

Universität
Rostock



Traditio et Innovatio

Aktivierung von weißem Phosphor in ionischen Flüssigkeiten

Bachelorarbeit

zur

Erlangung des akademischen Grades

Bachelor of Science (B.Sc.)

der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von Henrik Müller, geb. am 17.11.1993 in Schwerin

Rostock, 31.05.2016

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von März 2016 bis Mai 2016 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, 31.05.2016

.....
Henrik Müller

Danksagung

Mein besonderer Dank gilt Herrn Professor Dr. Axel Schulz für die Vergabe des interessanten Themas, das in mich gesetzte Vertrauen, die vielen hilf- und lehrreichen Gespräche sowie das Interesse an meiner Arbeit.

Bedanken möchte ich mich bei Herrn Dr. Jörg Harloff für die informativen Gespräche, seine Unterstützung und Hilfsbereitschaft bei der täglichen Arbeit im Labor, sowie die Übernahme des Zweitgutachtens.

Besonderer Dank gilt ebenso Sören Arlt und Alrik Stoffers, die mich in die Arbeitsweise im Labor eingewiesen haben, mich während meiner Arbeitszeit im Labor stetig unterstützt haben und mir bei Problemen jederzeit zur Seite standen.

Zusätzlich möchte ich mich bei allen anderen Mitarbeitern im Arbeitskreis Schulz für die freundliche Aufnahme und die vielen kleinen und großen Hilfen im Laboralltag bedanken. Jonas Bresien möchte ich an dieser Stelle besonders für die durchgeführten Tieftemperatur-RAMAN-Messungen danken.

Der gesamten Analytischen Abteilung des Instituts gilt besonderer Dank. Insbesondere Herrn Dr. Dirk Michalik, Frau Brigitte Goronzi und Frau Heike Borgwaldt, die unzählige NMR-Spektren angefertigt haben, sowie Frau Petra Duncker und Frau Astrid Lehmann, die die Elementaranalysen angefertigt haben, möchte ich hier namentlich erwähnen.

Außerdem möchte ich mich bei meinen Freunden und Kommilitonen für die Auffrischung der Studienzeit bedanken. Besonders hervorheben möchte ich Louise Beer, der ich für die ständige Motivation und die schöne Zeit außerhalb des Studiums danke.

Zu guter Letzt gilt ganz besonderer Dank meinen Eltern, meine Schwester und meiner Oma nicht nur für die finanzielle Unterstützung während des Studiums, sondern auch dafür, dass sie sowohl in guten wie in schlechten Zeiten immer hinter mir standen.

Herzlichen Dank!

Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Aktivierung von weißem Phosphor durch Azide in ionischen Flüssigkeiten. Es gelang dabei, die direkte Aktivierung durch das Azid-Anion nachzuweisen.

Durch die Veränderung der Verhältnisse der eingesetzten Stoffe, der Temperatur und dem zusätzlichen Einsatz von Lösungsmitteln konnte die Reaktion abgeschätzt, aber nicht vollends aufgeklärt werden. Nichtsdestotrotz konnte eines der Reaktionsprodukte als Polyphosphid charakterisiert werden.

Summary

The presented thesis deals with the succeeded activation of white phosphorus by azides in ionic liquids. It was demonstrated that azides are the reactive species in the phosphorus activation.

Variation of azide-phosphorus ratio, temperature and the additional use of different solvents were used for a rough characterization of the reaction. However, it was not successful to elucidate the reaction completely. Nevertheless, we were able to characterize one of the products as a polyphosphide.

Inhaltsverzeichnis

1 Zielsetzung und Motivation.....	1
2 Einleitung	2
2.1 Phosphormodifikationen.....	2
2.2 Aktivierung von Phosphor	4
3 Ergebnisse und Diskussion.....	7
3.1 Aufreinigung von weißem Phosphor	7
3.2 Synthese von BMImN ₃	9
3.3 Reaktion von P ₄ mit BMImN ₃ in verschiedenen Verhältnissen	11
3.3.1 Umsetzung im Verhältnis 1:1	11
3.3.2 Umsetzung im Verhältnis 1:4.....	15
3.3.3 Umsetzung im Verhältnis 1:8.....	18
3.4 Reaktion von P ₄ mit BMImCl.....	21
3.5 Reaktion von P ₄ mit BMImN ₃ im Verhältnis 1:8 in Lösungsmitteln	22
3.5.1 Lösungsmittel Acetonitril	22
3.5.2 Lösungsmittel Benzen	23
3.5.3 Lösungsmittel Aceton.....	23
3.5.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Lösungsmittelversuche	24
3.6 Diffusionsversuch im 2-Phasensystem	29
3.7 Diffusionsversuch im 3-Phasensystem	32
4 Zusammenfassung und Ausblick.....	33
5 Anhang	34
5.1 Arbeitstechnik.....	34
5.2 Analysenmethoden.....	35
5.3 Darstellung der Verbindungen.....	37
5.3.1 Darstellung von BMImN ₃	37
5.3.2 Reinigung/ Sublimation von weißem Phosphor.....	38
5.4 Abbildungsverzeichnis.....	39
5.5 Schemataverzeichnis.....	39
5.6 Tabellenverzeichnis	40
6 Literaturverzeichnis	41

