

**Universität
Rostock**



Traditio et Innovatio

Untersuchung des Lösungsverhaltens von Natrium- und Silberhalogeniden sowie einiger Pniktogenhalogenide in ionischen Flüssigkeiten

Bachelorarbeit

zur

Erlangung des akademischen Grades

Bachelor of Science (B.Sc.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Philip Stoer, geb. am 13.12.1991 in Pritzwalk

Rostock, 29.07.2013

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Mai 2014 bis Juli 2014 am Institut für Chemie der Universität Rostock am Lehrstuhl für Anorganische Chemie in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Axel Schulz angefertigt.

1. Gutachter: Prof. Dr. Axel Schulz
2. Gutachter: Dr. Jörg Harloff

ERKLÄRUNG

Ich versichere hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe. Dazu habe ich keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen habe ich als solche kenntlich gemacht.

Rostock, 29.07.2014

.....
Philip Stoer

Danksagung

Ganz besonderer Dank gilt Prof. Dr. Axel Schulz für die Vergabe des interessanten Forschungsthemas und für die Bereitstellung des Arbeitsplatzes im Labor.

Des Weiteren bedanke ich mich bei meinem Betreuer Dr. Jörg Harloff für die hilfreichen Gespräche und für die ständige Hilfsbereitschaft sowie für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Ich möchte mich auch ganz herzlich bei Sebastian Lorenz und Alrik Stoffers bedanken, die mich in die Arbeitsweise im Labor eingearbeitet haben und mich während meiner Arbeitszeit im Labor stetig unterstützten und für Fragen immer ein offenes Ohr hatten.

Weiterer Dank gilt Dr. Alexander Villinger und Frau Isabell Schicht für die Vermessung der Einkristalle und die Strukturaufklärung.

Auch möchte ich mich bedanken bei der Analytischen Abteilung, bei Dr. Dirk Michalik, Frau Brigitte Goronzi und Frau Heike Borgwaldt für die Anfertigung der NMR-Spektren, bei Frau Duncker für die Anfertigung der Elementaranalysen und bei Frau Jana Unger für die Wassergehaltsbestimmung via Karl-Fischer-Titration.

Außerdem möchte ich mich bei Benny Kunkel und Lukas Chojetzki, mit denen ich das Chemie-Studium zusammen bestreite und die mich während der letzten 3 Jahre im Studienalltag unterstützt haben, bedanken. Außerdem sorgten sie für viele angenehme und lustige Stunden während des Laboralltags und der vorlesungsfreien Zeit.

Last but not least bedanke ich mich bei meinen Eltern und meiner Familie, nicht nur für die finanzielle Unterstützung, sondern auch dafür, dass sie immer hinter mir standen und mir den Rücken gestärkt haben.

Vielen Dank!

Zusammenfassung

Der erste Teil dieser Arbeit beschäftigt sich mit der Synthese Ionischer Flüssigkeiten, wie [BMIm]₃[TCMeI] und [HexMIm]₃[TCMeI], welche für Lösungsversuche von Natrium-, Silber- sowie einiger Pniktogenhalogenide verwendet werden sollten.

Der zweite Teil und zugleich Schwerpunkt dieser Arbeit setzt sich mit Lösungsversuchen in Ionischen Flüssigkeiten auseinander. Es stellte sich heraus, dass die Löslichkeit der Natriumsalze in den ILs am geringsten ist, wobei sich NaI aber am besten löst. Die Silberhalogenide weisen die größte Löslichkeit in [BMIm][OAc] und [EMIm][DCA] auf, wobei es bei der acetathaltigen IL in allen Fällen zur Bildung eines Niederschlags kommt. Die Pniktogenhalogenide lösen sich, bis auf BiF₃, in allen ILs zu einem hohen Grad. Ausnahme bildet dabei [BMIm][NTf₂], welches sich auch als schlechtestes Lösungsmedium herausstellte.

Während der Lösungsversuche konnten Kristalle des Systems [EMIm][TCM] + AgI und [EMIM][TCM] + NaI gezüchtet werden. Die Kristalle des ersten Systems wurden mit Einkristallröntgenstrukturanalyse untersucht und es stellte sich heraus, dass es sich um die neuartige Verbindung [EMIm][Ag₂X₃] (X = 1.16 Br, 1.84 I) handelt.

Summary

The first part of this work shows the synthesis of ionic liquids like [BMIm]₃[TCMeI] and [HexMIm]₃[TCMeI], in which solubility studies of sodium-, silver- and some pnictogenhalid salts should be carried out.

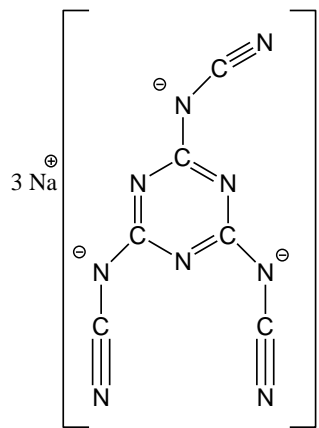
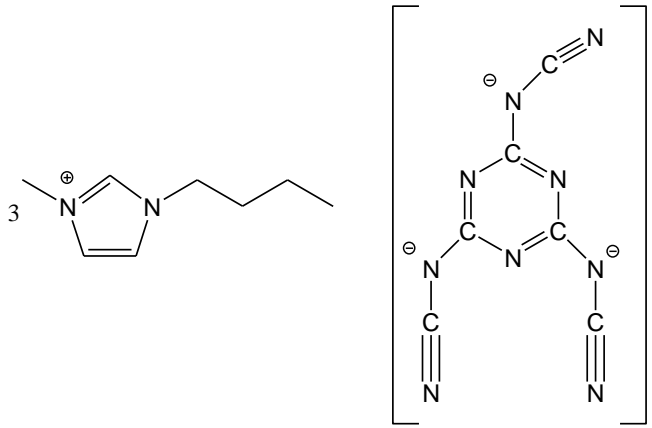
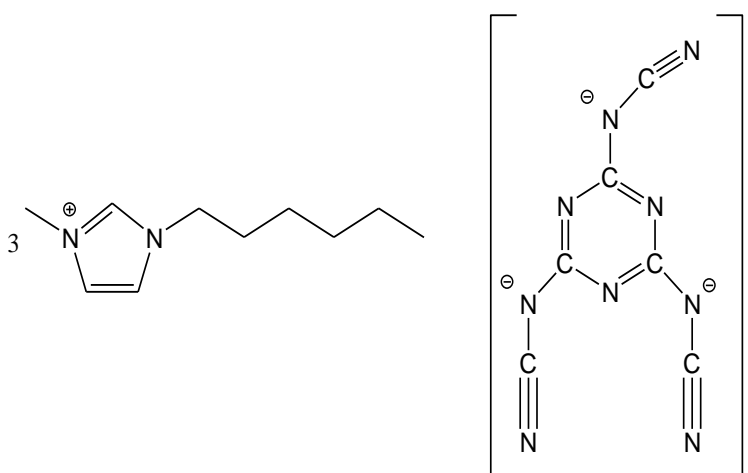
Solubility studies in ILs are the second part and focus of this work. It has shown that the solubility of sodiumhalids is relatively small, whereas NaI shows the best solubility behaviour. Silverhalids possess the best solubility in [BMIm][OAc] and in [EMIm][DCA]. In case of [BMIm][OAc] a precipitate is formed, with every single silversalt. Pnictogenhalid salts are soluble in every IL, except from [BMIm][NTf₂], which was found to be the worst solvent. Furthermore that fact doesn't apply to BiF₃, which is also only slightly soluble.

During solubility studies, crystals of the system [EMIm][TCM] + AgI and [EMIm][TCM] + NaI were obtained. Crystals of the first system were characterized via single-crystal-X-ray diffraction. It emerges to be a new compound, with the formula [EMIm][Ag₂X₃] (X = 1.16 Br, 1.84 I).

Inhalt

Verzeichnis der synthetisierten Verbindungen.....	VII
Abkürzungsverzeichnis	VIII
Vom SI-System abweichende Einheiten	IX
1 Zielsetzung	10
2 Einleitung	11
2.1 Ionische Flüssigkeiten.....	11
2.2 Ionische Flüssigkeiten als Lösungs- und Kristallisationsmedium.....	16
3 Ergebnisse und Diskussion.....	20
3.1 Synthetisierte ILs	20
3.1.1 Trimerisierung von $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ zu $\text{Na}_3[\text{C}_3\text{N}_6(\text{CN})_3]$	20
3.1.2 Synthese von 1-Butyl-3-methylimidazoliumtricyanmelaminat	22
3.1.3 Synthese von 1-Hexyl-3-methylimidazoliumtricyanmelaminat	24
3.2 Im Arbeitskreis synthetisierte CN-funktionalisierte IIs.....	25
3.2.1 Synthese von 1-Alkyl-3-methylimidazoliumdicyanamid	25
3.2.2 Synthese von 1-Alkyl-3-methylimidazoliumtricyanmethanid.....	27
3.3 Löslichkeitsversuche der Halogensalze von Natrium, Silber und einiger Phiktogene in Ionischen Flüssigkeiten.....	28
3.3.1 Einleitung	28
3.3.2 Lösungsversuche in $[\text{BmIm}][\text{OTf}]$	30
3.3.3 Lösungsversuche in $[\text{BmIm}][\text{NTf}_2]$	31
3.3.4 Lösungsversuche in $[\text{BmIm}][\text{OAc}]$	32
3.3.5 Lösungsversuche in $[\text{EmIm}][\text{DCA}]$	35
3.3.6 Lösungsversuche in $[\text{EmIm}][\text{TCM}]$	37
3.3.7 Zusammenfassung und Erklärung der Lösungsergebnisse.....	39
3.4 Kristalle von $[\text{EmIm}][\text{Ag}_2\text{X}_3]$	41
4 Zusammenfassung und Ausblick.....	44
5 Anhang	45
5.1 Arbeitstechnik	45
5.2 Analysemethoden	46
5.3 Darstellung der Verbindungen	48
5.3.1 Natriumtricyanmelaminat.....	48
5.3.2 Butyl-3-methylimidazoliumtricyanmelaminat	49
5.4 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen	51
5.5 Abbildungsverzeichnis	52
6 Literaturverzeichnis.....	55

Verzeichnis der synthetisierten Verbindungen

Nummer	Verbindung
1	
2	
3	

Abkürzungsverzeichnis

bpp	1,3-Bis(4-pyridyl)propan	MDEA	Methoxyethylmethylmethanaminium
BMIIm	1-Butyl-3-methylimidazolium	MDMF	Methoxymethandimethyliminium
br	Broad (IR)	MMIm	1-Methyl-3-methylimidazolium
ChCl	Cholinchlorid	NMMO	N-Methyl-morpholin-N-oxid
DBU	1,8-Diazabicyclo[5.4.0]undec-7-en	NMR	<i>NuclearMagneticResonance</i> (Kernspinresonanzspektroskopie)
DCA	Dicyanamid	NTf₂	Bis(trifluoromethylsulfonyl)imid
DES	Deep Eutectic Solevnt	OAc	Acetat
DIMCARB	Dimethylammoniumdicarbat	OMIm	1-Octyl-3-methylimidazolium
DMF	Dimethylformamid	OTf	Triflat (Trifluormethansulfonat)
DMSO	Dimethylsulfoxid	ppm	<i>parts per million</i>
DSC	<i>Differential Scanning Calometry</i> (Dynamische Differenzkalorimetrie)	q	Quartett (NMR)
EA	Elementaranalyse	SIL	Switchable Ionic Liquid
EMIm	1-Ethyl-3-methylimidazolium	s	Strong (IR), Singulett (NMR)
EMPyrr	5-Ethoxy-1-methyl-3,4-dihydro-2H-pyrrolium	t	Triplett
EtCh	Ethylcholin	TCM	Tricyanmethanid
FAP	Tris(pentafluoroethyl)trifluorophosphat	TCMel	Tricyanmelaminat
FT	Fourir-Transformation	w	weak (IR)
HexMIm	1-Hexyl-3-methylimidazolium	δ	chemische Verschiebung
HMF	5-Hydroxymethylfurfural	eq.	Äquivalente
IL	Ionic Liquid (Ionische Flüssigkeit)	HV	Hochvakuum
IR	Infrarot		
LV	Lösungsversuch		
J	Kopplungskonstante		
m	<i>medium</i> (IR), Multiplett (NMR)		
MHz	Megahertz		

Vom SI-System abweichende Einheiten

Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Frequenz	MHz	Megahertz	$1 \text{ MHz} = 10^6 \text{ s}^{-1}$
	Hz	Hertz	$1 \text{ Hz} = 1 \text{ s}^{-1}$
Länge	Å	Ångström	$1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$
Temperatur	°C	Grad Celsius	$x^\circ\text{C} = (x + 273.15) \text{ K}$
Volumen	ml	Milliliter	$1 \text{ ml} = 1 \text{ cm}^3 = 10^{-6} \text{ m}^3$
	l	Liter	$1 \text{ l} = 10^{-3} \text{ m}^3$
Wellenzahl	cm^{-1}	reziproke Zentimeter	$1 \text{ cm}^{-1} = 100 \text{ m}^{-1}$
Zeit	h	Stunde	$1 \text{ h} = 3600 \text{ s}$
	min	Minute	$1 \text{ min} = 60 \text{ s}$
Masse	t	Tonne	$1 \text{ t} = 1000 \text{ kg}$
	g	Gramm	$1 \text{ g} = 10^{-3} \text{ kg}$
Stoffmenge	mmol	Millimol	$1 \text{ mmol} = 10^{-3} \text{ mol}$

1 Zielsetzung

Im Rahmen dieser Arbeit sollte eine Datenbank über das Löslichkeitsverhalten von diversen Metallhalogensalzen MX_n ($M = \text{Na}$ ($n = 1$), Ag ($n = 1$), As ($n = 3$), Sb ($n = 3$), Bi ($n = 3$), $X = \text{F}, \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$) in Ionischen Flüssigkeiten erstellt werden. Ziel war es, Vorhersagen über das Lösungsverhalten von Salzen zu treffen. Es sollten cyanidfunktionalisierte ILs synthetisiert werden, welche charakterisiert und ebenfalls in der Datenbank aufgenommen werden. Des Weiteren wurde erwartet, dass neue Verbindungen in den Flüssigkeiten kristallisieren, welche mittels Einkristallröntgenstrukturanalytik untersucht werden sollten.

2 Einleitung

2.1 Ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten (ILs) sind Salze, die schon bei geringen Temperaturen ($<100\text{ }^{\circ}\text{C}$) schmelzen.^[1,2] Häufig ist auch die Rede von den so genannten RTILs (Room Temperature Ionic Liquids), welche einen Schmelzpunkt aufweisen, der sich oftmals schon unter der Umgebungstemperatur befindet. P. Walden berichtete 1914 erstmals über solch eine Flüssigkeit. Dabei handelte es sich um Ethylammoniumnitrat, mit einem Schmelzpunkt von $12\text{ }^{\circ}\text{C}$.^[3] In Literaturwerken, wie von *P. Wasserscheid and T. Welton – Ionic Liquids in Synthesis*^[4], werden Erklärungen für physikalische Eigenschaften geliefert, wovon einige im Folgenden aufgegriffen und kurz erläutert werden. Die Ursache der niedrigen Schmelzpunkte liegt in den schwachen Coulomb-Kräften, die zwischen den Ionen wirken. Dem Kation, welches ein organisches Molekül ist, steht ein nur schwach koordinierendes Anion (WCA = weakly coordinating anion) gegenüber (in Abbildung 1 sind einige Vertreter dargestellt).

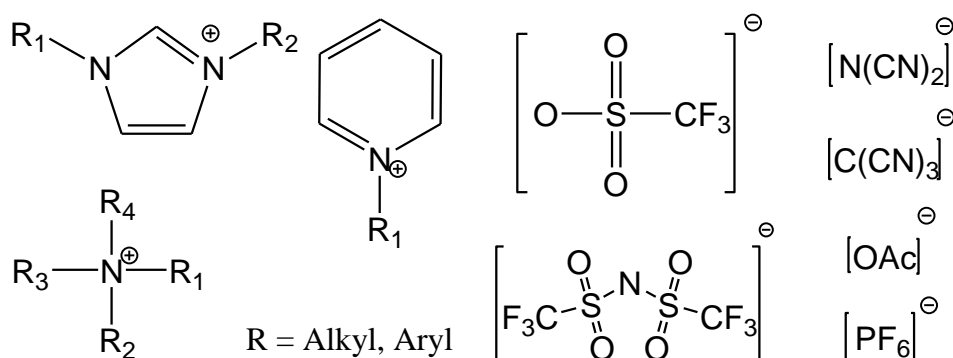


Abbildung 1. Standardmäßig verwendete schwach koordinierende Kationen und Anionen.

Das Kation besitzt oftmals sperrige Alkyl- oder Arylsubstituenten, welche erheblich zur Größe des Ions beitragen und die positive Ladung des Moleküls abschirmen. Auch das Anion trägt mit seiner Größe und der delokalisierten negativen Ladung zu einer Verringerung des Schmelzpunkts bei. Die Größe der Ionen sowie die schwach nach außen wirkenden Ladungen haben zur Folge, dass die elektrostatischen Wechselwirkungen abnehmen und der

Schmelzpunkt der Verbindung erniedrigt wird. Des Weiteren hat die Symmetrie der Moleküle einen entscheidenden Einfluss. So kommt es bei Verringerung dieser ebenfalls zu einer Erniedrigung des Schmelzpunktes. Wie zuvor erwähnt, trägt auch die Länge der Alkylkette des Kations zur Verringerung des Schmelzpunktes bei. So wird beispielsweise beim Imidazoliumkation eine Verringerung vom 1-Methyl-, bis hin zum 1-Heptyl-3-methylimidazolium beobachtet. Bei weiterer Verlängerung wird dieser Trend jedoch rückläufig und eine Erhöhung durch zunehmende Van-der-Waals-Wechselwirkungen ist die Folge.^[4,6] Des Weiteren können diese Substituenten im Raum frei rotieren, wodurch der Bildung eines Kristallgitters zusätzlich entgegen gewirkt wird. Werden die Substituenten an Anion und Kation variiert, so lassen sich Eigenschaften gezielt designen („Designer Solvents“).^[1] Durch Variation der Alkylkette, z.B. am 1-Alkyl-3-methylimidazoliumkation, lässt sich eine Feineinstellung der Dichte erreichen. So nimmt diese mit zunehmender Kettenlänge ab. Durch die Variation des Anions kann ebenfalls Einfluss auf die Dichte der IL genommen werden. Auch die Viskosität lässt sich gezielt beeinflussen, denn diese wird mit zunehmender Länge des Alkylsubstituenten des Kations vergrößert, da dann verstärkte Van-der-Waals-Wechselwirkungen mit dem Anion auftreten.

