFG unterstützt, der wir herzlich danken möchten.

[1] D. Huttner, J. Breu, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.
[2] F. Blau, Berichte **21**, 1077 (1888).
[3] W. W. Brandt, F. P. Dwyer, E. C. Gyarfas, Chem. Rev. **54**, 959 (1954).
[4] W. R. McWhinnie, J. D. Miller, Adv. Inorg. Chem. Rad. **12**, 135 (1969).
[5] A. A. Schilt, Analytical Applications of 1,10-Phenanthroline and Related Compounds, Pergamon Press, Oxford (1969).
[6] A. Juris, V. Balzani, F. Barigelletti, S. Campagna, P. Belser, A. von Zelewsky, Y. Kawanishi, N. Kitamura, S. Tazuke, Coord. Chem. Rev. **28**, 2968 (1989).
[7] K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, Coord. Chem. Rev. **77**, 347 (1998).
[8] J. Breu, W. Seidl, D. Huttner, F. Kraus, Chem.-Eur. J. **8**, 4454 (2002).
[9] F. J. Carver, C. A. Hunter, D. J. Livingstone, J. F. McCabe, E. M. Seward, Chem.-Eur. J. **8**, 2848 (2002).
[10] C. A. Hunter, K. R. Lawson, J. Perkins, C. J. Urch, J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2 , 651 (2001).
[11] E. Perez-Cordero, C. Campana, L. Echegoyen, Angew. Chem. **109**, 85 (1997); Angew. Chem. Int. Ed. **36**, 137 (1997).
[12] D. P. Rillema, D. J. Jones, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 849 (1979).
[13] J. Breu, H. Domel, A. J. Stoll, Eur. J. Inorg. Chem. 2401 (2000).
[14] M. Biner, H.-B. Bürgi, A. Ludi, C. Röhr, J. Am. Chem. Soc. **114**, 5197 (1992).
[15] S. Dick, Z. Kristallogr.-NCS **213**, 356 (1998).
[16] H. Weiss, J. Strähle, Z. Naturforsch. **39b**, 1453 (1984).
[17] H. A. Goodwin, D. L. Kepert, J. M. Patrick, B. W. Skelton, A. H. White, Aust. J. Chem. **37**, 1817 (1984).
[18] S. E. Ronco, M. E. G. Posse, P. J. Aymonino, O. E. Piro, B. E. Rivero, R. Mercader, E. E. Castellano, J. Cryst. Spectrosc. Res. **16**, 585 (1986).
[19] B. N. Figgis, B. W. Skelton, A. H. White, Aust. J. Chem. **31**, 57 (1978).
[20] D. J. Szalda, C. Creutz, D. Mahajan, N. Sutin, Inorg. Chem. **22**, 2372 (1983).
[21] K. Yanagi, Y. Ohashi, Y. Sasada, Y. Kaizu, H. Kobayashi, Bull. Chem. Soc. Jpn. **54**, 118 (1981).
[22] S. Decurtins, H. W. Schmalle, R. Pellaux, P. Schneuwly, A. Hauser, Inorg. Chem. **35**, 1451 (1996).
[23] D. J. Szalda, D. H. Macartney, N. Sutin, Inorg. Chem. **23**, 3473 (1984).
[24] S. Herzog, Studien zur Koordinationschemie der Metalle, Verlag der deutschen Wissenschaft, Berlin (1974).
[25] E. Koenig, S. Herzog, J. Inorg. Nucl. Chem. **32**, 585 (1970).
[26] G. Albrecht, Z. Chem. **3**, 182 (1963).
[27] K. V. Goodwin, W. T. Pennington, J. D. Petersen, Inorg. Chem. **28**, 2016 (1989).
[28] D. Onggo, A. D. Rae, H. A. Goodwin, Inorg. Chim. Acta **178**, 151 (1990).
[29] D. P. Rillema, D. S. Jones, C. Woods, H. A. Levy, Inorg. Chem. **31**, 2935 (1992).
[30] S. F. Mason, Molecular Optical Activity and the Chiral Discriminations, Cambridge University Press, Cambridge (1982).
[31] R. Kuroda, P. Biscarini, Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Tec. A. **278**, A 275 (1996).
[32] L. E. Helberg, S. D. Orth, M. Sabat, W. D. Harman, Inorg. Chem. **35**, 5584 (1996).