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung	NMR	Nuclear Magnetic Resonance (Kernspinresonanzspektroskopie)
Ar	2,6-Diisopropylphenyl	N₃⁻	Azid
[BMIm]	1-Butyl-3-Methylimidazolium	ppm	parts per million
BDI	[ArNC-(Me) ₂ CH ₂]	Ph	Phenylgruppe
d	Duplett (NMR)	q	Quartett (NMR)
DMSO	Dimethylsulfoxid	RT	Raumtemperatur
δ	Chemische Verschiebung (NMR)	s	Strong (IR), Singulett (NMR)
EA	Elementaranalyse	t	Triplett (NMR)
Et	Ethylgruppe	Tab.	Tabelle
HV	Hochvakuum	^tBu	tert-Butylgruppe
IL	Ionische Flüssigkeit	THF	Tetrahydrofuran
IR	Infrarot	TMS-Cl	Trimethylsilylchlorid
m	Medium (IR), Multiplett (NMR)	Vinyl	Vinylgruppe
Me	Methylgruppe	w	Weak (IR)

Vom SI-System abweichende Einheiten

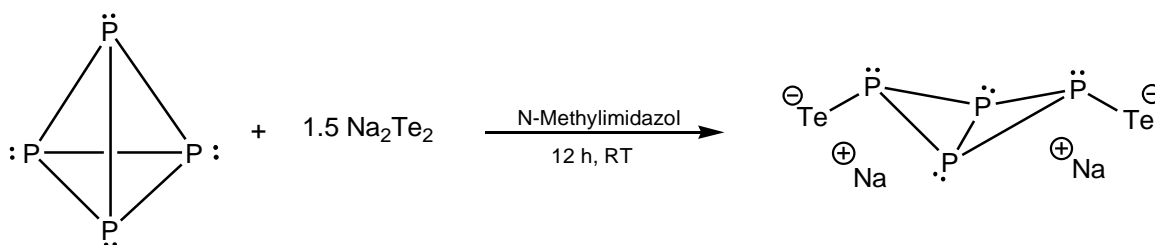
Größe	Symbol	Bezeichnung	Umrechnung in SI-Einheit
Druck	Torr	Torr	1 Torr = 133.32 kg·m ⁻¹ ·s ⁻²
Frequenz	MHz	Megahertz	1 MHz = 10 ⁶ s ⁻¹
	Hz	Hertz	1 Hz = 1 s ⁻¹
Masse	g	Gramm	1 g = 10 ⁻³ kg
	mg	Milligramm	1 mg = 10 ⁻⁶ kg
Länge	Å	Ångström	1 Å = 10 ⁻¹⁰ m
	nm	Nanometer	1 nm = 10 ⁻⁹ m
Leistung	mW	Milliwatt	1 mW = 10 ⁻³ kg·m ² ·s ⁻³
Temperatur	°C	Grad Celsius	x °C = (x + 273.15) K
Volumen	ml	Milliliter	1 ml = 1 cm ³ = 10 ⁻⁶ m ³
Wellenzahl	cm ⁻¹	reziproke Zentimeter	1 cm ⁻¹ = 100 m ⁻¹
Zeit	h	Stunde	1 h = 3600 s
	min	Minute	1 min = 60 s

1 Zielsetzung und Motivation

Aus der Literatur sind binäre Phosphor-Stickstoff-Verbindungen als Phosphornitride und Phosphorazide bekannt. Zum einen können diese in der Form P_3N_3 bzw. P_3N_5 und zum anderen als $P(N_3)_3$ oder $P(N_3)_5$ vorliegen.^[1] Erst vor einem Jahr wurde über eine weitere ringförmige anionische Verbindung der Form $[P_2N_3]^-$ bzw. $[P_3N_2]^-$ berichtet.^[2]

In der Literatur sind für die Aktivierung von weißem Phosphor zahlreiche Methoden bekannt. Scheer *et al.* berichteten über die Reaktion von weißem Phosphor mit starken Nucleophilen wie Natriumhydroxid oder Natriumethoxid in Ethanol.^[3] Dabei entstand eine tiefrote Flüssigkeit, die metastabile Phosphanide enthielt. Diese zersetzten sich nach einiger Zeit zu elementarem Wasserstoff, Monophosphan und Natriumphosphinat. Eine Zugabe von Iodmethan und Salpetersäure führte zu einem Gemisch aus Methylphosphin, Methylphosphonsäure und Dimethylphosphonsäure.