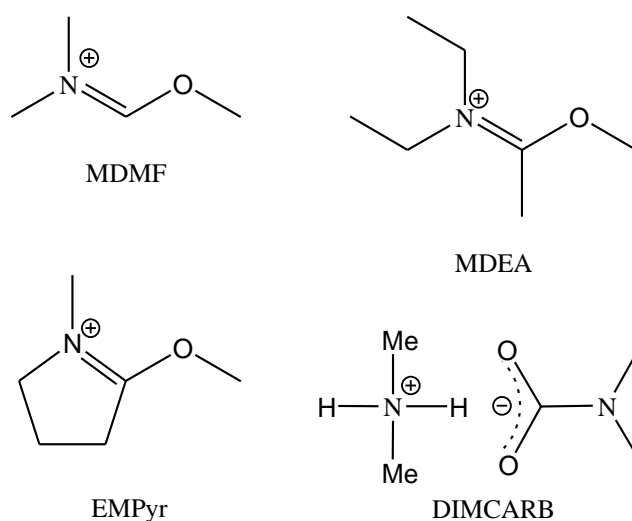


Abbildung 2. Schwach koordinierende Kationen sowie die IL DIMCARB.

Da Ionische Flüssigkeiten einen kaum messbaren Dampfdruck besitzen (bei Raumtemperatur), ist eine Reinigung durch Destillation in den meisten Fällen nicht möglich. Daher muss schon während der Synthese mit reinen Edukten sowie absoluten Lösungsmitteln

gearbeitet werden und entstehende Nebenprodukte sind sorgfältig abzutrennen, da diese die physikalischen und chemischen Eigenschaften der IL beeinflussen (z.B. Farbe, Lösungsverhalten, Katalysatoreigenschaft).^[4] Ein weiteres Problem stellt Wasser dar, welches oftmals durch Wasserstoffbrücken fest an die Ionische Flüssigkeit koordiniert und physikalische Eigenschaften, wie z.B. die Viskosität, erheblich beeinflusst.^[4] Auch hydrophobe ILs besitzen oftmals stark hygroskopische Eigenschaften, weshalb eine Lagerung unter inerten Bedingungen erforderlich ist. Es hat sich gezeigt, dass eine Behandlung mit absoluten Lösungsmitteln und anschließender Trocknung im Vakuum gute Methoden sind, um Wasser zu entfernen.

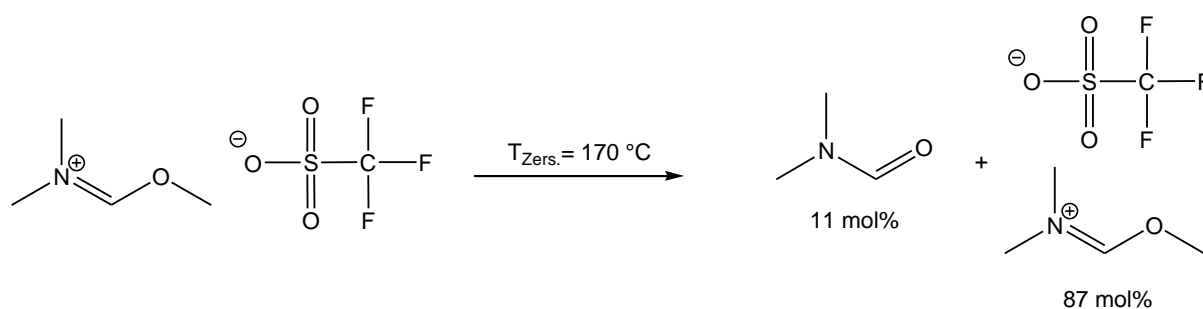


Abbildung 3. Destillation von [MDMF][OTf] mit entstehendem Zersetzungsprodukt DMF, welches durch Dealkylierung gebildet wird.

Es sind jedoch auch einige ILs bekannt, wie z.B. [MDMF][OTf] (Abbildung 3), welche destillierbar sind. Diese IL zersetzt sich bei 175 °C und wurde bei 210 °C in einem Wasser/Eis-Bad destilliert (Abbildung 3). Es stellte sich anschließend heraus, dass es sich hierbei um 87 mol% [MDMF][OTf] und 11 mol% DMF handelte. Das DMF konnte durch Umsetzung mit $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{CH}_3$ wieder in die IL-Spezies überführt werden, wodurch sich insgesamt 99 % wiedergewinnen ließen. Weitere destillierbare ILs sind unter anderem [MDEA][OTf], [MEPyr][OTf]^[5] und DIMCARB^[6], welche ebenfalls in Abbildung 2 dargestellt sind. DIMCARB (Dimethylammoniumdimethylcarbammat) wird bei 0 °C durch Reaktion von gasförmigen CO_2 und Me_2NH hergestellt. Es bildet ein gutes Reaktionsmedium für Aldol-Kondensationen und lässt sich anschließend durch Destillation im Vakuum zu 85 % wiedergewinnen. Bei der Destillation bilden sich wieder die gasförmigen Edukte, die in der gekühlten Vorlage erneut zu ihrer ionischen Spezies kondensieren (Abbildung 4).^[6]

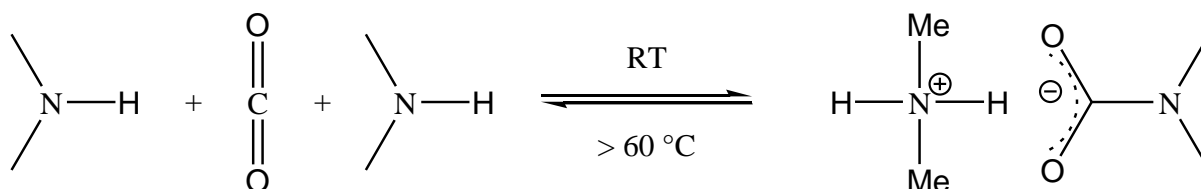


Abbildung 4. Synthese und Zerfall von DIMCARB.

Ionische Flüssigkeiten besitzen, wie schon erwähnt, einen kaum messbaren Dampfdruck, sind innerhalb eines großen Temperaturbereichs flüssig, zersetzen sich oftmals erst bei hohen Temperaturen und sind schwer brennbar. Durch diese umweltfreundlichen Eigenschaften werden sie oftmals als „Green Solvents“ bezeichnet, auch wenn durchaus toxische Vertreter bekannt sind.^[1,7] Viele Forschungsgruppen zeigen aus diesen Gründen ein wachsendes Interesse an der Implementierung von ILs. In den letzten Jahren wurden unzählige Anwendungsgebiete erschlossen, von denen einige im Folgenden kurz aufgegriffen werden. Vielversprechende Anwendungsmöglichkeiten sind in der organischen Chemie zu finden, wo ILs als Lösungsmittel und auch als Katalysatoren in der Übergangsmetallchemie eingesetzt werden. Y. Chauvin *et al.* berichteten 1995 von Hydrierungsreaktionen von 1-Penten.^[8] Dabei wurden 1-Butyl-3-methylimidazoliumsalze mit verschiedenen, schwach koordinierenden Anionen ($A^- = [BF_4]^-$, $[PF_6]^-$, $[SbF_6]^-$) als Lösungsmittel für einen Rheniumkatalysatorkomplex verwendet. Auch die Gruppe um de Souza berichtet von Hydrierungsreaktionen, welche an Cyclohexen mithilfe von ILs erfolgen.^[9] Des Weiteren wird von Oxidations- und Heck-Reaktionen in Ionischen Flüssigkeiten berichtet, wie die Oxidation von Alkoholen von Qien *et al.*^[10] und Palladium-katalysierten Heck-Reaktionen mit einer Ausbeute von über 99 % von der Gruppe um Böhm und Herrmann.^[11] Weitere Einsatzgebiete sind im Energiesektor zu finden. In einem Übersichtsartikel aus der *Nature Materials*^[12] wird unter anderem vom potenziellen Einsatz als Elektrolytflüssigkeit in Batterien berichtet. Aufgrund geringer Ionenmobilität, hervorgerufen durch die Größe der Ionen sowie der oftmals hohen Viskosität sind bahnbrechende Erfolge auf diesem Gebiet bislang ausgeblieben. Des Weiteren wird in dem Artikel über die Verwendung von ILs als Abscheidungsreagenz bei der Elektrolyse von Metallen berichtet. ILs finden auch Verwendung als Absorptionsmedium für Gase wie CO_2 und SO_2 ^[13] und als Trennmittel, z.B. in Kombination mit überkritischem CO_2 .^[14] Letztendlich sollte noch ein Paper erwähnt

werden, welches einen Überblick über aktuell verwendete Einsatzgebiete der Ionischen Flüssigkeiten gibt.^[15]

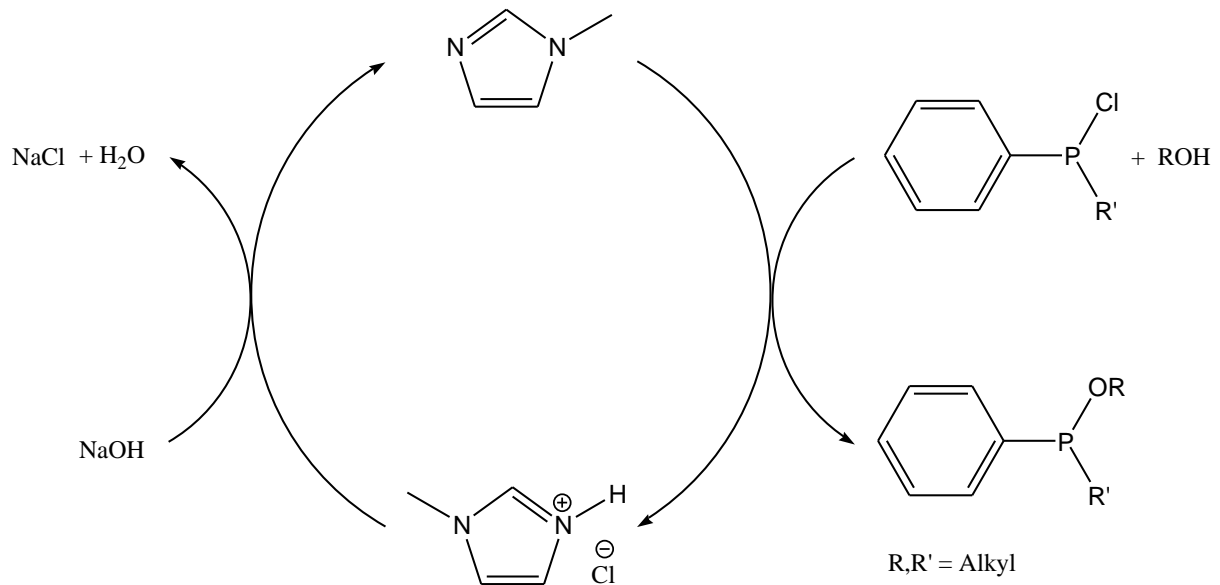


Abbildung 5. Recycling von 1-Methylimidazolium im BASIL®-Prozess.

An dieser Stelle ist der BASIL®-Prozess der Firma BASF zu erwähnen, eines der ersten Verfahren, in denen ILs großtechnisch eingesetzt werden. Durch den BASIL-Prozess (Biphasic Acid Scavenging utilising Ionic Liquids) werden Alkyloxyphenylphosphine hergestellt, die als Photoinitiatoren bei der Härtung von Lacken eine wichtige Rolle spielen. 1-Methylimidazolium, welches das lange verwendete Triethylamin ersetzt, dient als Protonenfänger und reagiert zu 1-Methylimidazoliumchlorid. Im nachfolgenden Schritt wird [MMIm]Cl durch eine Base deprotoniert und kann erneut eingesetzt werden (Abbildung 5). Vorteil der entstehenden IL gegenüber Triethylammoniumchlorid ist, dass diese ab 75 °C flüssig und somit eine gute Vermischung der Reaktionspartner gewährleistet wird. Zum einen fungiert die IL als Katalysator und zum anderen kann durch das flüssige Reaktionssystem ein kostengünstigerer Reaktor verwendet werden. Dadurch ließ sich der Umsatz von 50 % auf 98 % steigern.

2.2 Ionische Flüssigkeiten als Lösungs- und Kristallisationsmedium

Ionische Flüssigkeiten sind polare Lösungsmittel, die protische oder aprotische Eigenschaften aufweisen und sogar zwitterionisch vorliegen können.^[12] Durch diese Eigenschaften stellen sie hervorragende Lösungsmedien dar, welche sich für viele spezifische Aufgaben eignen. Das Recyclen von Cellulose ist u.a. ein wichtiges Einsatzgebiet, da diese eine der wichtigsten nachwachsenden Rohstoffe der Erde darstellt (ca. $7 \cdot 10^{11}$ t, wovon jährlich $7.5 \cdot 10^{10}$ t nachwachsen sowie verwertet werden).^[15] Wichtig für das Auflösen von Cellulose ist eine IL, die ein guter H-Brücken-Akzeptor ist, wie das [EMIm][OAc]. Cellulose wird in der IL unter Rühren gelöst und anschließend durch unterschiedliche Spinn- und Webverfahren zu Fasern verarbeitet. Die IL kann anschließend ohne weitere Behandlung wieder eingesetzt werden. Durch die Umweltverträglichkeit sowie die guten Lösungseigenschaften ist es möglich, dass das bis heute verwendete NMMO (N-Methylmorpholin-N-oxid), welches in Abbildung 6 gezeigt wird, als Lösungsmedium ersetzt werden kann.^[16]

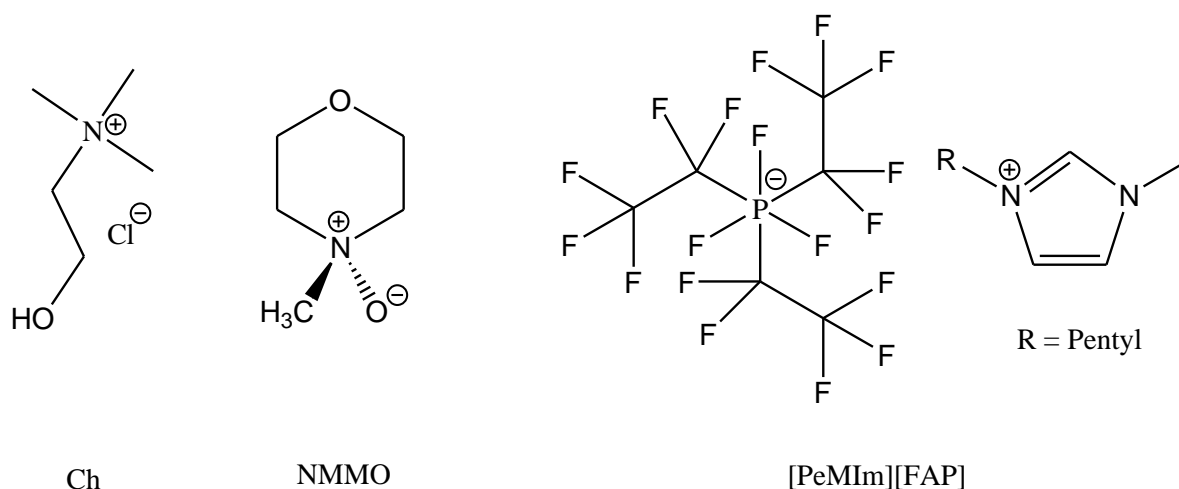


Abbildung 6. Darstellung von NMMO, Ch (Cholin) und der IL [PeMIm][FAP]

Des Weiteren werden ILs als Lösungsmittel für Proteine verwendet. So berichtet die Gruppe um J. H. Wang erstmalig über den Einsatz von [BMIm]Cl als Extraktionsmittel für Proteine aus menschlichem Urin. Dabei wird ein Zwei-Phasen-System aus IL und wässriger Phase gebildet, wobei die wasserlöslichen Proteine in die IL-Phase übergehen. Durch die Zugabe von K_2HPO_3 konnte die Extraktion nochmals gesteigert werden.^[17] Außerdem werden ILs zur

Kristallisation von Proteinen verwendet. Dabei werden sie zum einen als Fällungsreagenz und zum anderen als Additiv verwendet, um Kristalle zu züchten, die für die Einkristallröntgenstrukturanalytik geeignet sind. Als Lösungsmittelbasis wird dabei z.B. 0.1-molare NaOAc-Lösung (pH = 5) verwendet, welche zu 30 % mit [BMIM]Cl versetzt wird, um Kristalle von Lysozym zu erhalten. Des Weiteren konnten Kristalle von Trypsin in einer 24 - 33 %-igen [BMIM][CF₃SO₂]-Lösung bei einem pH-Wert von 7 gezüchtet werden.^[18]

Es ist bekannt, dass Ionische Flüssigkeiten eine gute Löslichkeit gegenüber einer Vielzahl von Stoffen aufweisen. Dabei spielt die Fähigkeit H-Brücken auszubilden eine große Rolle. Auch ihre einzigartige ionische Umgebung macht sie als Lösungs- und Kristallisationsmedium interessant. Es ist bereits gelungen, organische Moleküle wie 1,2-Dihydroxybenzol aus [OMIm][NTf₂] zu kristallisieren. Die farblosen Nadeln wurden mittels Einkristallröntgenstrukturanalytik vermessen und es stellte sich heraus, dass die IL keinen Einfluss auf die Struktur des 1,2-Dihydroxybenzols hat.^[19] Jin *et al.* gelang es, 2002 Kristalle von Metallkomplexen, durch ein solvothermales Verfahren zu züchten, indem sie Cu(NO₃)₂·3H₂O und 1,3-Bis(4-pyridyl)propan (bpp) in [BMIm][BF₄] für 3 Tage bei 140 °C zur Reaktion brachten. Sie erhielten den Metallkomplex [Cu(bpp)][BF₄].^[20] Auffällig ist, dass das Anion der IL in die Komplexstruktur mit eingebaut wurde. In der Literatur lassen sich viele dieser Phänomene beobachten. Dabei kommt es zum Austausch von Anionen, zum partiellen Austausch von Anionen oder zur Einlagerung einer ganzen IL-Formeleinheit in die Kristallstruktur.^[19] Es ist auch möglich, dass das Kation der IL in die Kristallstruktur eingebaut wird, was u.a. bei der Mischkristallbildung der im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Kristalle gezeigt werden kann (siehe Abbildung 27, Kapitel 3.3.).