[33] M. H. Chisholm, J. C. Huffman, I. P. Rothwell, P. G. Bradley, N. Kress, W. H. Woodruff, J. Am. Chem. Soc. **103**, 4945 (1981).
[34] I. Dance, M. Scudder, J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1341 (1998).
[35] E. Krausz, H. Riesen, A. D. Rae, Aust. J. Chem. **48**, 929 (1995).
[36] T. Tada, J. Sci. Hiroshima Univ. A**46**, 73 (1982).
[37] R. A. Palmer, T. S. Piper, Inorg. Chem. **5**, 864 (1966).
[38] C. Ruiz-Perez, P. A. L. Luis, F. Lloret, M. Julve, Inorg. Chim. Acta **336**, 131 (2002).
[39] A. J. Finney, M. A. Hitchman, D. L. Kepert, C. L. Raston, G. L. Rowbottom, A. H. White, Aust. J. Chem. **34**, 2177 (1981).
[40] J. Ferguson, F. Herren, G. M. McLaughlin, Chem. Phys. Lett. **89**, 376 (1982).
[41] A. Wada, C. Katayama, J. Tanaka, Acta Crystallogr. B**32**, 1121 (1976).
[42] S. Baggio, M. I. Pardo, R. Baggio, M. T. Garland, Acta Crystallogr. C**53**, 1570 (1997).
[43] E. Freire, S. Baggio, A. Mombru, R. Baggio, Acta Crystallogr. C**56**, 541 (2000).
[44] A. Wojciechowska, Z. Staszak, W. Bronowska, A. Pietraszko, M. Cieslak-Golonka, Polyhedron **20**, 2063 (2001).
[45] A. Pietraszko, W. Bronowska, A. Wojciechowska, Z. Staszak, M. Cieslak-Golonka, Pol. J. Chem. **76**, 309 (2002).
[46] A. Wqjciechowska, W. Bronowska, A. Pietraszko, Z. Staszak, M. Cieslak-Golonka, J. Mol. Struc. **608**, 151 (2002).

[47] G. Xiuying, Z. Wenxiang, C. Aili, S. Lianchun, W. Fengshan, Jilin Daxue Ziran Kex. Xue. **7**, 89 (1997).
[48] G. Y. Yang, D. W. Gao, Y. Chen, J. Q. Xu, Q. X. Zeng, H. R. Sun, Z. W. Pei, Q. Su, Y. Xing, Y. H. Ling, H. Q. Jia, Acta Crystallog **54**, 616 (1998).
[49] Y. P. Zhang, P. J. Zapf, L. M. Meyer, R. C. Haushalter, J. Zubieta, Inorg. Chem. **36**, 2159 (1997).
[50] H. Tamura, N. Ikeda, T. Iguro, T. Ohno, G. Matsubayashi, Acta Crystallogr. C**52**, 1394 (1996).
[51] T. Otsuka, N. Takahashi, N. Fujigasaki, A. Sekine, Y. Ohashi, Y. Kaizu, Inorg. Chem. **38**, 1340 (1999).
[52] T. Otsuka, A. Sekine, N. Fujigasaki, Y. Ohashi, Y. Kaizu, Inorg. Chem. **40**, 3406 (2001).
[53] A. Wada, C. Katayama, J. Tanaka, Acta Crystallogr. B**32**, 3194 (1976).
[54] S. H. Lin, Z. K. Wang, B. H. Zhang, H. M. Hu, J. S. Huang, Chin. J. Struct. Chem. **19**, 95 (2000).
[55] A. Gavezzotti, Cryst. Rev. **7**, 5 (1998).
[56] J. Breu, H. Domel, P.-O. Norrby, Eur. J. Inorg. Chem. 2409 (2000).
[57] A. Gavezzotti, G. Filippini, in A. Gavezzotti (eds): Theoretical Aspects and Computer Modeling of the Molecular Solid State, p. 61, John WSons, Chichester (1997).
[58] G. Brauer, Handbuch der präparativen anorganischen Chemie, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart (1981).
[59] T. Kottke, D. Stalke, J. Appl. Crystallogr. **26**, 615 (1993).
[60] H. D. Flack, Acta Crystallogr. A**39**, 876 (1983).