Karaghiosoff *et al.* berichteten 2009 über eine Reaktion von weißem Phosphor mit Chalkogensalzen in N-Methylimidazol.^[4] Dabei wurde die tetraedrische Struktur des Phosphors aufgebrochen und ein Butterflykomplex mit Chalkogenen in exo-Position erhalten (Schema 1).



Schema 1. Synthese von $Na_2P_4Te_2$.

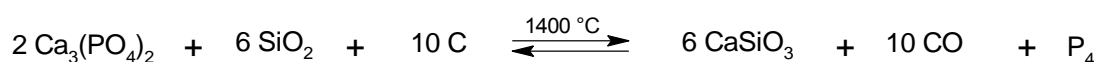
Im Rahmen dieser Arbeit sollte die direkte Aktivierung von weißem Phosphor durch Azide in ionischen Flüssigkeiten untersucht werden. Hierzu wurde BMImN₃ als Reaktionsmedium und gleichzeitig als Azidüberträger eingesetzt, um neue binäre Phosphor-Stickstoff-Verbindungen zu synthetisieren.

Die hergestellten binären Phosphor-Stickstoff-Spezies sollten durch Einkristallröntgenstrukturanalyse, schwingungsspektroskopische Methoden wie IR- und RAMAN-Spektroskopie sowie durch NMR-spektroskopische Untersuchungen in Lösung charakterisiert werden. Mittels dieser Daten sollten die Bindungsverhältnisse der synthetisierten Verbindungen aufgeklärt und charakterisiert werden.

2 Einleitung

2.1 Phosphormodifikationen

Das Element Phosphor wurde erstmals 1669 von Henning Brand beschrieben.^[5] Phosphor kommt aufgrund seiner hohen Oxophilie in der Natur meist nur in Verbindungen wie Mineralphosphaten vor. Apatit $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH}, \text{F}, \text{Cl})$ und Phosphorit $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ dienen dabei als wichtigste Ausgangsstoffe für die industrielle Phosphorgewinnung (Schema 2).



Schema 2. Industrielle Phosphorgewinnung aus Phosphorit.

In Schema 2 liegt Phosphor aufgrund der hohen Temperatur von 1400 °C im gasförmigen Zustand als P_2 -Molekül vor. Durch den anschließenden Kondensationsprozess wandeln sich P_2 - in P_4 -Moleküle um. Die tetraedrischen Moleküle stellen die erste und reaktivste Modifikation in Form des wachsartigen, weißen Phosphors dar.

Bei der Ausbildung einer P–P-Bindung ist ein theoretischer Winkel von 90° zu erwarten, welcher durch drei überlappende, senkrecht zueinander stehende p-Orbitale ausgebildet wird. Der Valenzwinkel zwischen drei Phosphor-Atomen im P_4 -Tetraeder beträgt allerdings nur 60°, sodass ein erheblicher Spannungszustand aufgebaut wird. Letzterer ist die Ursache für die ausgeprägte Reaktivität des weißen Phosphors. Bei Sauerstoffkontakt reagiert dieser sofort zu P(III)-Oxid bzw. bei weiterem Luftkontakt zu P(V)-Oxid (Schema 3). Die verunreinigte Form von weißem P_4 wird auch als gelber Phosphor bezeichnet.



Schema 3. Oxidation von weißem Phosphor in stöchiometrischen Mengen (links) und an Luft (rechts).

Wird weißer Phosphor mit UV-Licht bestrahlt bzw. mehrere Stunden bei 260 °C unter Luftabschluss getempert, entsteht roter amorpher Phosphor.^[3] Lichteinwirkung bewirkt eine langsame Umwandlung vom weißen in das rote Allotrop. Die Reaktion kann durch Zugabe von elementarem Iod katalysiert werden.

Roter Phosphor liegt nicht in einer einzigen, definierten Struktur vor. Die Anordnung der Phosphoratome untereinander gleicht einem polymeren Netzwerk mit verschiedenen Verknüpfungspunkten. Aufgrund dieser Struktur ist roter Phosphor deutlich weniger reaktiv.

Eine spontane Entzündung bei Luftkontakt, wie in der weißen Modifikation, ist bei rotem Phosphor erst ab einer erhöhten Temperatur von 260 °C möglich. In der Literatur sind vier kristalline Formen des roten Phosphors bekannt.^[3] Eine unterschiedliche Anordnung von verschiedenen Polyphosphiden bewirkt eine spezifische Vernetzung und Ausbildung charakteristischer Eigenschaften. Roter, faseriger Phosphor des Typs IV kristallisiert in der Form $\infty\{[P_2[P_8]P_2[P_9]]\}$ aus, wobei eine zusätzliche Verknüpfung von mehreren Strängen über den P9-Anteil möglich ist (Abb. 1).