Eine weitere Strategie, die verfolgt wird, ist der Einsatz eines so genannten "Co-Solvens". Moreau *et al.* berichteten 2003 von einer säurekatalysierten Dehydratisierung von Fructose zu 5-Hydroxymethylfurfural (HMF) zum einen in einer hydrophilen IL ([BMIm][BF₄]) und zum anderen in einer hydrophoben Spezies wie [BMIm][PF₆].^[21] Als Co-Solvens wurde DMSO verwendet, um Fructose in der hydrophoben IL zu lösen. Es stellte sich heraus, dass die Umsetzung zum gewünschten Produkt schneller erfolgte als bei alleiniger Verwendung von DMSO als Lösungsmittel.

Ionische Flüssigkeiten können auch als Lösungsmittel und Speichermedium für PCl₃ und POCl₃ fungieren. Die Gruppe um Hardacre und Migaud lösten diese hydrolyseempfindlichen Stoffe in "nassen" ILs.^[22] Sie ließen die Systeme an der Luft über mehrere Wochen stehen und stellten dabei fest, dass keine Hydrolyse auftrat. Dabei enthielt [BMIm][NTf₂]

(Lösungsmittel für PCl_3) einen Wassergehalt von ca. 1500 ppm und $[\text{PeMIm}][\text{FAP}]$ (Lösungsmittel für POCl_3) einen Wassergehalt von ca. 300 ppm ($[\text{PeMIm}][\text{FAP}]$ dargestellt in Abbildung 6). Dieser Effekt lässt sich durch Untersuchungen von L. Cammarata *et al.* an Wassermolekülen in ILs erklären. Sie fanden heraus, dass Wasser in geringen Konzentrationen ($0.2 - 2 \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$) durch Wasserstoffbrücken mit den Anionen der IL wechselwirkt und somit keine selbst-aggregierenden Spezies bilden, die die Hydrolyse der Stoffe verursacht.^[23]

Letztendlich sollte noch auf die "Switchable ILs" ("SILs") sowie einige Stoffsysteme wie die "DES" ("Deep Eutetic Solvents") eingegangen werden, da sie zunehmend Erwähnung in der Literatur finden. Bei den SILs handelt es sich um Flüssigkeiten, die nach Belieben in ihre molekulare oder ionische Form der Flüssigkeit überführt werden können. Werden Gase, wie SO_2 oder CO_2 , in ein Reaktionsgefäß, welches z.B. DBU und Glycerin enthält, eingeleitet, so entsteht eine Ionische Flüssigkeit. In Abbildung 7 ist eine mögliche Synthese dargestellt.

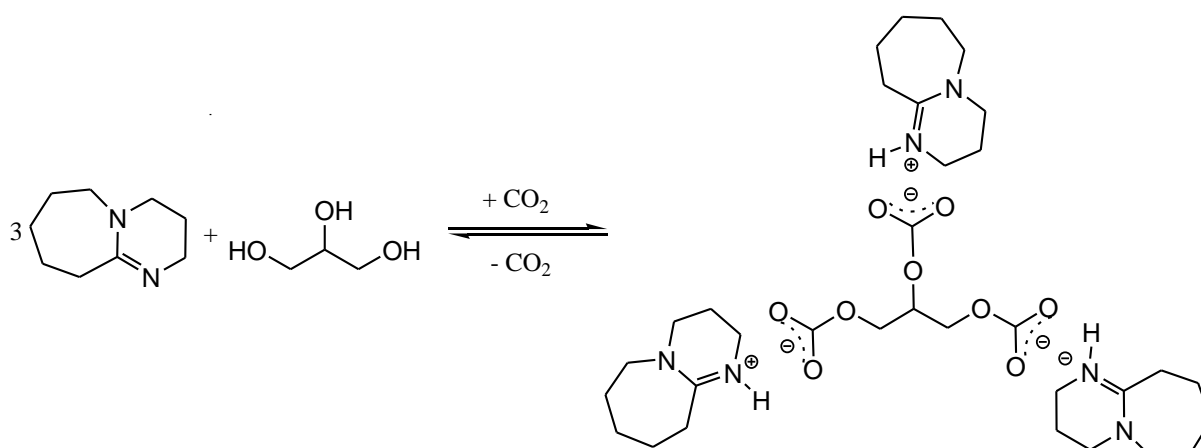


Abbildung 7. Reaktion von DBU mit Glycerin und Kohlenstoffdioxid zu DBU-Glycerin- CO_2

Durch Temperaturerhöhung oder Spülen mit Inertgas (Argon oder Stickstoff) wird die Flüssigkeit wieder in ihre molekularen Komponenten überführt. Während die molekulare Form eher unpolar ist, so ist die ionische Spezies stark polar. Werden nun Reaktionen in diesen Systemen durchgeführt, so lassen sich Produkte oder Katalysatoren, die in der polaren Form löslich sind, ganz einfach durch Überführen der IL in die unpolare Spezies ausfällen und abtrennen. Somit wird der Einsatz eines zweiten Lösungsmittels und damit zusätzlich anfallende Kosten vermieden.^[24,25]

Die DES sind Stoffsysteme bestehend aus zwei oder drei Komponenten, welche untereinander z.B. durch Wasserstoffbrücken schwach verbunden sind. Sie bilden ein eutektisches Gemisch,

bei der die Mischung einen niedrigeren Schmelzpunkt aufweist als der der einzelnen Komponenten. Es gibt unzählige Varianten und Mischungsverhältnisse, häufig werden zum Beispiel quartäre Ammonium- oder Phosphoniumhalogenide in Verbindung mit Harnstoff oder Glycerin verwendet, welche gute Wasserstoffbrückenbildner sind. Ähnlich wie bei den ILs lassen sich auch hier gewünschte physikalische Eigenschaften wie Viskosität, Dichte und Schmelzpunkt, je nach Wahl der Substituenten und Variation der Alkyl- bzw. Arylreste designen. Es hat sich dabei herausgestellt, dass die Fähigkeit, viele H-Brücken zu bilden, wichtig ist, um eine Flüssigkeit zu erhalten, die schon bei Raumtemperatur flüssig ist. Einsatz finden die DES in der Katalyse, wo sie als Lösungsmittel verwendet werden und die Reaktionskinetik entscheidend verbessern. Reaktionen wie die Palladium-katalysierte C–C-Bindungsknüpfung und Heckreaktionen wurden bereits in DESs durchgeführt.^[26] Shankarling *et al.* berichteten 2011 von einer Mono-N-alkylierung aromatischer Amine. Dabei wurde eine DES, bestehend aus ChCl/Harnstoff bzw. ChCl/Glycerin, verwendet, die als Lösungsmittel und Katalysator fungierte (Cholin ist in Abbildung 6 dargestellt).^[27]

3 Ergebnisse und Diskussion

3.1 Synthetisierte ILs

Im ersten Teil dieser Arbeit soll der Fokus auf die synthetisierten Ionischen Flüssigkeiten gelegt werden, die für Lösungsversuche im Arbeitskreis Schulz dargestellt wurden. Dabei handelt es sich um CN-funktionalisierte ILs.

3.1.1 Trimerisierung von $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ zu $\text{Na}_3[\text{C}_3\text{N}_6(\text{CN})_3]$

Die Trimerisierung von Dicyanamiden $\text{M}[\text{N}(\text{CN})_2]$ ($\text{M} = \text{Na}, \text{K}, \text{Rb}$), unter Bildung von 1,3,5-Triazininen (s-Triazininen), ist ein bekanntes Phänomen. So bildet sich bei thermischer Behandlung von Dicyandiamid bei $211\text{ }^\circ\text{C}$ und unter NH_3 -Druck Melamin $\text{C}_3\text{N}_3(\text{NH}_2)_3$. Auch Interpseudohalogene XCN ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) trimerisieren unter Einwirkung von Wärme zu ihren 1,3,5-Triazinanaloga.^[28a,28b] 1922 berichteten Madelung und Kern von der Trimerisierung von Natriumdicyanamid zu Natriumtricyanmelaminat durch Erhitzen des Edukts auf Rotglut.^[29] Die Synthese von $\text{Na}_3[\text{C}_3\text{N}_6(\text{CN})_3]$ für diese Arbeit erfolgte nach einer modifizierten Vorschrift von W. Schnick *et al.* (Abbildung 8).^[28b] Das $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$, welches sich in einer evakuierten Glasampulle befindet, wird für 12 h auf $450\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt. Das Rohprodukt wird aus Wasser umkristallisiert, wodurch leicht gelbliche Kristalle des Melaminates erhalten werden.

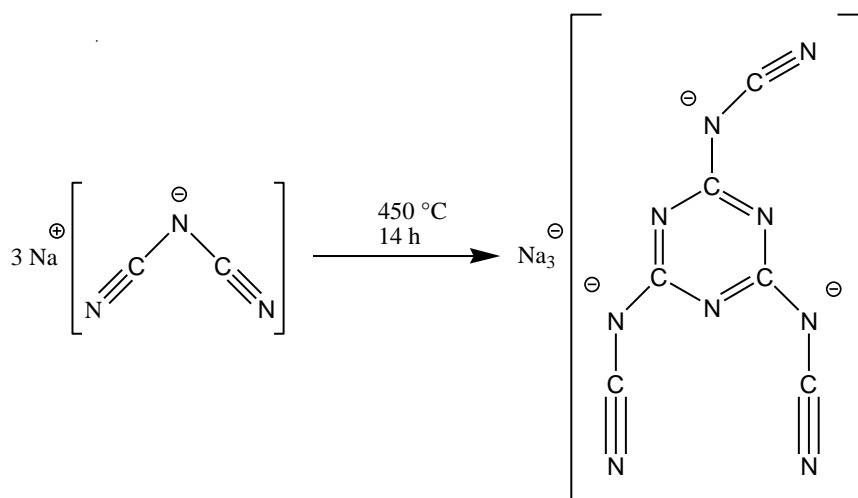


Abbildung 8. Trimerisierung von Natriumdicyanamid $\text{Na}[\text{N}(\text{CN})_2]$ zum Natriumtricyanmelaminat $\text{Na}_3[\text{C}_3\text{N}_6(\text{CN})_3]$.

Schnick *et al.* belegten durch DSC-Messungen, dass die Trimerisierung ab 380 °C einsetzt und irreversibel verläuft.^[28b] Bei der Reaktion erfolgt ein Ringschluss mit konjugiertem π -System und alternierenden C–N-Bindungen im Ring selbst. Es bildet sich das 3-fach negativ geladene **Tricyanmelaminatanion** (TCMel), welches von drei Natriumkationen umgeben ist. Beim synthetisierten $\text{Na}_3[\text{C}_3\text{N}_6(\text{CN})_3]$ handelt es sich um das Tetrahydrat, was durch Elementaranalyse belegt werden konnte. Laut Literatur^[28b] kann die Verbindung jedoch bei einer Temperatur von 180 °C vollständig dehydratisiert werden.

Werden die IR-Spektren von Natriumdicyanamid und Natriumtricyanmelaminat miteinander verglichen, so fällt auf, dass drei Banden bei 2285 cm^{-1} ($\nu_s + \nu_{as}(\text{C}\equiv\text{N})$), 2228 cm^{-1} ($\nu_{as}(\text{C}\equiv\text{N})$) und 2162 cm^{-1} ($\nu_s(\text{C}\equiv\text{N})$) im Spektrum des Natriumtricyanmelaminats fehlen, welche charakteristisch für das Natriumdicyanamid sind. Außerdem sind Banden bei 1506 cm^{-1} ($\nu_{as}(\text{s-Triazin})$), 1382 cm^{-1} ($\nu_{as}(\text{N}_{\text{aryl}})$) und bei 1234 cm^{-1} ($\nu_{as}(\text{N-C}_{\text{aryl}})$) zu erkennen. Mit Hilfe dieser Banden lässt sich eine Aussage dahin gehend treffen, dass eine erfolgreiche Umsetzung zum gewünschten Zielprodukt erfolgt ist. Eine weitere charakteristische Bande befindet sich bei 2177 cm^{-1} , welche der Valenzschwingung der drei Cyanidsubstituenten zugesprochen werden kann. Außerdem sind zwei Banden bei 3615 cm^{-1} und 2930 cm^{-1} erkennbar, welche vom enthaltenen Kristallwasser hervorgerufen werden.

Auch der Vergleich der ^{13}C -NMR-Spektren beider Stoffe lässt auf eine erfolgreiche Umsetzung schließen. Während im Spektrum des $\text{Na}[\text{DCA}]$ nur ein Singulett bei $\delta = 120.5\text{ ppm}$ erkennbar ist, so sind im Spektrum des $\text{Na}_3[\text{TCMel}]$ zwei Singuletts vorzufinden. Diese befinden sich bei $\delta = 173.5\text{ ppm}$ und $\delta = 125.1\text{ ppm}$. Das Signal bei 173.5 ppm ist tieffeldverschoben, da es sich hierbei um den Ringkohlenstoff handelt, welcher durch elektronenziehende Effekte der Stickstoffatome im Ring entschirmt wird. Das Signal bei 125.1 ppm ist den C-Atomen der Cyanidgruppen zuzuordnen.

3.1.2 Synthese von 1-Butyl-3-methylimidazoliumtricyanmelaminat

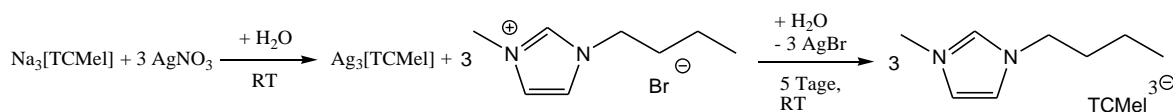


Abbildung 9. Synthese von 1-Butyl-3-methylimidazoliumtricyanmelaminat.

Zur Darstellung von $[\text{BMIm}]_3[\text{TCMeI}]$ (Abbildung 9) wird zunächst ein Äquivalent des zuvor synthetisierten Natriumtricyanmelaminates in Wasser gelöst, wobei eine Wärmeentwicklung zu beobachten ist. Anschließend werden 3.3 Äquivalente einer wässrigen AgNO_3 -Lösung hinzugegeben. Das sich bildende Natriumnitrat ist im Wasser gut löslich und kann somit abgetrennt werden. Der Überschuss an Silbernitrat ist notwendig, um eine vollständige Fällung des $\text{Ag}_3[\text{TCMeI}]$ zu bewirken, welches im Reaktionsmedium schwer löslich ist. Zunächst erfolgt die Umsetzung zum Silbertricyanmelaminat, da im folgenden Reaktionsverlauf die Bildung von AgBr notwendig ist, um das Gleichgewicht zu Gunsten der Produkte zu verschieben. Würde diese Umsetzung nicht erfolgen, würde das leicht lösliche NaBr entstehen und die Triebkraft für die Reaktion bliebe aus. Der erhaltene $\text{Ag}_3[\text{TCMeI}]$ -Niederschlag wird anschließend mit Wasser nitratfrei gewaschen, um ein etwaiges unerwünschtes Nebenprodukt wie $[\text{BMIm}][\text{NO}_3]$ zu vermeiden. Um zu gewährleisten, dass in der Folgereaktion das gesamte $[\text{BMIm}]\text{Br}$ umgesetzt wird, werden 2.2 Äquivalente mit dem soeben ausgefällten $\text{Ag}_3[\text{TCMeI}]$ in Wasser umgesetzt, da eine spätere Entfernung aus der Reaktionslösung umständlich ist. Die Suspension wird fünf Tage bei Raumtemperatur gerührt. Das entstandene Silberbromid wird mittels Filterpapier von der Reaktionslösung abgetrennt und die Reaktionslösung am Rotationsverdampfer eingedunstet. Das erhaltene $[\text{BMIm}]_3[\text{TCMeI}]$ wird dreimal in absolutem Methanol gelöst, welches anschließend an der Schlenkline bei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar entfernt wird. Die Zugabe des absoluten Methanols erfolgt, um Rückstände von Wasser aus der IL zu entfernen. MeOH ist, ähnlich wie Wasser, ein polares Lösungsmittel, welches über das Sauerstoffatom mit dem Wassermolekül verstärkt wechselwirkt und dieses somit aus der Reaktionslösung schleppt. Anschließend wird dreimal absolutes Dichlormethan hinzugegeben und bei $1 \cdot 10^{-3}$ mbar entfernt. Das im Vergleich zu Methanol unpolare CH_2Cl_2 dient als Schleppmittel, um Reste von MeOH aus der IL zu entfernen.

[BMIm]₃[TCMeI] wird anschließend durch ¹H- und ¹³C-NMR-Spektroskopie charakterisiert. Die Wassergehaltsbestimmung erfolgt via Karl-Fischer-Titration. Um den Wassergehalt der IL zu senken, wird diese bei 60 °C für ca. 60 h im Hochvakuum getrocknet. Zu beobachten ist eine Zunahme der Viskosität und eine farbliche Veränderung der Flüssigkeit von orange-gelb nach orange-braun. Das Ergebnis der Karl-Fischer-Titration liefert einen Wassergehalt von 324 ppm. Wird der Wassergehalt mit denen der ILs [EMIm][TCM] und [BMIm][TCM], auf welche im folgenden Verlauf der Arbeit noch eingegangen wird, verglichen, so fällt auf, dass dieser um ca. 200 ppm erhöht ist. Im Vergleich zu den ILs [EMIm][DCA] und [BMIm][DCA] lässt sich kein Unterschied feststellen. Es ist jedoch anzumerken, dass diese ILs bei Temperaturen von ca. 100 °C getrocknet wurden. Anhand der farblichen Veränderung des [BMIM]₃[TCMeI] ist jedoch eine Erhöhung der Trocknungstemperatur nicht empfehlenswert, da eventuell Zersetzungsprozesse eintreten können. Aufgrund von Zeitmangel konnte dies jedoch nicht mehr in Erfahrung gebracht werden.

Eine Änderung der Farbe deutet, wie bereits erwähnt, auf Bildung von Zersetzungsprodukten hin. Durch wiederholte Aufnahme eines ¹H- und ¹³C-NMR-Spektrums konnte allerdings keine Zersetzung der Ionischen Flüssigkeit festgestellt werden. Wie sich oftmals gezeigt hat, wirken sich schon geringste, fast nicht detektierbare Spuren an Verunreinigungen auf die Farbe aus. Es stellte sich heraus, dass die erhaltene Ionische Flüssigkeit hochviskos und daher für nachfolgende Lösungsversuche gänzlich ungeeignet ist.

3.1.3 Synthese von 1-Hexyl-3-methylimidazoliumtricyanmelaminat

Die Darstellung von $[\text{HexMIm}]_3[\text{TCMel}]$ soll durch den gleichen Syntheseweg, wie der von $[\text{BMIM}]_3[\text{TCMel}]$, erfolgen. Durch die Verwendung von $[\text{HexMIm}]\text{Cl}$ kommt es jedoch zu Schwierigkeiten, wodurch der anschließende Umsatz zum Produkt nicht erfolgt. Triebkraft dieser Reaktion ist die Bildung eines schwerlöslicheren Salzes (Abbildung 10). Da die Löslichkeit des AgCl jedoch größer ist, als die des $\text{Ag}_3[\text{TCMel}]$, erfolgt kein Umsatz.

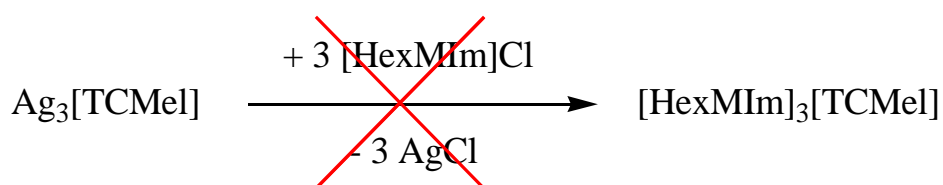


Abbildung 10. Reaktionsgleichung der nicht eingetretenen Salzbildung von AgCl .

Die Löslichkeit von AgCl in Wasser ist im Vergleich zum $\text{Ag}_3[\text{TCMel}]$ zu groß, weshalb die Umsetzung von $\text{Ag}_3[\text{TCMel}]$ zu $[\text{HexMIm}]_3[\text{TCMel}]$ nicht erfolgt. Alternative Synthesewege wären zum einen der Einsatz von $[\text{HexMIm}]\text{Br}$ unter zuvor beschriebener Syntheseroute und zum anderen eine Darstellung über ein 2-Phasensystem aus Wasser und Dichlormethan. Dabei handelt es sich um eine Direktsynthese, wobei das $\text{Na}_3[\text{TCMel}]$, sowie das $[\text{HexMIm}]\text{Cl}$ in der wässrigen Phase gelöst werden. Das entstehende Produkt $[\text{HexMIm}]_3[\text{TCMel}]$ geht anschließend in die organische Phase über und das entstehende NaCl verbleibt aufgrund der besseren Löslichkeit in der wässrigen Phase. Jedoch konnte diese Syntheseroute aufgrund von Zeitmangel nicht mehr getestet werden.

Durch ^{13}C -NMR-Spektroskopie (Abbildung 11) kann gezeigt werden, dass die Umsetzung zum $[\text{HexMIm}]_3[\text{TCMel}]$ nicht erfolgt, da die zwei charakteristischen Signale für Kohlenstoffatome des Anions fehlen. Die Signale würden etwa bei $\delta = 174 \text{ ppm}$ (C_{aryl}) und $\delta = 124.5 \text{ ppm}$ (CN) zu erwarten sein.

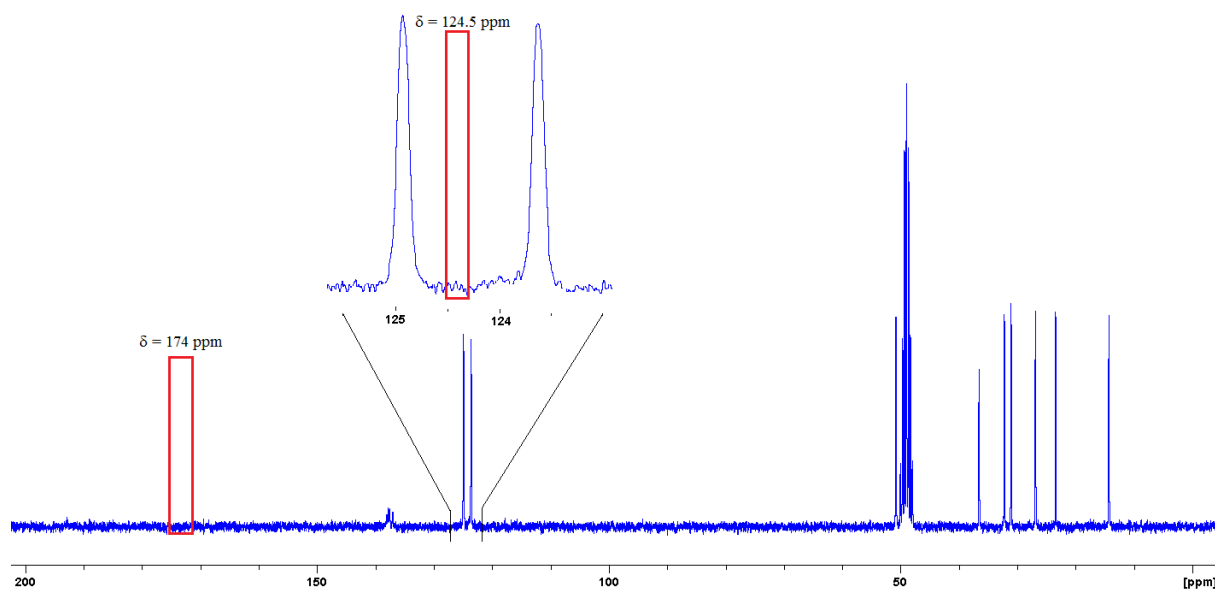


Abbildung 11. ^{13}C -NMR-Spektrum des nicht erfolgreich synthetisierten $[\text{HexMIm}]_3[\text{TCMe}]$.

3.2 Im Arbeitskreis synthetisierte CN-funktionalisierte IIs

Die folgenden Ionischen Flüssigkeiten, welche für anschließende Lösungsversuche benutzt wurden, wurden nicht im Rahmen dieser Arbeit dargestellt, jedoch im Arbeitskreis Schulz von Herrn Alrik Stoffers synthetisiert und für die Löslichkeitsuntersuchungen dankenswerterweise zur Verfügung gestellt.

3.2.1 Synthese von 1-Alkyl-3-methylimidazoliumdicyanamid

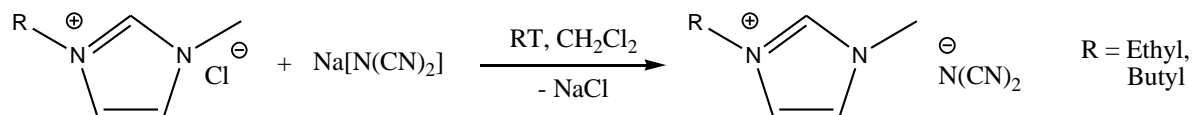


Abbildung 12. Synthese von 1-Alkyl-3-methylimidazoliumdicyanamid.

$[\text{EMIm}]\text{Cl}$ bzw. $[\text{BMIm}]\text{Cl}$ wird zusammen mit $\text{Na}[\text{DCA}]$ in äquimolaren Mengen in Dichlormethan umgesetzt und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt (Abbildung 12).

Triebkraft der Reaktion ist die einsetzende Fällung von NaCl, welches über eine Schlenkfritte von der Reaktionslösung abgetrennt wird. Es hat sich jedoch als problematisch herausgestellt, dass immer etwas NaCl in der IL, aufgrund der Syntheseroute, verbleibt, was entscheidenden Einfluss auf die physikalischen Eigenschaften der IL sowie Auswirkungen auf die folgenden Lösungsversuche von anorganischen Salzen hat. Anschließend wird das Dichlormethan im Vakuum entfernt und die IL bei etwa 80 °C für 20 h ebenfalls im Vakuum getrocknet. Im Anschluss erfolgt eine Wassergehaltsbestimmung via Karl-Fischer-Titration. Durch Anfertigung eines ^{13}C -NMR-Spektrums kann ein erfolgreicher Umsatz zur IL bestätigt werden, was beispielhaft am Spektrum für [BMIm][DCA] in Abbildung 13 gezeigt wird. Anhand des Singuletts bei $\delta = 119.1$ ppm, welches dem Kohlenstoffatom des CN-Substituenten des Anions zugeordnet werden kann, lässt sich dies bestätigen.

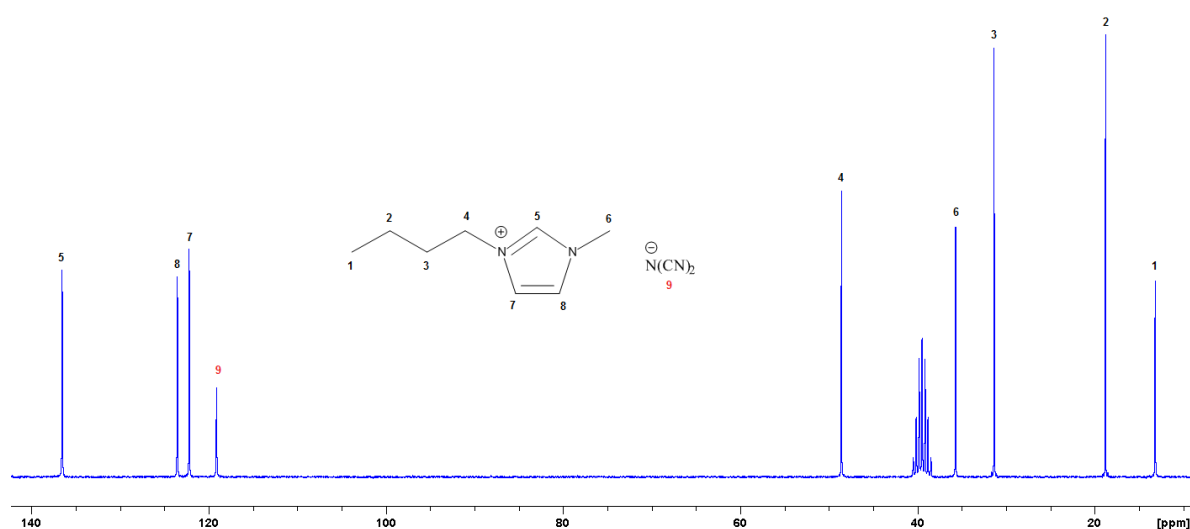


Abbildung 13. ^{13}C -NMR-Spektrum von [BMIm][DCA].

3.2.2 Synthese von 1-Alkyl-3-methylimidazoliumtricyanmethanid

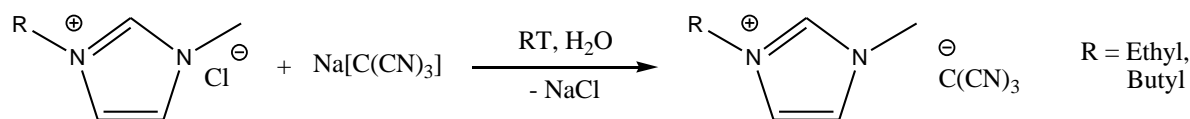


Abbildung 14. Synthese von 1-Alkyl-3-methylimidazoliumtricyanmethanid.

Die Darstellung von [EMIm][TCM] bzw. [BMIm][TCM] erfolgt nach einer Vorschrift von Grätzel *et al.*^[30] [EMIm]Cl oder [BMIm]Cl wird zusammen mit Na[TCM] in äquimolaren Mengen in Wasser gelöst und für 24 h bei Raumtemperatur gerührt (Abbildung 14). Das Produkt wird aus der wässrigen Phase mittels Dichlormethan extrahiert und das Lösungsmittel anschließend im Vakuum entfernt. Das gebildete NaCl verbleibt in der wässrigen Phase und lässt sich somit von der IL abtrennen. Anschließend erfolgt eine Trocknung bei 80 °C für 20 h im Vakuum und eine Wassergehaltsbestimmung via Karl-Fischer-Titration. Die erfolgreiche Umsetzung wird beispielhaft an einem ¹³C-NMR-Spektrum für [BMIm][TCM] in Abbildung 15 gezeigt.

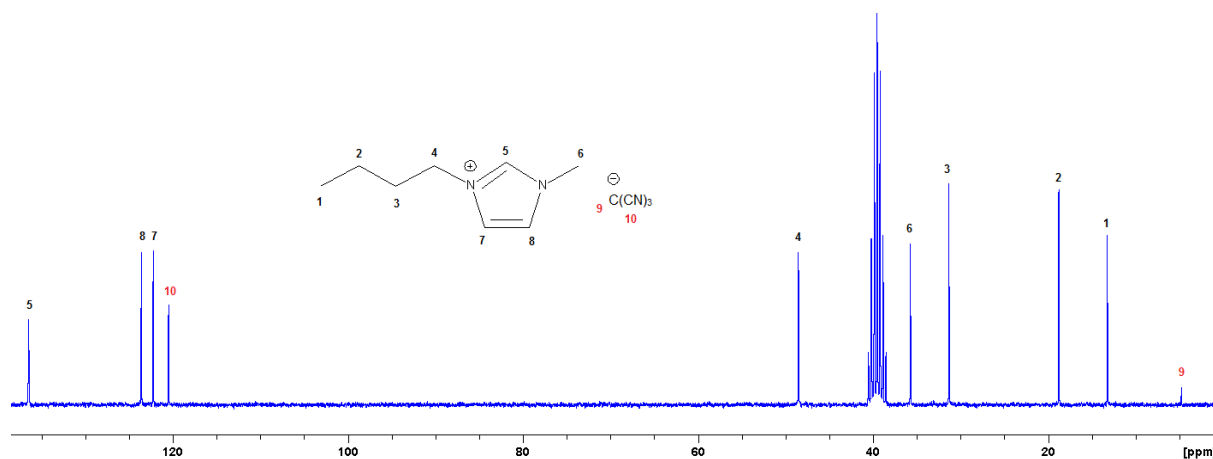


Abbildung 15. ¹³C-NMR-Spektrum von [BMIm][TCM].

3.3 Löslichkeitsversuche der Halogensalze von Natrium, Silber und einiger Pniktogene in Ionischen Flüssigkeiten

3.3.1 Einleitung

Salzmetathesereaktionen sind Reaktionen, bei denen zwei Salze ihre Anionen und Kationen tauschen, wobei häufig Metallhalogenide gebildet werden. Ein Beispiel ist in Abbildung 16 dargestellt.

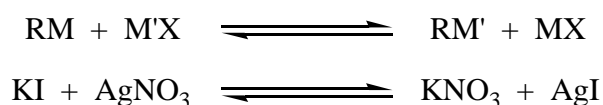


Abbildung 16. Beispielreaktion für eine Metathese

Triebkraft dieser Reaktionen ist die Bildung eines schwerlöslicheren Salzes, wie zum Beispiel AgX ($\text{X}^- = \text{Halogenid}$). Dabei kann durch die Löslichkeit dieses Salzes Einfluss auf das Gleichgewicht der Reaktion genommen werden. Ist es schlecht löslich, fällt es aus und das Gleichgewicht der Reaktion verlagert sich zu Gunsten der Produkte. Aus diesem Grund ist es von besonderem Interesse, die Löslichkeit von Salzen in dem jeweils eingesetzten Lösungsmittel in Erfahrung zu bringen. Dieser Teil der Arbeit konzentriert sich vor allem auf Löslichkeitsversuche (LV) von diversen Metallhalogensalzen in Ionischen Flüssigkeiten. Dabei werden die im Kapitel 3.1.4.1 und 3.1.4.2. synthetisierten ILs sowie drei weitere kommerziell erhältliche ILs ($[\text{BMIm}][\text{OTf}]$, $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$ und $[\text{BMIm}][\text{OAc}]$) verwendet. Da Wasser einen entscheidenden Einfluss auf die Löslichkeit der Salze hat, werden alle verwendeten ILs zuvor bei erhöhter Temperatur im Vakuum getrocknet. Das verwendete Trocknungsverfahren und der Wassergehalt jeder IL ist in Tabelle 1 ersichtlich. Des Weiteren spielen gelöste Verunreinigungen wie Metallhalogensalze, die oftmals während der Synthese der ILs entstehen, eine große Rolle. Sie beeinflussen das Lösungsvermögen der ILs entscheidend.

Tabelle 1. Trocknungsverfahren und Wassergehalte der verwendeten ILs.

Ionische Flüssigkeit	Trocknungsmethode	Wassergehalt
[BMIm][OTf]	20 h / 70 °C	70 ppm ⁽¹⁾
[BMIm][NTf ₂]	20 h / 70 °C	22 ppm ⁽¹⁾
[BMIm][OAc]	20 h / 70 °C	< 100 ppm ⁽²⁾
[EMIm][DCA]	20 h / 70 °C	> 300 ppm ⁽¹⁾
[EMIm][TCM]	12 h / 130 °C	112 ppm ⁽¹⁾

(1) Wasserbestimmung via Karl-Fischer-Titration, (2) Wasserbestimmung via ¹H-NMR-Spektroskopie durch Standardaddition von Wasser

Bis dato gibt es nur sehr wenige Arbeiten, welche sich mit Löslichkeitsstudien von Salzen in ILs beschäftigen. Gross *et al.* beschäftigten sich 2009 mit LV diverser Lithiumsalze (LiClO₄, LiTFSI, LiPF₆) in Ionischen Flüssigkeiten. Sie verwendeten zur genauen Bestimmung der Löslichkeit die FTIR-ATR-Spektroskopie. Die größte Löslichkeit wies dabei LiClO₄ in [BMIm]SCN auf (4 mol/L).^[31] Die Gruppe um Pereiro lieferte die jüngsten Ergebnisse zu Löslichkeitsuntersuchungen von anorganischen Salzen in ILs. Sie testeten dabei eine Vielzahl von Systemen und stellten die Löslichkeit optisch fest. Vielversprechende Systeme wurden daraufhin genauer mittels FTIR-ATR-Spektroskopie untersucht. Sie stellten dabei fest, dass die Löslichkeit der anorganischen Salze sowohl vom Anion und Kation des Salzes selbst, als auch vom Anion und Kation der IL abhängig ist. Systeme mit NH₄SCN weisen die höchste Löslichkeit auf, während aber auch binäre Mischungen aus [EMIm][NTf₂] bzw. [EtCh][NTf₂] (Ethylcholinbis(trifluoromethyl-sulfonyl)imid) mit Salzen, die das gleiche Anion M(NTf₂) (M = Na⁺, Cs⁺, Li⁺) enthalten, gute Löslichkeiten erzielten.^[32]

In dieser Arbeit wird die Löslichkeit der anorganischen Salze rein optisch festgestellt. Da immer nur eine geringe Menge an Substanz der jeweiligen IL zugesetzt wird, um die Löslichkeitsgrenze bei der aktuellen Temperatur so genau wie möglich zu bestimmen, konnten einige Versuchsreihen nicht beendet werden. Nach Hinzugabe von wenigen Milligramm eines Salzes zur IL wird das System etwa 3 h gerührt und anschließend die Löslichkeit erneuert geprüft. Die Arbeiten erfolgen unter Argonatmosphäre in der Drybox, da die ILs meist hygroskopisch sind.