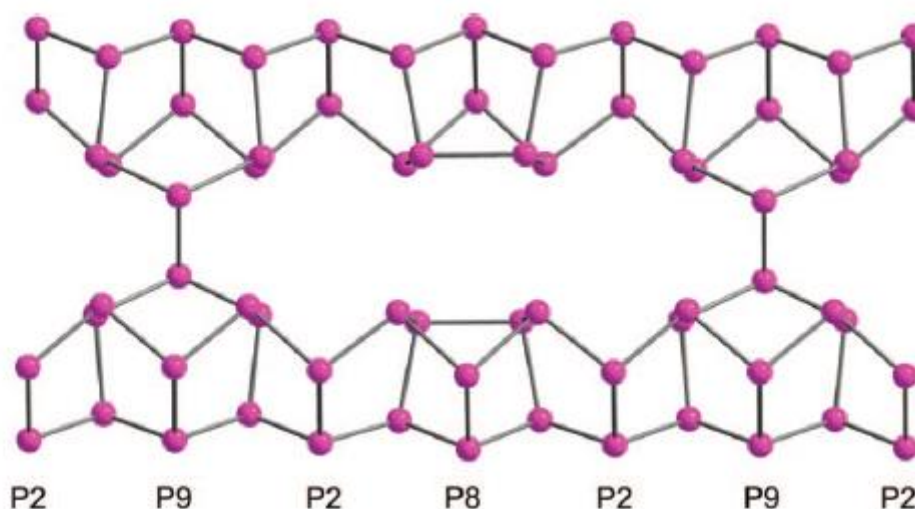


Abbildung 1. Polymer $\infty\{[P_2[P_8]P_2[P_9]]\}$ des roten, faserigen Phosphors. Abbildung entnommen aus Cummins et al.^[3]

Eine Sonderform des roten Phosphors entsteht beim zweiwöchigen Tempern von weißem Phosphor bei ca. 550 °C. Dieser violette, monokline und metallische Phosphor wird auch als HITTORF'scher Phosphor bezeichnet.^[6]

Die bei Zimmertemperatur stabilste Modifikation ist der schwarze Phosphor. Dieser wird aus weißem Phosphor bei einem Druck von 12000 Bar und einer Temperatur von 200 °C gewonnen. Bei Raumtemperatur besitzt das polymere Allotrop eine orthorhombische Struktur, wobei diese mit Erhöhung des Druckes zuerst in eine rhomboedrische und dann in eine kubische Form umgewandelt wird.^[3,7]

Eine neue Modifikation des Phosphors wurde erst 2004 von Pfitzner *et al.* charakterisiert. Kleine Phosphor-Nanostäbchen von einer Größe von 30 nm wurden aus $(CuI)_3P_{12}$ bzw.^[8] $(CuI)_8P_{12}$ isoliert. Die kleinen Polymere der Form $\infty\{[P_8]P_4\}$ und $\infty\{[P_{10}]P_2\}$ sind über mehrere Wochen an Luft stabil.

2.2 Aktivierung von Phosphor

Für die Aktivierung von Phosphor sind in der Literatur zahlreiche Methoden zu finden. Oftmals wird mit dem polymeren, roten Phosphor gearbeitet, da dieser aufgrund seiner geringeren Aktivität leichter handhabbar ist. Da in dieser Arbeit nur mit weißem Phosphor gearbeitet wurde, beschränkt sich dieser Teil ausschließlich auf die Aktivierung dieser Modifikation. Aufgrund der Vielfalt an möglichen Reaktionen wird nachfolgend nur eine kleine Auswahl der unterschiedlichen Angriffspunkte und Produkte vorgestellt.

Die tetraedrische Struktur begünstigt einen nucleophilen Angriff auf ein Phosphoratom oder die Bindung zwischen Zweien. Weißer Phosphor kann selbst als Elektrophil mit dem Reaktionspartner reagieren (Abb. 2).^[3]