3.3.2 Lösungsversuche in [BMIm][OTf]

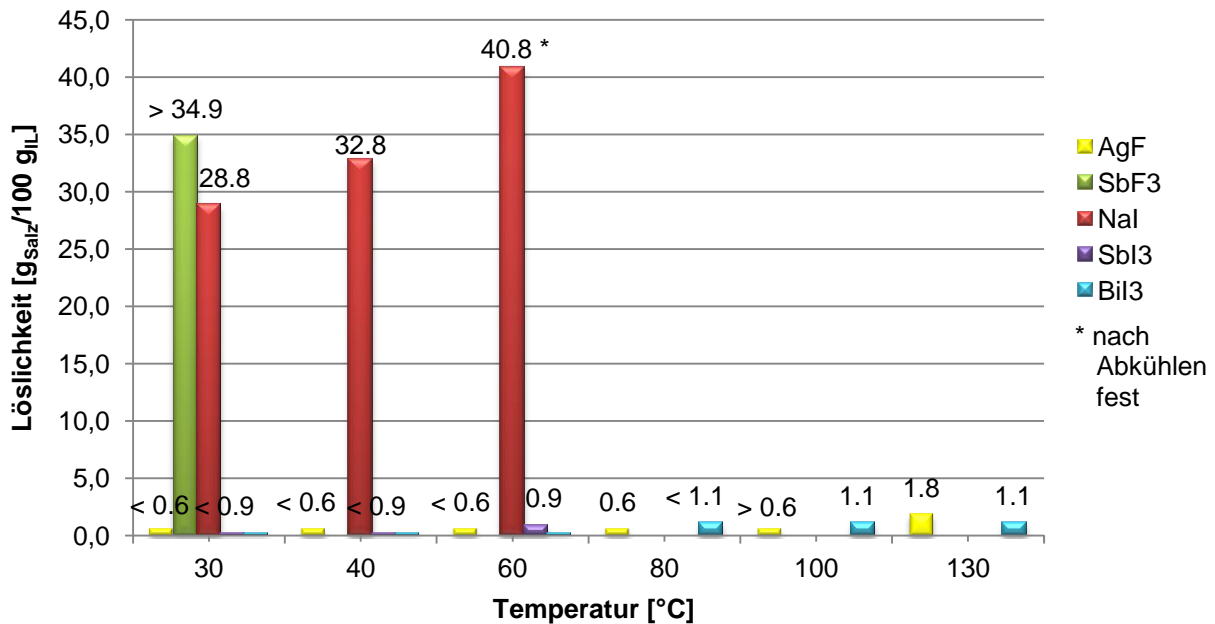


Abbildung 17. Löslichkeiten diverser Metallhalogensalzen in [BMIm][OTf].

Das Löslichkeitsverhalten der Salze pro 100 g [BMIm][OTf] ist in Abbildung 17 dargestellt. Lediglich die Salze NaI und SbF₃ werden in der IL in großen Mengen gelöst. Dabei wurde der Lösungsversuch vom SbF₃ aus Zeitmangel nicht beendet. Wird NaI betrachtet, so lässt sich eine Steigerung der Löslichkeit durch Erhöhung der Temperatur beobachten. Nach einer Temperaturerhöhung auf 60 °C und anschließendem Abkühlen auf Raumtemperatur erstarrt die Ionische Flüssigkeit. Diese kann durch erneutes Erwärmen wieder verflüssigt werden. Aufgrund von Zeitmangel wurden auch an diesem System keine weiteren Löslichkeitsuntersuchungen vorgenommen. Beim Lösen von AgF bildet sich schon bei Raumtemperatur ein Niederschlag, der jedoch aus Zeitgründen nicht analysiert werden konnte. Es wird beobachtet, dass geringe Mengen bei einer Temperaturerhöhung in Lösung gehen und sich die zugesetzte Menge AgF vollständig bei einer Temperatur von 80 °C löst. Es ist zu vermuten, dass es sich bei dem Niederschlag um Metatheseprodukte handelt, wobei Ag[OTf] und [BMIm]F entstehen. Solch eine Reaktion wird jedoch bei den restlichen Silberhalogeniden nicht beobachtet. SbI₃ und BiI₃ weisen von den untersuchten Salzen die geringste Löslichkeit auf. BiI₃ löst sich ab 100 °C vollständig, bei einer weiteren Temperaturerhöhung auf 130 °C kann jedoch keine weitere Steigerung der Löslichkeit verzeichnet werden. SbI₃ löst sich erst ab 60 °C vollständig, bei niedrigeren Temperaturen ist

eine unvollständige Auflösung zu verzeichnen. Bei AgBr und AgI kommt es zu einer gelblichen Verfärbung der IL, weshalb geschlussfolgert werden kann, dass geringste Mengen an Substanz in Lösung gehen.

3.3.3 Lösungsversuche in [BMIm][NTf₂]

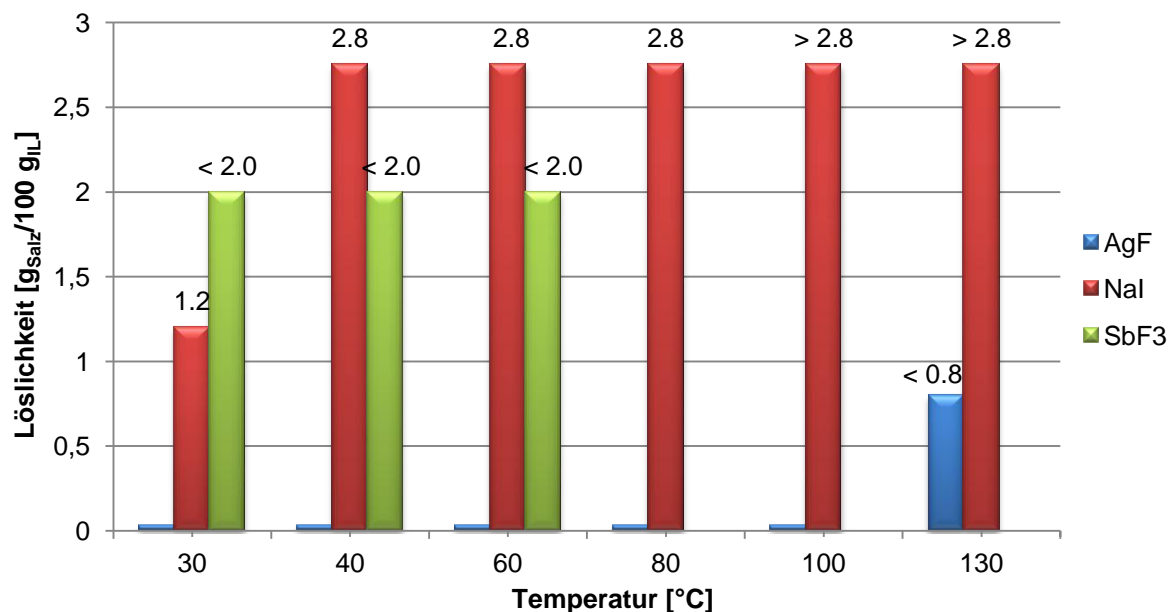


Abbildung 18. Löslichkeiten diverser Metallhalogenosalze in [BMIm][NTf₂].

Ebenso wie in [BMIm][OTf] sind auch im Falle der Verwendung von [BMIm][NTf₂] AgF, NaI und SbF₃ löslich (Abbildung 18). Bei AgF ist bis zu einer Temperatur von 100 °C kein Lösen des Salzes zu verzeichnen. Erst bei 130 °C lösen sich geringe Mengen des Stoffes, was mit der Bildung eines Niederschlags einhergeht. Wie beim [BMIm][OTf] ist auch eine Bildung von Metatheseprodukten denkbar, bei der [BMIm]F und Ag[NTf₂] mögliche Produkte darstellen. NaI besitzt die größte Löslichkeit von allen getesteten Salzen in dieser IL. Die Löslichkeit von NaI verdoppelt sich bei 40 °C, nimmt jedoch anschließend, auch bei starker Erhöhung der Temperatur auf 130 °C, nicht mehr signifikant zu. Im Fall von SbF₃ ist ein unvollständiges Lösen des Stoffes zu beobachten. Auch bei Erhöhung der Temperatur lässt sich kein Lösen der Substanz erkennen. Bei AsI₃ und SbI₃ kommt es zu einer gelblichen Verfärbung der sonst farblosen IL, weshalb geschlussfolgert werden kann, dass geringste Mengen an Substanz in Lösung gehen.

3.3.4 Lösungsversuche in [BMIm][OAc]

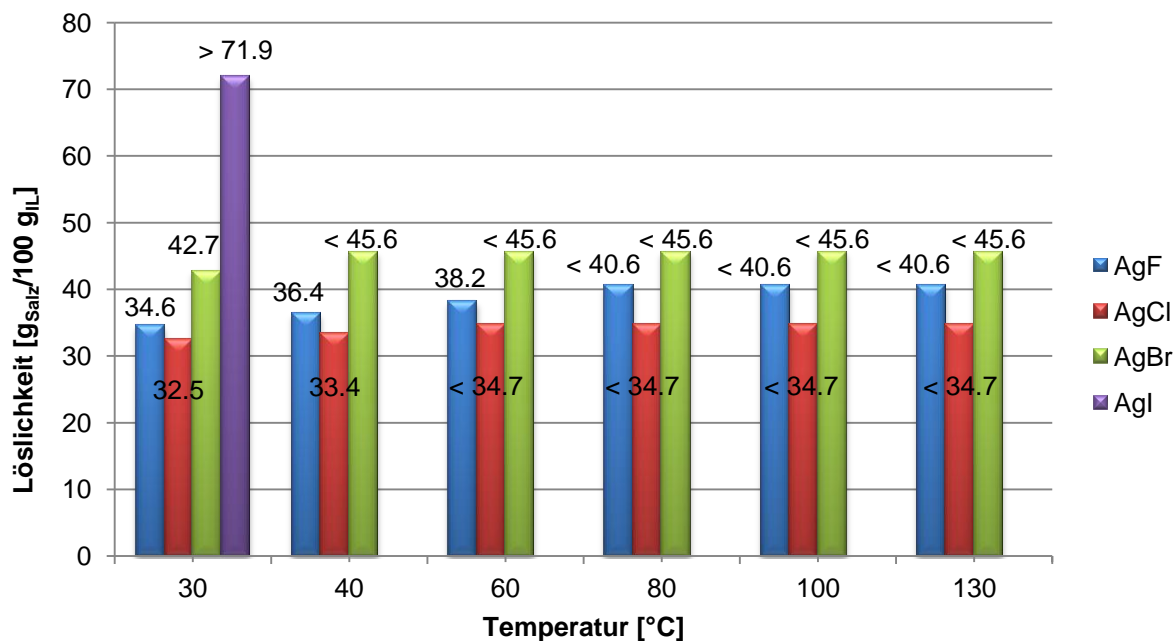


Abbildung 19. Löslichkeiten der Silberhalogenosalze in [BMIm][OAc].

In der Abbildung 19 lässt sich erkennen, dass alle Silberhalogenosalze eine sehr gute Löslichkeit in der Ionischen Flüssigkeit [BMIm][OAc] aufweisen. Von den vier Salzen besitzt AgI (> 72 g pro 100 g IL) die größte und AgCl (ca. 34 g pro 100 g IL) die geringste Löslichkeit. Ab ca. 44 g AgI pro 100 g [BMIm][OAc] wird die Lösung trüb und es bildet sich ein feiner Niederschlag, wobei es sich eventuell um Ag[OAc] handelt. Aufgrund von Mangel an Zeit, konnten weder Löslichkeit noch Niederschlag weiter untersucht werden. Werden AgF, AgCl und AgBr betrachtet, so lässt sich erkennen, dass eine Temperaturerhöhung keinen signifikanten Einfluss auf die Steigerung der Löslichkeit hat. Auch bei diesen Systemen bildet sich ein grauer Niederschlag bei Erhöhung der Salzkonzentration. Die Löslichkeit von AgF nimmt bis zu einer Temperatur von 60 °C nur geringfügig zu und ab 80 °C löst sich das zugesetzte Salz nur unvollständig. Analoge Betrachtungen gelten für AgBr und AgCl für niedrigere Temperaturen.

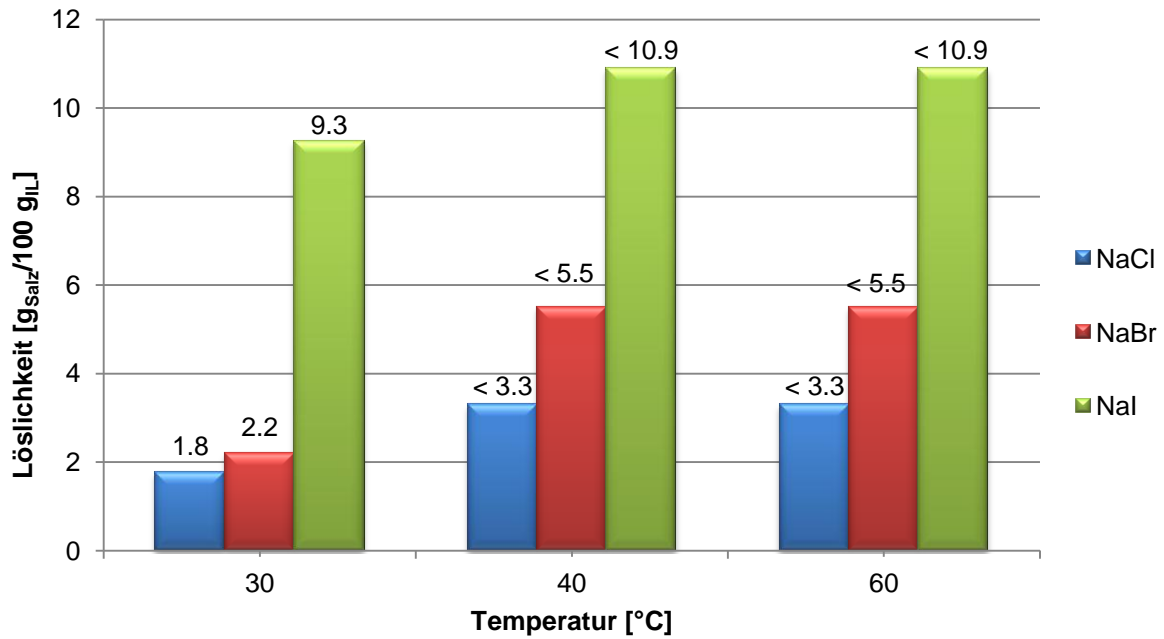


Abbildung 20. Löslichkeiten der Natriumhalogensalze in [BMIm][OAc].

Verglichen mit den Silberhalogensalzen sind die Natriumhalogensalze schlechter löslich (siehe Abbildungen 20 vs. 19) ersichtlich ist. Während bei NaF kein Lösungsprozess zu beobachten ist, steigt die Löslichkeit zu den schwereren Anionen hin an ($F^- \ll Cl^- < Br^- \ll I^-$). Auch hier kann durch eine Temperaturerhöhung keine signifikante Löslichkeitssteigerung verzeichnet werden. NaI löst sich mit ca. 11 g pro 100 g pro IL am besten. Bei 30 °C kann ein vollständiges Lösen aller Salze verzeichnet werden. Werden weitere Mengen Salz der IL zugesetzt, lösen sie sich nicht mehr vollständig. Auch durch Erhöhung der Temperatur ist keine Löslichkeitssteigerung zu verzeichnen. Aufgrund von Zeitmangel konnten die Systeme nur bis zu einer Temperatur von 60 °C untersucht werden.

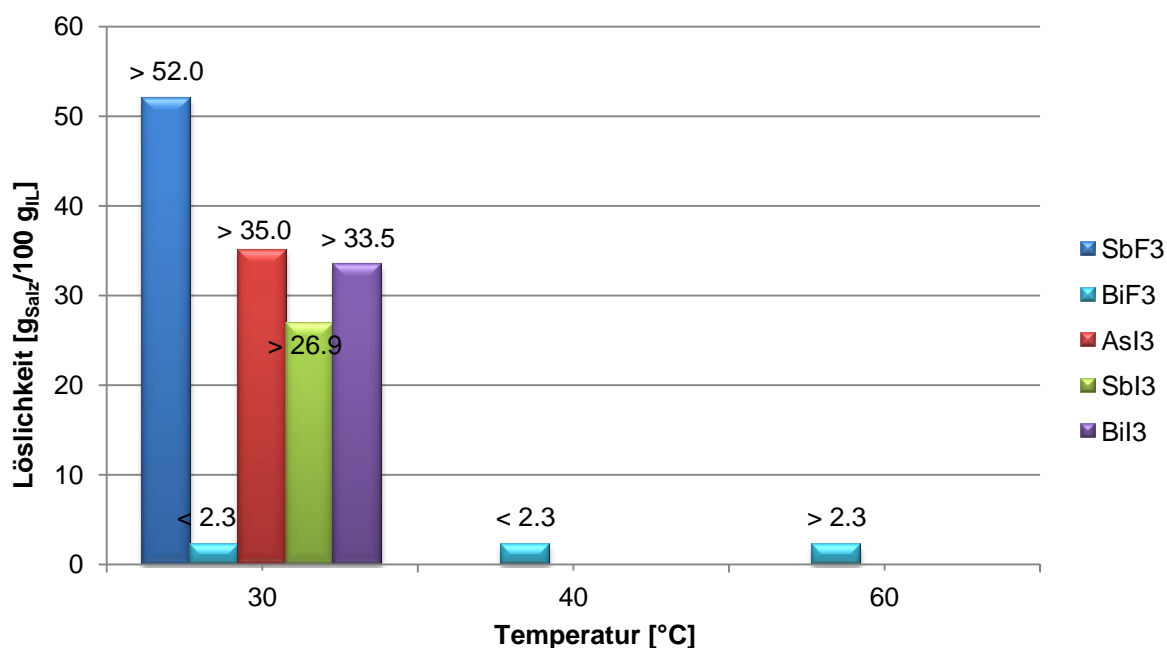


Abbildung 21. Löslichkeiten diverser Pniktogenhalogensalze in [BMIm][OAc].

In Abbildung 21 ist die Löslichkeit der Pniktogenhalogensalze in [BMIm][OAc] gegen die Temperatur aufgetragen. Erneut erweist sich SbF₃ als eines der Salze mit der höchsten Löslichkeit. Bei Konzentrationserhöhung der Pniktogeniodide kann eine starke Zunahme der Viskosität beobachtet werden. Die Löslichkeit dieser Salze ist in etwa mit der der Silberhalogenide vergleichbar. Die Lösungsversuche der abgebildeten Salze wurden bei 30 °C noch nicht beendet. Eine Ausnahme stellt BiF₃ dar, welches sich bis zu Temperaturen von 40 °C nur unvollständig löst. Erst bei 60 °C wird ein vollständiges Lösen des zugegebenen Salzes beobachtet. Mit ca. 2 g pro 100 g IL weist BiF₃ die geringste Löslichkeit auf.

3.3.5 Lösungsversuche in [EMIm][DCA]

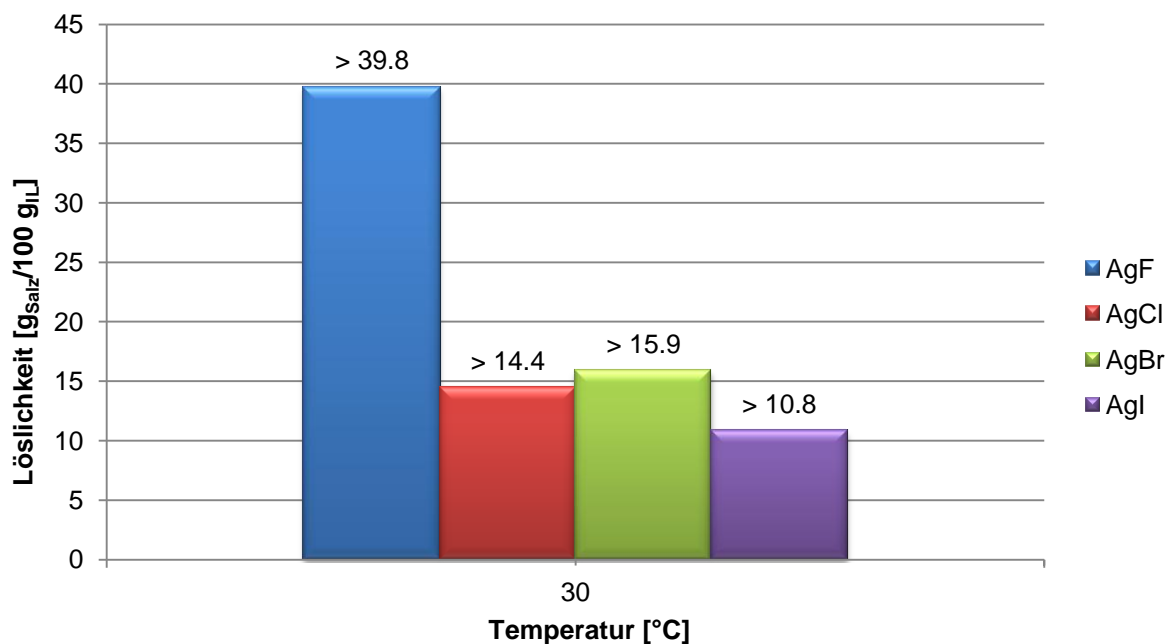


Abbildung 22. Löslichkeiten der Silberhalogenide in [EMIm][DCA].

In Abbildung 22 ist das Löslichkeitsverhalten der Silberhalogenide in [EMIm][DCA] angegeben. Es wird beobachtet, dass sich AgF am besten löst. Ein genauer Trend ist leider nicht erkennbar, da aufgrund von Zeitmangel die Löslichkeitsuntersuchungen bei 30 °C nicht abgeschlossen werden konnten.

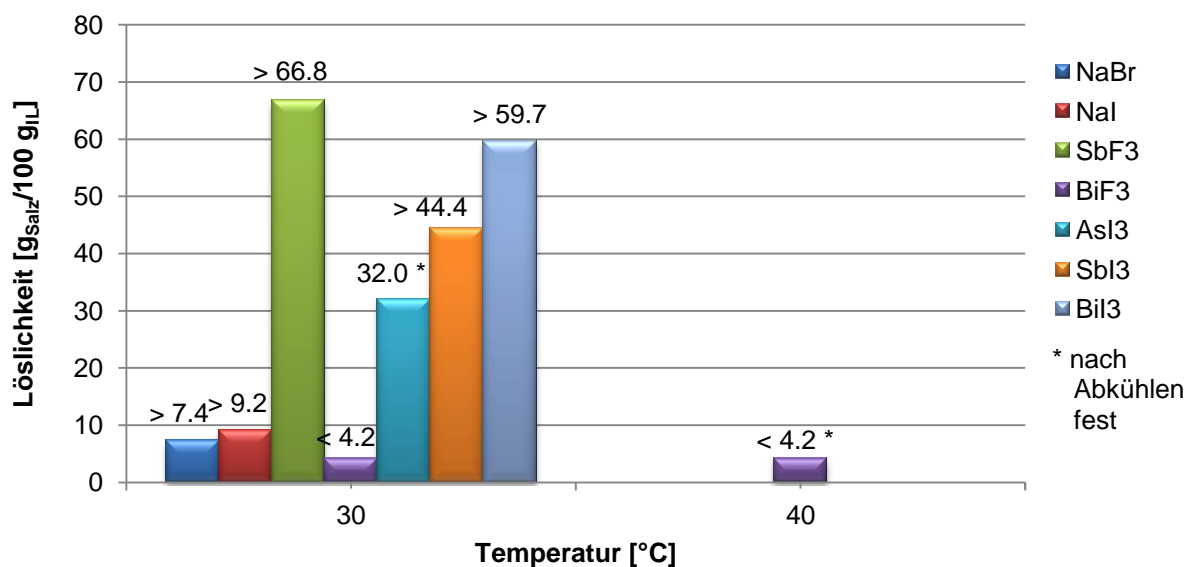


Abbildung 23. Löslichkeiten diverser Natrium- und Pniktogenhalogensalze in [EMIm][DCA].

Die Natriumhalogenide und das BiF₃ weisen, verglichen mit den restlichen abgebildeten Pniktogenhalogensalzen, die geringste Löslichkeit auf (Abbildung 23). Nach Erwärmen des Systems von BiF₃ und erneutem Abkühlen auf Raumtemperatur kann ein Erstarren der Lösung beobachtet werden.

Für SbF₃ ist erneut eine hohe Löslichkeit von mehr als 66 g pro 100 g IL zu beobachten. Bei den Iodiden der Pniktogene lässt sich ein Trend erkennen, obwohl die LVs noch nicht beendet sind. Mit zunehmender Größe des Kations nimmt die Löslichkeit zu ($As^{3+} > Sb^{3+} > Bi^{3+}$). Bei allen drei Salzen kann auch eine Erhöhung der Viskosität beobachtet werden und im Fall von AsI₃ erstarrte die Flüssigkeit. Es ist zu vermuten, dass dieses Verhalten auch bei SbI₃ und BiI₃ bei weiterer Konzentrationserhöhung zu beobachten wäre.

3.3.6 Lösungsversuche in [EMIm][TCM]

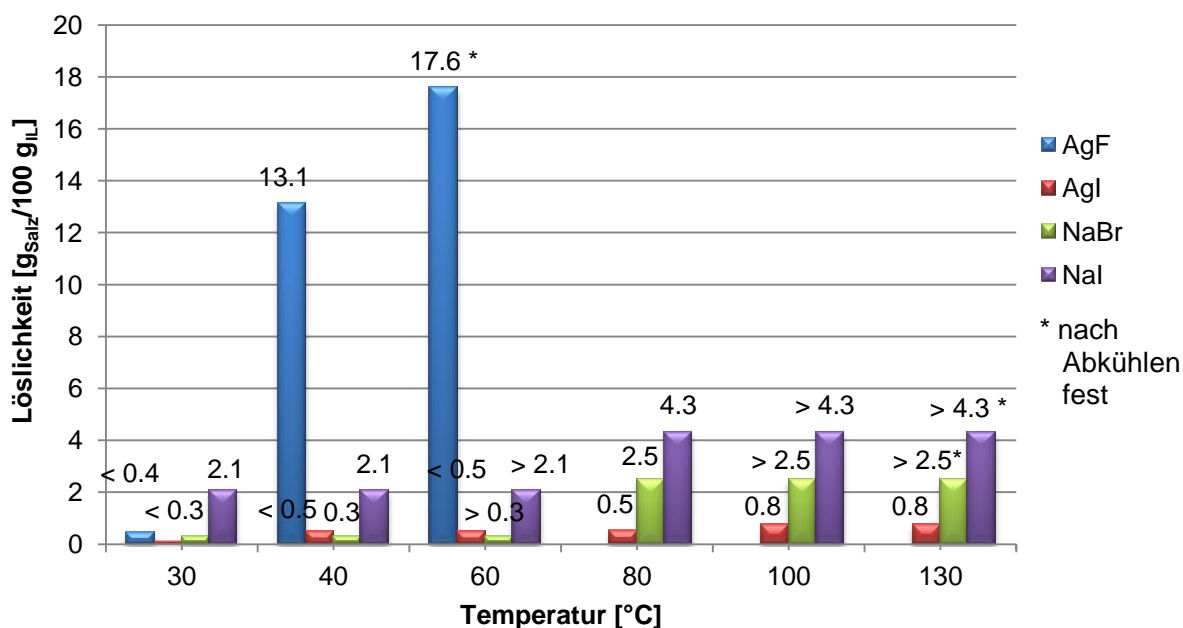


Abbildung 24. Löslichkeiten von Silber- und Natriumhalogensalzen in [EMIm][TCM].

Wird [EMIm][TCM] als Lösungsmittel (Abbildung 24) verwendet, so lässt sich beobachten, dass AgF die höchste Löslichkeit aller betrachteten Silbersalze aufweist. Bei Zugabe von AgF ist die Bildung eines grauen Niederschlags zu beobachten, wobei es sich vermutlich um Ag[TCM] handelt. Nach weiterer Zugabe von AgF verfärbt sich die Lösung von weinrot nach schwarz, bis sie schließlich bei 60 °C erstarrt und sich nicht wieder verflüssigen lässt. Es ist denkbar, dass durch den hohen Eintrag von Ag^+ -Ionen verstärkt Wechselwirkungen mit den Cyanidgruppen des IL-Anions ausgebildet werden, wodurch die Lösung erstarrt. AgI löst sich bis zu einer Temperatur von 60 °C nur unvollständig. Bei Temperaturerhöhung bis auf 130 °C ist nur eine geringe Zunahme der Löslichkeit auf ein Maximalwert von 0.8 g pro 100 g IL zu verzeichnen. Im Fall von NaBr und NaI lässt sich auch eine Steigerung der Löslichkeit mit zunehmender Temperatur erkennen. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur werden die Lösungen fest (glasartig), lassen sich aber bei Temperaturerhöhung wieder verflüssigen.

In einer weiteren Versuchsreihe wurden AgI, NaBr und NaI erneut in [EMIm][TCM] gelöst. Dabei wurden aber im Fall von NaBr und NaI geringere Mengen verwendet, um kein glasartiges Erstarren der Lösungen zu verursachen. Nach Erwärmen auf 130 °C wurden die Lösungen in Schritten von 5 Kelvin über einen Zeitraum von 10 h abgekühlt, wobei Kristalle in den Systemen von AgI und NaI, jedoch nicht im System mit NaBr, erhalten wurden. Die

Kristalle beim Lösen von AgI wurden mittels Einkristallröntgenstrukturanalytik analysiert (siehe Kapitel 3.3). Aufgrund von Zeitmangel konnten die farblosen Kristalle die beim Lösen von NaI erhalten wurden, nicht weiter untersucht werden.

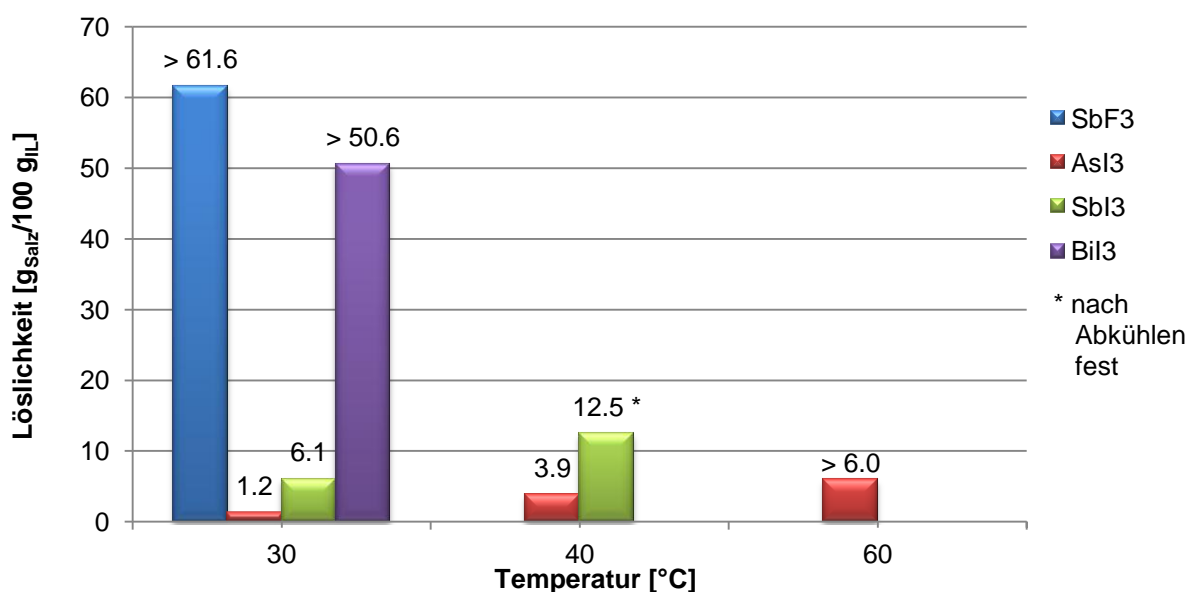


Abbildung 25. Löslichkeiten diverser Pniktogenhalogenide in [EMIm][TCM].

Es hat sich herausgestellt, dass SbF₃ mit mehr als 61 g pro 100 g IL, gefolgt von BiI₃, mit mehr als 50 g pro 100 g IL, die besten Lösungseigenschaften aller Salze in [EMIm][TCM] aufweisen. Jedoch konnten diese beiden Salze aufgrund von Mangel an Zeit nicht weiter untersucht werden. Bei AsI₃ und SbI₃ ist eine Erhöhung der Löslichkeit mit Zunahme der Temperatur zu beobachten. Bei allen drei IL-Systemen, in denen die Iodide verwendet werden, ist eine Zunahme der Viskosität mit zunehmender Iodid-Konzentration erkennbar. Nach dem Abkühlen erstarrt das System von SbI₃ glasartig. Auch hier konnten die Lösungsversuche aufgrund fehlender Zeit nicht beendet werden.

3.3.7 Zusammenfassung und Erklärung der Lösungsergebnisse

Ionische Flüssigkeiten zählen zu den polaren Lösungsmitteln und lassen sich in protisch oder aprotisch unterteilen. Sie besitzen, abhängig von ihrem Anion, koordinierende oder nicht koordinierende Eigenschaften. Das Acetat-Anion zählt z.B. zu den koordinierenden Vertretern, da es durch die beiden Sauerstoffatome im Molekül, über welche die negative Ladung delokalisiert ist, mit einem Metallkation koordinieren kann. Des Weiteren lassen sich Lösungseigenschaften durch das HSAB-Konzept erklären. Die in dieser Arbeit verwendeten ILs bestehen aus "weichen" Anionen und Kationen (große Moleküle, mit delokalisierter positiver Ladung bzw. abgeschirmter negativer Ladung). Dadurch lässt sich auch die gute Löslichkeit der Pniktogenverbindungen erklären, da diese, verglichen mit den Natrium und Silber, weichere Kationen sind. Im Falle der Pniktogeniodide kommt es häufig dazu, dass die Flüssigkeiten zunehmend viskoser werden und letztendlich glasartig erstarren. Diese Tatsache ist dem Umstand geschuldet, dass eine hohe Konzentration an Ionen in Lösung vorliegt und eine zunehmende Wechselwirkung zwischen den gelösten Ionen stattfindet. Da diese Beobachtung nur auf [BMIm][OAc], [EMIm][DCA] und [EMIm][TCM] zutrifft, müssen die Wechselwirkungen mit den Anionen dieser ILs stattfinden. Während das Acetat-Ion durch beide Sauerstoffmoleküle an die gelösten Metallkationen koordinieren kann, so können die CN-Reste von [DCA]⁻ und [TCM]⁻ ebenfalls gut mit den gelösten Ionen wechselwirken. Die Pniktogenhalogensalze sind in [BMIm][OTf] und [BMIm][NTf₂] schwer löslich. Ausnahme bildet dabei SbF₃ in [BMIm][OTf]. Die Natrium- und Silbersalze sind im Vergleich zu ihnen wesentlich härter, was sich auch in der Löslichkeit widerspiegelt. Bei den Natriumsalzen lässt sich das Iodid selbst in [BMIm][OTf] gut lösen. Es besitzt hier sogar die höchste Löslichkeit, verglichen mit den restlichen Ionischen Flüssigkeiten. Die restlichen Natriumsalze sind nur mäßig in den ILs löslich. Die im Vergleich zu den Natriumhalogeniden weicheren Silberhalogenide sind leicht in [EMIm][DCA] und [BMIm][OAc] löslich und schwerlöslich in den restlichen ILs. Im Fall von Silberfluorid bildet sich, mit Ausnahme von [EMIm][DCA], in allen Systemen ein grauer Niederschlag, der auf die Bildung eines schwerlöslichen Silbersalzes zurück zu führen ist. Dieses Verhalten wird auch für die restlichen Silbersalze beim Lösen in [BMIm][OAc] beobachtet, jedoch nicht in den anderen ILs. Die Tabelle 2 gibt einen generellen Überblick über die Ergebnisse aller Lösungsversuche an.