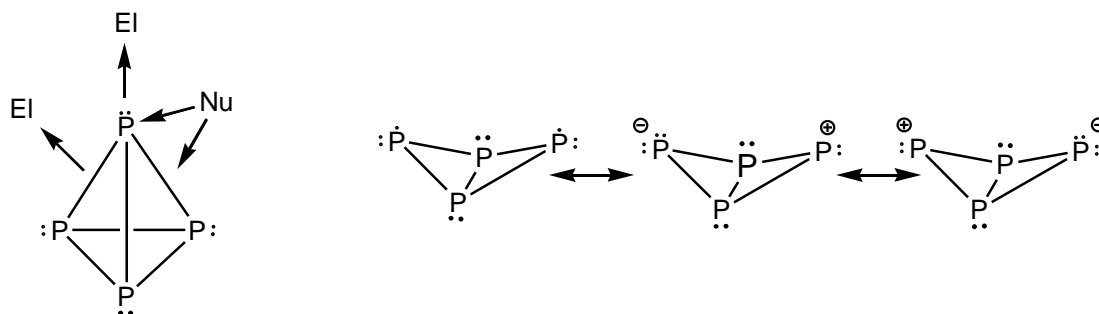
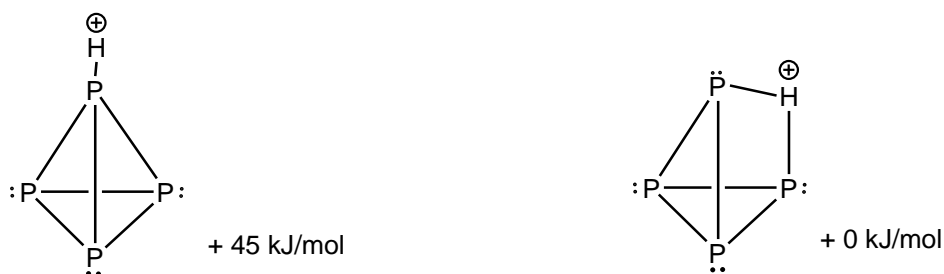


Abbildung 2. Aktivierung von weißem Phosphor durch Nucleophile und Elektrophile (links) und mesomere Grenzstrukturen des aufgeklappten Tetraeders (rechts).

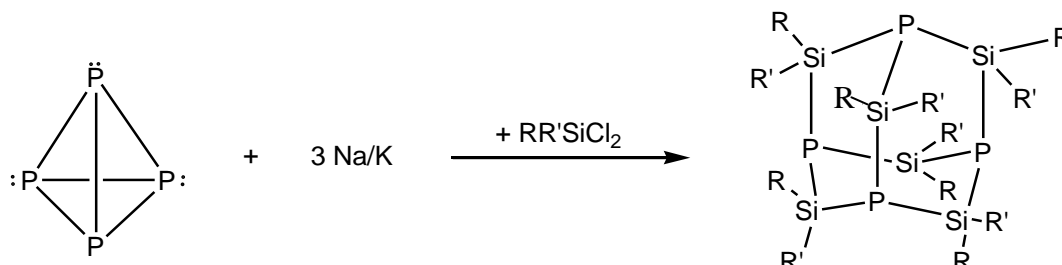
Die Bindungssituation im P_4 -Tetraeder und die Reaktion mit dem Elektrophil H^+ wurde erstmals von Fluck *et al.* postuliert.^[9] Dabei stellten sie fest, dass eine P–P-Bindungsspaltung energetisch günstiger ist, als wenn eine P–H-Bindung an einer Ecke des Tetraeders ausgebildet wird. Die Energiedifferenz beider Strukturen beträgt +45 kJ/mol. Die beiden möglichen Reaktionsprodukte sind in Schema 4 dargestellt. Die theoretischen Berechnungen von Abboud *et al.* unterstützen die Vermutungen von Fluck (Schema 4).^[10]



Schema 4. Energiedifferenz der Produkte der Reaktion mit Elektrophilen berechnet aus theoretischen Gasphasenuntersuchungen.^[10]

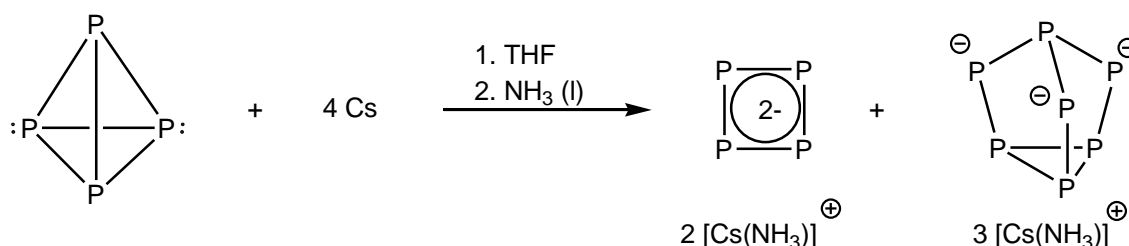
Die gewonnenen Erkenntnisse erklären aus heutiger Sicht die Bildung zahlreicher Reaktionsprodukte. Die Aktivierung von P_4 mit 3 Äquivalenten Na/K in Anwesenheit von

$RR'SiCl_2$ ($R = Me, R' = Et; R = R' = Et; R = Ph, R' = Me; R = Vinyl, R' = Me; R = Me, R' = H$) führte zu einer kristallinen Adamantan-Struktur. Jede P–P-Bindung im Tetraeder wurde aufgebrochen und ein Silan eingeführt.^[11] Eine weitere Reaktion, bei der zusätzliche Silane direkt am Phosphor koordinieren, sodass eine ähnliche Struktur wie im Phosphorpentoxid ausgebildet wird, ist bis heute nicht bekannt.



Schema 5. Reaktion von P_4 mit Na/K und Silanen.

Die vorherige Reaktion zeigt, dass weißer Phosphor direkt mit Alkalimetallen wie Natrium und Kalium, aber auch mit Caesium oder Lithium aktiviert werden kann. Korber *et al.* publizierten 2003 die direkte Reaktion von P_4 mit Cäsium in THF und flüssigem Ammoniak.^[12]



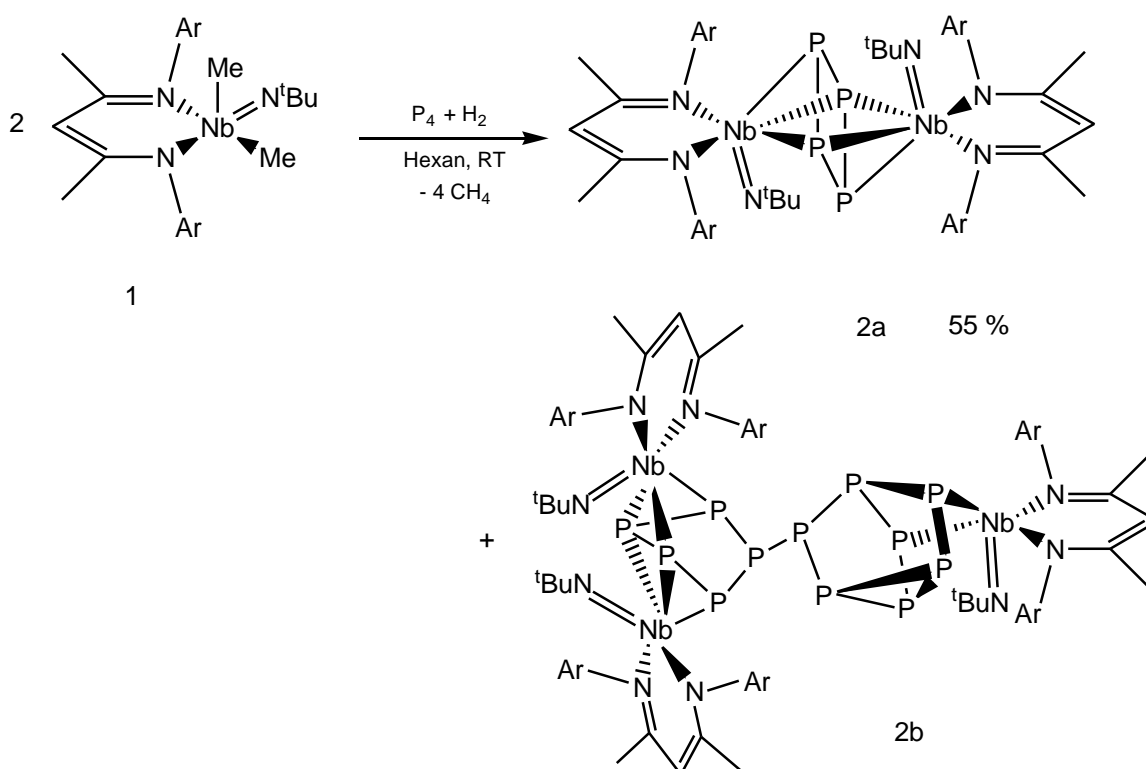
Schema 6. Reaktion von P_4 mit elementarem Caesium in THF und NH_3 .

Als Reaktionsprodukte entstanden dabei zum einen ein cyclischer, zweifach negativ geladener $6-\pi$ Ring aus Phosphoratomen und zum anderen ein aus sieben Phosphoratomen bestehender, dreifach negativ geladener Polyphosphidkäfig. Solch ein P_7^{3-} -Käfig ist ein Beispiel für ein Zintl-Anion. Dieses kann sowohl anionisch als auch überbrückend in Metallkomplexen vorliegen.

Die Länge bzw. Größe von Polyphosphiden ist abhängig vom verwendeten Lösungsmittel und der Reaktionstemperatur bzw. -zeit. Lösungsmittel mit niedrigem Siedepunkt und einer damit verbundenen, niedrigeren Reaktionstemperatur führen meistens zu kurzen Phosphiden wie Na_3P . Längere Reaktionszeiten und höhere Temperaturen führen dahingegen meist zu größeren und stärker koordinierten Polyphosphiden wie $[Li(NH_3)_4]_4P_{14} \cdot NH_3$.^[13–15]

2014 berichteten Camp *et al.*, dass eine direkte Aktivierung von weißem Phosphor mittels Metallkomplexen, wie Niob- bzw. Tantal-Verbindungen, möglich ist.^[16] Hierbei wurde $[(\text{BDI})(\text{N}^t\text{Bu})\text{Nb}(\text{Me})_2]$ **1** direkt mit weißem P_4 und Wasserstoff in Hexan unter Abspaltung von Methan umgesetzt.