Tabelle 2. Zusammenfassung der Löslichkeitsversuche.

	[BMIm][OTf]	[BMIm][NTf ₂]	[BMIm][OAc]	[EMIm][DCA]	[EMIm][TCM]
AgF	+	+	++	++*	+
AgCl	-	-	++	++*	-
AgBr	+	-	++	++*	-
AgI	+	-	++*	++*	+
NaF	-	-	-*	-*	+
NaCl	-	-	++*	-*	-
NaBr	-	-	++*	++*	+
NaI	++	++	++*	++*	++
SbF ₃	++*	+	++*	++*	++*
BiF ₃	-*	-*	+	++	-
AsI ₃	++*	+	++*	++*	++*
SbI ₃	+	+	++*	++*	++
BiI ₃	+	-*	++*	++*	++*

(-) optisch unlöslich (+) erst durch Erwärmen löslich (++) bei Raumtemperatur löslich (*) LV nicht beendet

3.4 Kristalle von [EMIm][Ag₂X₃]

Es wurden ca. 0.6 g [EMIm][TCM] mit 4 mg AgI versetzt. Nach zehnstündigem Abkühlen von 130 °C auf Raumtemperatur in 5 Kelvin-Schritten wurden farblose, nadelförmige Kristalle der Zusammensetzung [C₆H₁₁N₂][Ag₂X₃] erhalten (X = 1.16 Br und 1.84 I). [EMIm][Ag₂X₃] kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* mit vier Formeleinheiten pro Zelle (Abbildung 26).

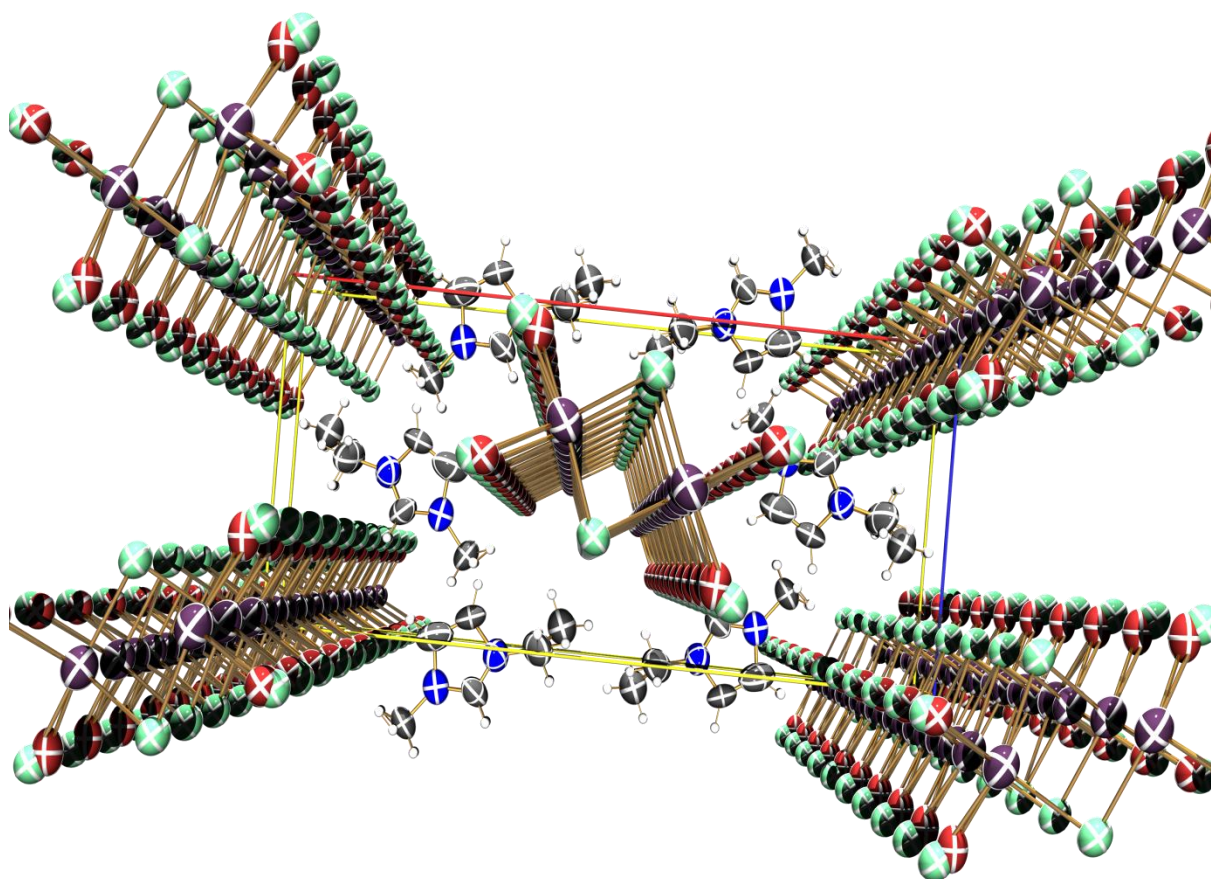


Abbildung 26. ORTEP-Darstellung von [EMIm][Ag₂X₃]. Thermische Elipsoide entsprechen 50 % Wahrscheinlichkeit bei 173 K. Farbkodierung: H weiß, C dunkelgrau, N blau, Br braun, Ag violett, I aquamarin.

Das enthaltene Bromid lässt sich auf die Synthese des [EMIm][TCM] zurückführen. Bei der Synthese angefallenes NaBr löst sich in geringen Mengen in [EMIm][TCM], was sich durch Lösungsversuche dieser Arbeit heraus gestellt hat und was in Kapitel 3.2.6. ersichtlich ist. Die Löslichkeit von NaBr beträgt bei 30 °C etwa 0.3 g pro 100 g IL, was, bezogen auf die verwendete Lösungsmittelmenge ca. 2 mg gelöstem NaBr entspricht. Daher lässt sich auch die entstandene Stöchiometrie des Salzes erklären.

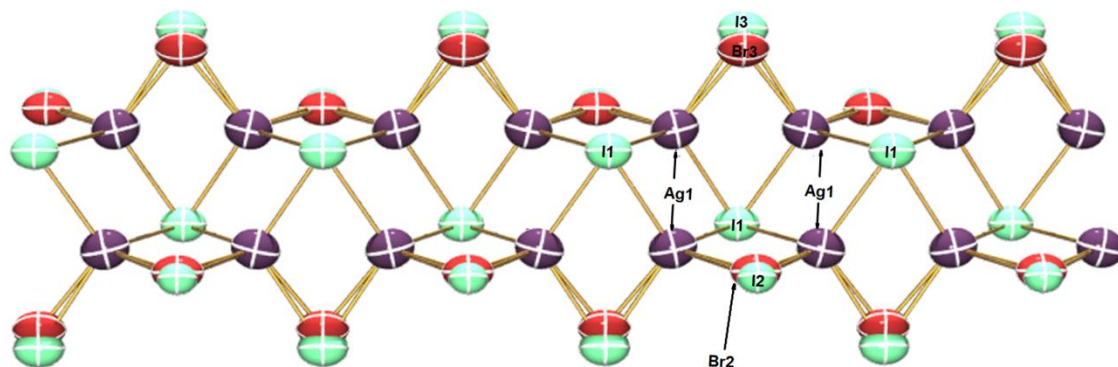


Abbildung 27. Eindimensionale Polyanionkette $[Ag_2X_3]$ ($X = 1.16 \text{ Br}; 1.84 \text{ I}$)

Bei dem Anion handelt es sich um eine Polyanionkette, welche in Abbildung 27 dargestellt ist. Sie besteht aus zwei Reihen von kantenverknüpften AgX_4 -Tetraedern. Beide Silberatome sind von jeweils zwei Iodatomen, sowie von X2 und X3 umgeben ($X = 1.16 \text{ Br}$ und 1.84 I). X2 und X3 werden deshalb differenziert, da sich die Bindungslängen ($Ag1-X2$ und $Ag1-X3$) und die Bindungswinkel, sowie ihre räumlichen Ausrichtungen unterscheiden. Während die Bindung von $Ag1-Br2$ $2.543(16) \text{ \AA}$ bzw. $Ag1-I2$ $2.883(7) \text{ \AA}$ beträgt, sind die Bindungen von $Ag1-Br3$ $2.677(17) \text{ \AA}$ bzw. $Ag1-I3$ $2.84(4) \text{ \AA}$ lang. Damit liegt die $Ag1-Br2$ -Bindungslänge ebenso im Bereich der Summe der Kovalenzradien ($\Sigma r_{kov}(Ag-Br) = 2.658 \text{ \AA}$), wie die $Ag1-I3$ -Bindungslänge ($\Sigma r_{kov}(Ag-I) = 2.848 \text{ \AA}$). Die $Ag-Br3$ - und $Ag-I2$ -Bindungslängen sind etwas vergrößert im Vergleich zur Summe der Kovalenzradien. Die Bindungslänge von $Ag1-I1$ beträgt $2.8951(13) \text{ \AA}$ und ist damit auch etwas länger als die Summe der Kovalenzradien. Es ist somit zu erkennen, dass es sich um verschiedene Iod-Spezies handelt, da die $Ag1-I1$ -Bindungslänge größer als die von $Ag1I2$ und $Ag1-I3$ ist. Während $Br2-Ag1-I3$ einen Bindungswinkel von $113.5(9)^\circ$ aufweist, ist der Bindungswinkel von $Br3-Ag1-I2$ mit $109.8(4)^\circ$ kleiner. Beide Bindungswinkel befinden sich über dem idealen Tetraederwinkel mit 109.47° . Der Bindungswinkel von $I2-Ag1-I1$ ist mit $113.72(10)^\circ$ am größten, während sich

für die Kombination von I3–Ag1–I1 der kleinste Winkel mit $107.0(7)^\circ$ ergibt. Die Winkel der übrigen Kombinationen aus X2–Ag1–I1 und X3–Ag1–I1 liegen zwischen diesen beiden Werten.

Ähnliche Strukturen sind bereits für einige Alkali-Kupfer- und Alkali-Silberhalogenide, wie CsCu_2Cl_3 ,^[33,35] CsCu_2Br_3 ,^[33] CsCu_2I_3 ^[34] und CsAg_2I_3 ,^[35] bekannt. KFe_2S_3 ^[36] (Rasvumit) stellt ebenfalls ein Analogon dar. Jüngere Ergebnisse weisen aber auch organische Kationen in den Strukturen auf, wie das synthetisierte $(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N})\text{Cu}_2\text{Br}_3$ von Krämer *et al.*^[37] oder $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}][\text{Ag}_2\text{I}_3]$ von Sörgel und Jansen.^[38] Während CsCu_2Cl_3 , CsCu_2Br_3 , CsAg_2I_3 und das natürlich vorkommende Mineral Rasmuvit in orthorhombischen Raumgruppen kristallisieren, liegen $(\text{C}_5\text{H}_{12}\text{N})\text{Cu}_2\text{Br}_3$ triklin und $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{P}][\text{Ag}_2\text{I}_3]$ in einer monoklinen Raumgruppe vor.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Nach der Synthese des $[\text{BMIm}]_3[\text{TCMeI}]$ stellte sich heraus, dass das Produkt aufgrund seiner hohen Viskosität für die anschließenden Lösungsversuche gänzlich ungeeignet ist. Daher sollte im Anschluss die Synthese des $[\text{HexMIm}]_3[\text{TCMeI}]$ erfolgen, in der Annahme, dass die Viskosität dieser Verbindung geringer ist. Eine erfolgreiche Umsetzung wurde bisher nicht realisiert. Daher wäre es interessant zu wissen, ob die bereits vorgeschlagene Syntheseroute über ein 2-Phasensystem aus Wasser und CH_2Cl_2 zum gewünschten Produkt führt.

Bei den Lösungsversuchen stellte sich heraus, dass die Ionischen Flüssigkeiten $[\text{BMIm}][\text{OTf}]$ und $[\text{BMIm}][\text{NTf}_2]$ die schlechtesten Lösungseigenschaften besitzen. Grund dafür sind mit hoher Wahrscheinlichkeit die fluorierten Methylgruppen sowie der sterische Anspruch der Anionen. $[\text{BMIm}][\text{OAc}]$ und $[\text{EMIm}][\text{DCA}]$ erwiesen sich als die besten Lösungsmittel. Ihre Anionen können gut mit den Halogensalzen wechselwirken, wodurch sich die guten Eigenschaften erklären lassen. $[\text{EMIm}][\text{TCM}]$ befindet sich von allen Lösungsmitteln im Mittelfeld, was die Lösungseigenschaften betrifft. Im Laufe der Arbeit konnte beobachtet werden, dass sich "weiche" Salze besser in den Flüssigkeiten lösen. Es kommt jedoch nicht immer nur zum Lösen der Substanzen. In einigen Fällen ist auch eine Reaktion mit dem Lösungsmittel zu beobachten, was mit Bildung eines stabileren Salzes einhergeht.

Interessant wäre ein Vergleich der Löslichkeiten bei Variation der Alkylketten des Kations. Um die Löslichkeiten in nachfolgenden Untersuchungen genauer zu bestimmen, sollte dabei auf spektroskopische Methoden wie die ATR-FTIR-Spektroskopie zurückgegriffen werden.

Wie sich bei den ersten Kristallisationsergebnissen herausgestellt hat, bieten Ionische Flüssigkeiten einzigartige Umgebungen bzw. Möglichkeiten, um zu neuen außergewöhnlichen Molekülen, wie das erhaltene Polyanion, zu gelangen. Interessant wäre außerdem eine Untersuchung der gezüchteten Kristalle von $[\text{EMIm}][\text{TCM}]$ und NaI , welche ebenfalls nadelförmig sind. Hier wäre ein Polyanion mit Natrium denkbar.

5 Anhang

5.1 Arbeitstechnik

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Experimente, bei denen absolute Lösungsmittel verwendet wurden, unter Argon-Atmosphäre mit Hilfe der Schlenk-Technik durchgeführt. Alle Glasgeräte wurden dafür dreimal mit einem Heißluftgebläse im Hochvakuum ausgeheizt und unter Argon-Atmosphäre abgekühlt. Das Ab- und Umfüllen hydrolyse-empfindlicher Substanzen wurde in einer Drybox unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel wurden unter Argon-Atmosphäre destilliert und für die Versuche mit Einwegspritzen umgefüllt. Die Einwegspritzen wurden zuvor dreimal mit Argon gespült.

Die verwendeten Lösungsmittel wurden über den Chemikalienhandel erhalten und wenn nötig nach literaturbekannten Methoden gereinigt und getrocknet (Tabelle 3).^[39] Dichlormethan CH_2Cl_2 wurde analog zu einer Literaturvorschrift^[40] gereinigt und erst über P_4O_{10} , dann über CaH_2 getrocknet und frisch destilliert. CH_3OH wurden über Na getrocknet und frisch destilliert. Ausgangsverbindungen wurden entweder über den Chemikalienhandel erhalten oder nach bekannten Vorschriften aus der Literatur hergestellt.

Tabelle 3. Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung.

Substanz	Herkunft	Reinigung
AgF	Fluorochem	-
AgCl	VEB-Berlin Chem.	-
AgBr	BDH Chemicals	-
AgI	VEB Feinchem. Sebnitz	-
AgNO ₃	Altbestand	-
NaF	Merck	-
NaCl	Th. Greyer	-
NaBr	Abholda	-
NaI	Sigma Aldrich	-
Na[N(CN) ₂]	Lonza	-
Na ₃ [C ₃ N ₆ (CN) ₆]	synthetisiert	-
SbF ₃	Merck	-
BiF ₃	ABCR-GmbH	-
AsI ₃	synthetisiert	-
SbI ₃	synthetisiert	-
BiI ₃	Merck	-

[EMIm][DCA]	synthetisiert	-
[EMIm][TCM]	synthetisiert	-
[BMIm][OTf]	Io-li-tec	-
[BMIm][NTf ₂]	Io-li-tec	-
[BMIm][OAc]	Io-li-tec	-
[HexMIm]Cl	Sigma Aldrich	destilliert
CH ₃ OH	Lab-Scan	-
CH ₂ Cl ₂	Reactivul	destilliert
d ₄ -Methanol	Armar Chemicals	-

5.2 Analysenmethoden

Einkristallstrukturanalyse

Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden in Kel-F-Öl (Riedel deHaen) oder Fomblin YR-1800 (AlfaAesar) bei Raumtemperatur selektiert. Alle Proben wurden während der Messung auf 173(2) K gekühlt. Die Daten wurden auf einem Bruker-Nonius Apex X8 CCD Diffraktometer oder einem Bruker Apex Kappa-II Diffraktometer mit monochromatischer (Graphit) Mo-K α -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) aufgenommen. Die Strukturen wurden durch direkte Methoden (*SHELXS-97*)^[41] gelöst und durch *full-matrix least squares* Prozeduren (*SHELXL-97*)^[42] verfeinert. Semi-empirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (*SADABS*).^[43] Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoff-Atome wurden rechnerisch eingefügt.

NMR-Spektroskopie

NMR: ¹³C- und ¹H-NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AVANCE 250 Spektrometer und auf einem Bruker AVANCE 300 Spektrometer aufgenommen. Chemische Verschiebungen sind in ppm angegeben und tragen ein positives Vorzeichen entsprechend einer Tieffeldverschiebung relativ zum Standard. Kopplungskonstanten sind in Absolutwerten in Hz angegeben. Alle Spektren wurden bei Raumtemperatur gemessen. Die NMR-Spektren wurden intern auf das deuterierte Lösungsmittel (¹³C-NMR: d₆-DMSO: 39.5 ppm, CD₂Cl₂: 54.0 ppm) oder auf die protische Spezies im deuterierten Lösungsmittel (¹H-NMR: CD₂Cl₂: 5.32 ppm, d₆-DMSO: 2.5 ppm) kalibriert.