Aus Schema 7 ist zu entnehmen, dass als Nebenprodukt **2b** ein Metall-Phosphor-Komplex, welcher als überbrückenden Bestandteil ein Polyphosphid als P_7 -Käfig besitzt, entstand. Niob-Phosphor-Komplexe sind außerdem Edukte für die Synthese von Diphosphorinen, die wiederum als Vorstufe für die Synthese von $[\text{P}_2\text{N}_3]^-$ -Anionen dienen.^[17]



Schema 7. Aktivierung von P_4 mittels $[(\text{BDI})(\text{N}^t\text{Bu})\text{Nb}(\text{Me})_2]$ in *n*-Hexan.

Die Synthese aus einem Diphosphorin der Form P_2R_2 mit $[\text{Na-Kryptofix-221}]\text{N}_3$ wurde 2015 von Cummins *et al.* publiziert.^[2] Diese binäre Phosphor-Stickstoffspezies wurde mithilfe des eingesetzten Na-Kronenethers stabilisiert und konnte vollständig charakterisiert werden.

3 Ergebnisse und Diskussion

Auf Grundlage des bisherigen Erkenntnisstandes über die Aktivierungsmöglichkeiten von weißem Phosphor und dem Ziel, reine binäre Phosphor-Stickstoff-Verbindungen zu synthetisieren, wurde P_4 mit $BMImN_3$ in verschiedenen Verhältnissen umgesetzt. Parameter wie Temperatur, das Verhältnis von Phosphor zu Azid und die Zugabe verschiedener Lösungsmittel wurden variiert, um das grundlegende Verständnis der Reaktion abzuschätzen. Eine tabellarische Auflistung der eingesetzten Stoffmengen erfolgt am Anfang jedes Abschnittes. Die gewählten Verhältnisse sind dabei auf molekulare und nicht atomare Stöchiometrie bezogen. So wurde z.B. bei der Umsetzung im Verhältnis 1:1 ein Molekül P_4 und ein Anion Azid eingesetzt.

3.1 Aufreinigung von weißem Phosphor

Die unter Wasser gelagerten Rohphosphorstangen werden in einem Wasserbad zerkleinert und portionsweise in die Sublimationsanlage gefüllt. Anschließend wird unter Rühren $TMS-Cl$ zugegeben und die Emulsion auf $50\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt, um Verunreinigungen zu lösen und anhaftendes Wasser zu vernichten. Nach 2 h wird die Temperatur heruntergefahren, das $TMS-Cl$ mittels einer Spritze abgezogen und Lösungsmittelreste unter Vakuum entfernt.

Die Apparatur wird anschließend unter Argon gesetzt und die Temperatur auf $70\text{ }^\circ\text{C}$ erhöht. Im Anschluss wird ein Vakuum angelegt und der Druck über ein Ausgleichsventil langsam von 50 Torr in 10 Torr / 30 min Schritten bis hin zum HV reduziert. Der weiße Phosphor scheidet sich innerhalb von 3 h langsam am Kühlfinger ab. Für eine höhere Reinheit kann der Sublimationsvorgang mehrere Male wiederholt werden.

In dieser Arbeit wurde mit zwei unterschiedlichen Phosphorchargen gearbeitet. Die erste wurde einmal, die zweite hingegen dreimal sublimiert. Im direkten Vergleich der beiden Chargen wies das erste Sublimationsprodukt einen deutlichen Gelbschimmer auf was bedeutet, dass ein Teil der Verunreinigung durch die Sublimation nicht entfernt werden konnte. Außerdem wurde eine geringere Reaktivität festgestellt, worauf im Punkt 3.3.1. genauer eingegangen wird.

Die Vernichtung anfallender Phosphorreste erfolgt mithilfe einer $CuSO_4$ -Lösung. Dabei werden Kupfer(II)-Ionen reduziert und der Phosphor als schwerlösliches $Cu(I)_3P$ ausgefällt, welches nicht mit dem Luftsauerstoff reagiert.

Aufgrund der tetraedrischen Struktur und der gleichen chemischen Umgebung jedes einzelnen Phosphoratoms ist im Phosphorspektrum ein Singulett-Signal zu erwarten. Ein ^{31}P -NMR-Spektrum in Benzen lieferte ein Singulett-Signal bei -520.0 ppm. In der Literatur ist für weißen Phosphor ein Verschiebungsbereich von $\delta = -527$ ppm bis -488 ppm angegeben.^[18] Die chemische Verschiebung des Signals für P_4 ist dabei stark lösungsmittelabhängig. Aufgrund des einzigen Signals im Spektrum ist davon auszugehen, dass ausschließlich weißer Phosphor als Reaktionsprodukt vorliegt und sich keine weiteren Phosphorverbindungen darin befinden.