Elementaranalyse

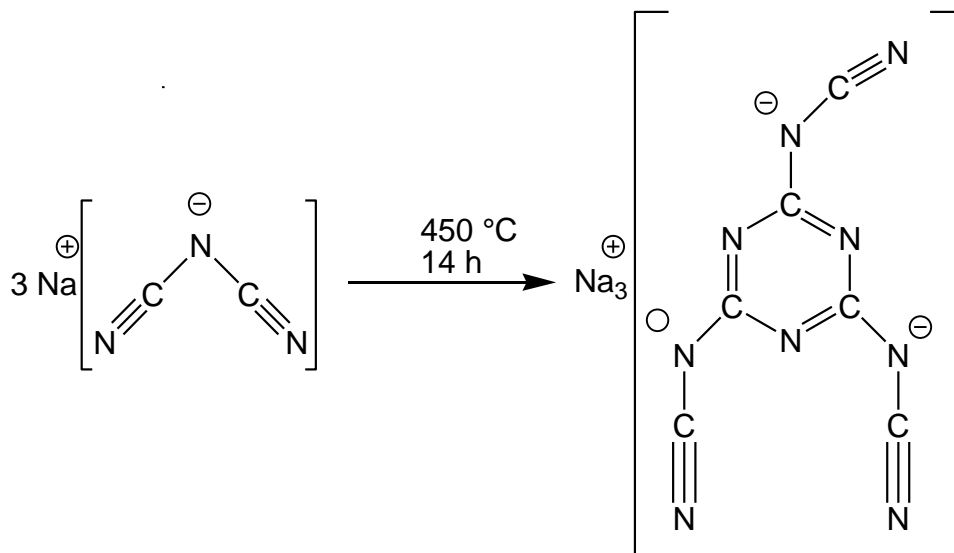
Verwendet wurde ein Flash EA 1112 Analysator von Thermo Quest oder C/H/N/S Mikroanalysator TruSpec-932 von Leco.

Karl-Fischer-Titration

Der Wassergehalt wurde mit dem 831 KF Coulometer von Metrohm ermittelt.

5.3 Darstellung der Verbindungen

5.3.1 Natriumtricyanmelaminat



55.81 g (626.86 mmol) weißes Natriumdicyanamid wird in eine (Duran)Glasampulle gegeben, welche mittels Hahnansatz evakuiert wird. Die Ampulle wird in der Brennerflamme im Vakuum luftdicht abgeschmolzen und anschließend bei 450 °C für 14 h im Muffelofen erhitzt. Das ockerfarbene Rohprodukt wird nach Abkühlen in einen 2000-mL-Einhalskolben gegeben und in 1800 mL entionisierten Wasser gelöst. Die nun gelbe und klare Lösung wird über eine G3-Fritte abfiltriert, um unlösliche Verunreinigungen abzutrennen. Anschließend wird die Flüssigkeit in eine Kristallisierschale gegeben und bei 90 °C in den Trockenschrank zum Eindampfen gestellt. Nach fast vollständigem Abdampfen des Wassers, wird das auskristallisierte Produkt mit 40 mL Ethanol in einer G3-Fritte gewaschen, in einen 100 mL Schlenkkolben gegeben und im Hochvakuum getrocknet. Man erhält leicht gelbliche Kristalle des Natriumtricyanmelaminats, welches vier Äquivalente Wasser enthält.

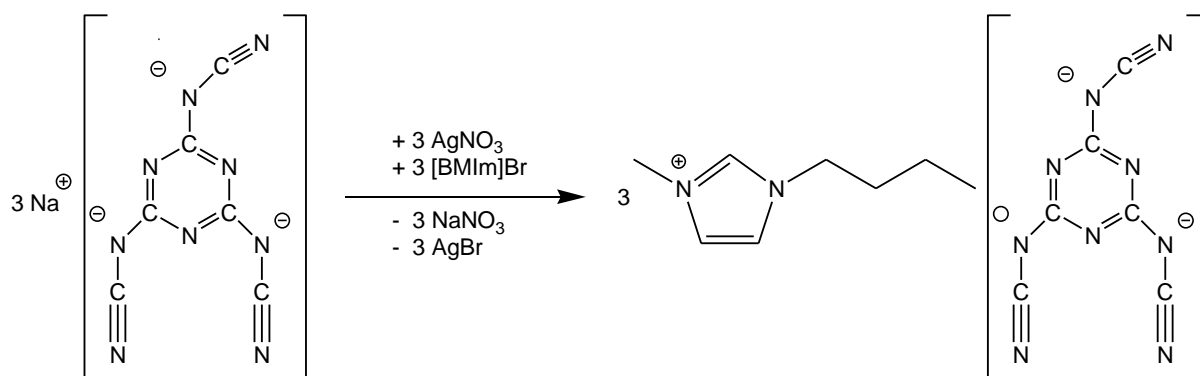
Ausbeute: 60.76 g (179.21 mmol, 85.7 % Ausbeute)

Elementaranalyse $\text{Na}_3\text{C}_6\text{N}_9 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ($339.04 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$) [berechnet in % (gefunden)]: C 21.25 (21.31), H 2.38 (2.46), N 37.17 (37.14)

^{13}C -NMR (D_2O , 75.48 MHz, δ in ppm): 173.49 (s, C_{aryl} , 3 C), 125.06 (s, CN, 3 C)

IR (ATR-Messung, 32 Scans, ν in cm^{-1}): 3615 (m), 2930 (br), 2240 (w), 2177 (s), 1662 (m), 1506 (s), 1382 (s), 1234 (s), 999 (m), 803 (s), 771 (w), 712 (w), 588 (m), 534 (s)

5.3.2 Butyl-3-methylimidazoliumtricyanmelaminat



21.71 g (64.01 mmol, 1 eq.) $\text{Na}_3(\text{C}_6\text{N}_9) \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ werden in 3100 mL entionisiertem Wasser und 35.90 g (211.34 mmol, 3.3 eq.) AgNO_3 in 650 mL entionisiertem Wasser gelöst und in einen 6-Liter-Rundkolben gegeben. Es kommt zur Bildung eines farblosen Ag_3TCMel -Niederschlags, welcher lichtempfindlich ist. Die Lösung wird mittels einer G3-Fritte filtriert und der Niederschlag mit 15 Liter entionisiertem Wasser nitratfrei gewaschen. Zu der Suspension von Silbertricyanmelaminat, gelöst in 2.5 Liter Wasser, werden 30.87 g (140.88 mmol, 2.2 eq.) $[\text{BMIm}]\text{Br}$, gelöst in 1300 mL Wasser, gegeben und mittels KPG-Rührer für 5 Tage bei Raumtemperatur gerührt. Der farblose Silberbromid-Niederschlag wird mit hartem Filterpapier von der Lösung abgetrennt und die wässrige Lösung am Rotationsverdampfer eingengt. Die IL wird drei Mal in 20 mL absoluten Methanol gelöst und dieses im HV entfernt, um restliches Wasser vom $[\text{BMIm}]_3[\text{TCMel}]$ zu entfernen. Anschließend werden drei Mal 25 mL absolutes CH_2Cl_2 zum Produkt hinzugegeben und ebenfalls im Hochvakuum entfernt, um verbleibendes Methanol aus dem $[\text{BMIm}]_3[\text{TCMel}]$ abzutrennen. Die hochviskose Flüssigkeit wird anschließend 72 h bei 70°C im HV getrocknet.

Ausbeute: 20.78 g (35.38 mmol, 55.3 % Ausbeute)

¹H-NMR (CD₃OD, 300.13 MHz, δ in ppm): 9.29 (s, 3H, NCHN), 7.70-7.64 (m, 3H, MeNCH), 7.63-7.58 (m, 3H, BuNCH), 4.24 (t, ³J_{CH₂CH₂} = 7.4 Hz, 6H, NCH₂), 3.96 (s, 9H, CH₃), 1.91-1.78 (m, 6H, NCH₂CH₂), 1.41-1.26 (m, 6H, CH₃CH₂), 0.92 (t, ³J_{CH₂CH₂} = 7.2 Hz)

¹³C-NMR (CD₃OD, 75.48 MHz, δ in ppm): 173.95 (s, C_{aryl}, 3C), 138.38 (s, NCHN, 3C), 124.82 (s, CHCHNCH, 3C), 124.33 (s, CN, 3C), 50.49 (s, NCH₂, 3C), 36.68 (s, NCH₃, 3C), 33.14 (s, NCH₂CH₂, 3C), 20.42 (s, CH₃CH₂, 3C), 13.86 (s, CH₃CH₂, 3C)

Karl-Fischer-Titration: 324.08 ppm

¹³C-NMR (CD₃OD, 75.48 MHz, δ in ppm): 173.95 (s, C_{aryl}, 3C), 138.38 (s, NCHN, 3C), 124.82 (s, CHCHNCH, 3C), 124.33 (s, CN, 3C), 50.49 (s, NCH₂, 3C), 36.68 (s, NCH₃, 3C), 33.14 (s, NCH₂CH₂, 3C), 20.42 (s, CH₃CH₂, 3C), 13.86 (s, CH₃CH₂, 3C)

Karl-Fischer-Titration: 324.08 ppm

5.4 Daten zu den Röntgenstrukturanalysen

Tabelle 4. Daten der Röntgenkristallstrukturanalyse von [EMIm][Ag₂X₃] (X = 1.16 Br, 1.84 I)

[EMIm][Ag₂X₃] (X = 1.16 Br, 1.84 I)	
Chem. Formel	C ₆ H ₁₁ N ₂ ⁺ · Ag ₂ Br _{1.16} I _{1.84}
M [g·mol ⁻¹]	653.22
Farbe	farblos
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
a [Å]	21.613(5)
b [Å]	6.6530(16)
c [Å]	9.681(2)
α [°]	90
β [°]	90
γ [°]	90
V [Å ³]	1392.1(6)
Z	4
ρ _{calc.} [g cm ⁻³]	3.117
μ [mm ⁻¹]	10.19
λ _{MoKα} [Å]	0.71073
T [K]	173.(2)
Gesammelte Reflexe	6252
Unabhängige Reflexe	1108
Reflexemittl > 2σ(I)	727
R _{int.}	0.047
F(000)	1173
R ₁ (R [F ² > 2σ(F ²)])	0.035
wR ₂ (F ²)	0.063
GooF	1.035
Parameter	104

5.5 Abbildungsverzeichnis

<i>Abbildung 1.</i> Standardmäßig verwendete schwach koordinierende Kationen und Anionen. ...	11
<i>Abbildung 2.</i> Schwach koordinierende Kationen sowie die IL DIMCARB.	12
<i>Abbildung 3.</i> Destillation von [MDMF][OTf] mit entstehendem Zersetzungsprodukt DMF, welches durch Dealkylierung gebildet wird.	13
<i>Abbildung 4.</i> Synthese und Zerfall von DIMCARB.	14
<i>Abbildung 5.</i> Recycling von 1-Methylimidazolium im BASIL [®] -Prozess.....	15
<i>Abbildung 6.</i> Darstellung von NMMO, Ch (Cholin) und der IL [PeMIm][FAP].....	16
<i>Abbildung 7.</i> Reaktion von DBU mit Glycerin und Kohlenstoffdioxid zu DBU-Glycerin-CO ₂	18
<i>Abbildung 8.</i> Trimerisierung von Natriumdicyanamid Na[N(CN) ₂] zum Natriumtricyanmelaminat Na ₃ [C ₃ N ₆ (CN) ₃].	20
<i>Abbildung 9.</i> Synthese von 1-Butyl-3-methylimidazoliumtricyanmelaminat.....	22
<i>Abbildung 10.</i> Reaktionsgleichung der nicht eingetretenen Salzbildung von AgCl.	24
<i>Abbildung 11.</i> ¹³ C-NMR-Spektrum des nicht erfolgreich synthetisierten [HexMIm] ₃ [TCMe].	25
<i>Abbildung 12.</i> Synthese von 1-Alkyl-3-methylimidazoliumdicyanamid.....	25
<i>Abbildung 13.</i> ¹³ C-NMR-Spektrum von [BMIm][DCA].	26
<i>Abbildung 14.</i> Synthese von 1-Alkyl-3-methylimidazoliumtricyanmethanid.	27
<i>Abbildung 15.</i> ¹³ C-NMR-Spektrum von [BMIm][TCM].	27
<i>Abbildung 16.</i> Beispielreaktion für eine Metathese	28
<i>Abbildung 17.</i> Löslichkeiten diverser Metallhalogensalzen in [BMIm][OTf].....	30
<i>Abbildung 18.</i> Löslichkeitsverhalten diversen Metallhalogensalzen in [BMIm][NTf ₂].	31
<i>Abbildung 19.</i> Löslichkeitsversuche der Silberhalogensalze in [BMIm][OAc].	32
<i>Abbildung 20.</i> Löslichkeitsverhalten der Natriumhalogensalze in [BMIm][OAc].	33
<i>Abbildung 21.</i> Löslichkeitsverhalten diverser Pniktogenhalogensalze in [BMIm][OAc].	34
<i>Abbildung 22.</i> Löslichkeitsversuch der Silberhalogensalze in [EMIm][DCA].	35
<i>Abbildung 23.</i> Löslichkeitsversuche diverser Natrium- und Pniktogenhalogensalze in [EMIm][DCA].	36
<i>Abbildung 24.</i> Löslichkeitsversuche von Silber- und Natriumhalogensalzen in [EMIm][TCM].	37
<i>Abbildung 25.</i> Lösungsversuche diverser Pniktogenhalogenide in [EMIm][TCM].	38
<i>Abbildung 26.</i> ORTEP-Darstellung von [EMIm][Ag ₂ X ₃].	41
<i>Abbildung 27.</i> Eindimensionale Polyanyonkette [Ag ₂ X ₃]	42

6 Literaturverzeichnis

- [1] R. D. Rogers, *Nature*, **2007**, *447*, 917-918.
- [2] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3926-3945.
- [3] P. Walden, *Bull. Acad. Sci.* **1914**, *8*, 405-422.
- [4] P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, **2002**, 41-67.
- [5] Z. -J. Chen, H. -W. Xi, K. H. Lim, J. -M. Lee, *Angew. Chem.* **2013**, *52*, 1-6.
- [6] U. P. Kreher, A. E. Rosamilia, C. L. Rastion, J. L. Scott, C. R. Strauss, *Molecules*, **2004**, *9*, 387-393.
- [7] J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, *Green Chemistry*, **2001**, *3*, 156-164.
- [8] Y. Chauvin, L. Mussmann, H. Olivier *Angew. Chem. Int. Ed Engl.* **1995**, *34*, No. 23/24, 2698-2700.
- [9] P.A. Suarez, J.E.L. Dullius, S. Einloft, R.F. de Souza, J. Dupont, *Polyhedron*, **1996**, *15*, 1217-1219.
- [10] W. Qian, E. Jin, W. Bao, Y. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 952-955.
- [11] W.A. Herrmann, V.P.W. Böhm, *organic chem.* **1999**, *572*, 1017-1025.
- [12] M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, R. Scrosati, *Nature Materials*, **2009**, *8*, 621-629.
- [13] R. Giernoth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2834-2839.
- [14] S. V. Dzyuba, R. A. Bartsch, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 2, 158-160.
- [15] N.V. Plechkova, K. R. Seddon, *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 123-150.
- [16] F. Hermanutz, F. Gähr, E. Uerdingen, F. Meister, B. Kosan, *Macromol. Symp.* **2008**, *262*, 23-27.
- [17] Z. Du, Y. -L. Yu, J. -H. Wang, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 2130-2137.
- [18] R. A. Judge, S. Takahashi, K. L. Longenecker, E. H. Fry, C. Abad-Zapatero, M. L. Chiu, *Crystal Growth & Design*, **2009**, *9*, 3463-3469.
- [19] W. M. Reichert, J. D. Holbrey, K.B. Vigour, T. D. Morgan, G. A. Brokers, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2006**, 4767-4779.
- [20] K. Jin, Xiaoying H., L. Pang, J. Li, A. Appel, S. Wherland, *Chem. Commun.* **2002**, 2872-2873.
- [21] C. Lansalot-Matras, C. Moreau, *Catal. Commun.* **2003**, *4*, 517-520.
- [22] E. Amigues, C. Hardacre, G. Keane, M. Migaud, M. O'Neill, *Chem. Commun.* **2006**, 72-74.

- [23] L. Cammarata, S. G. Kazarian, P. A. Salter, T. Welton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 5192-5200.
- [24] P. G. Jessop, S. M. Mercer, D. J. Heldebrant, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7240-7253.
- [25] I. Anugwom, P. Mäki-Arvela, P. Virtanen, P. Damlin, R. Sjöholm, J. -P. Mikkola, *RSC Adv.* **2011**, *1*, 452-457.
- [26] Q. Zhang, K. Vigier, S. Royer, F. Jérôme, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7108-7146.
- [27] B. Singh, H. Lobo, G. Shankarling, *Catal. Lett.* **2011**, *141*, 171-182.
- [28a] B. Jürgens, E. Irran, J. Schneider, W. Schnick, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 665-670.
- [28b] B. Jürgens, W. Milius, P. Morys, W. Schnick, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1998**, *624*, 91-97.
- [29] W. Madelung, E. Kern, *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1922**, *427*, 26-34.
- [30] M. Marszalek, Z. Fei, D. Ru, R. Scopelliti, P. J. Dyson, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11561-11567.
- [31] Z. P. Rosol, N. J. German, S. M. Gross, *Green Chem.* **2009**, *11*, 1453-1457.
- [32] A. B. Pereira, J. M. M. Araujo, F. S. Oliveira, J.M.S.S. Esperanca, J. N. Canongia Lopes, I. M. Marrucho, L. P. N. Rebelo, *J. Chem. Thermodyn.* **2012**, *55*, 29-36.
- [33] G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, *515*, 127-132.
- [34] N. Jouini, L. Guen, M. Tournoux, *Rev. Chem. Mineral.* **1980**, *17*, 486-491.
- [35] C. Brink, N. F. Binnendijk, J. v. d. Linde, *Acta Cryst.* **1954**, *7*, 176-180.
- [36] J. R. Clark, G. E. Brown, *Am. Mineral.* **1980**, *65*, 477-482.
- [37] T. Komm, D. Biner, A. Neels, K. W. Krämer, *Crystals*, **2012**, *2*, 1434-1440.
- [38] T. Sörgel, M. Jansen, *Z. Kristallogr.*, **2007**, *NCS 222*, 20-22.
- [39] K. Schwetlick, H. Becker, G. Domschke, E. Fanghänel, M. Fischer, K. Gewalt, R. Mayer, D. Pavel, H. Schmidt, *Organikum-Organisch-chemisches Grundpraktikum*, Johann Ambrosius Barth Verlag, **1996**.
- [40] C. B. Fischer, S. Xu, H Zipse, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 5779-5784.
- [41] G. M. Sheldrick, *SHELXS-97: Program for the Solution of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany **1997**.
- [42] G. M. Sheldrick, *SHELXL-97: Program for the Refinement of Crystal Structures*, University of Göttingen, Germany **1997**.
- [43] G. M. Sheldrick, *SADABS. Version 2*. University of Göttingen, Germany **2004**.