3.2 Synthese von BMImN₃

Die Synthese von BMImN₃ erfolgt, ausgehend von BMImCl und Natriumazid, nach einer Synthesevorschrift von Alexander Hinz.^[19] BMImCl wird unter Argonatmosphäre eingewogen und anschließend 30 min in Aceton gerührt. Der Suspension wird im Argongegenstrom trockenes NaN₃ zugefügt und anschließend über Nacht bei RT gerührt.

Am folgenden Tag wird die Suspension filtriert und das Filtrat eingengt. Die leicht gelbliche Flüssigkeit wird einmalig in Flüssigstickstoff schnell heruntergekühlt und über Nacht auskristallisiert. Der Feststoff wird anschließend 4 h im HV getrocknet.

Das Reaktionsprodukt wurde mithilfe von ¹H- und ¹⁴N-NMR-Spektren untersucht. Die Wasserstoffe in 1, 2 und 3 Position sind im Produkt aufgrund einer kleineren Entschirmung durch das N₃⁻-Anion hochfeldverschoben.

In Abbildung 3 ist diese Verschiebung dargestellt. Außerdem wurde eine Zuordnung der Wasserstoffe angefertigt, die später weiter genutzt wird.

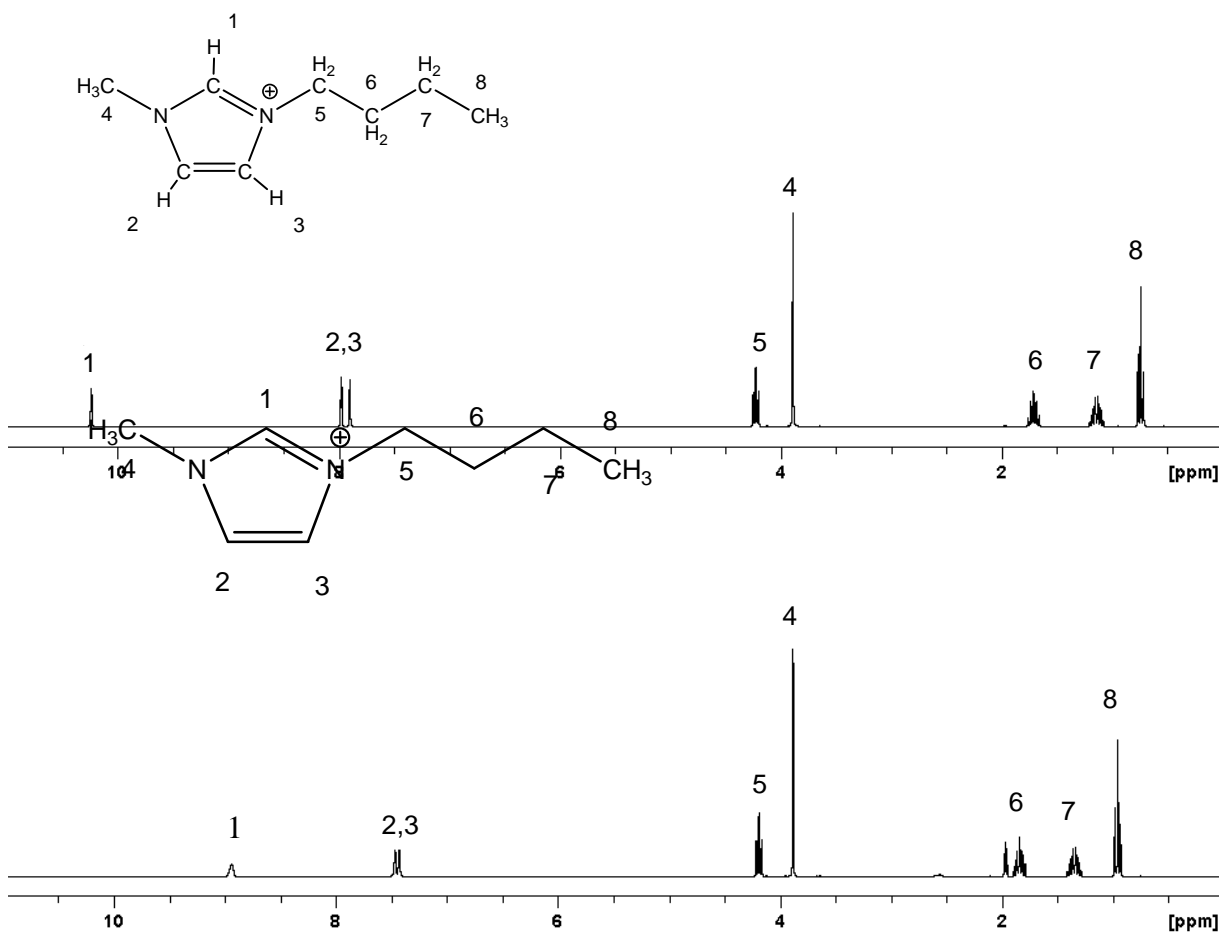
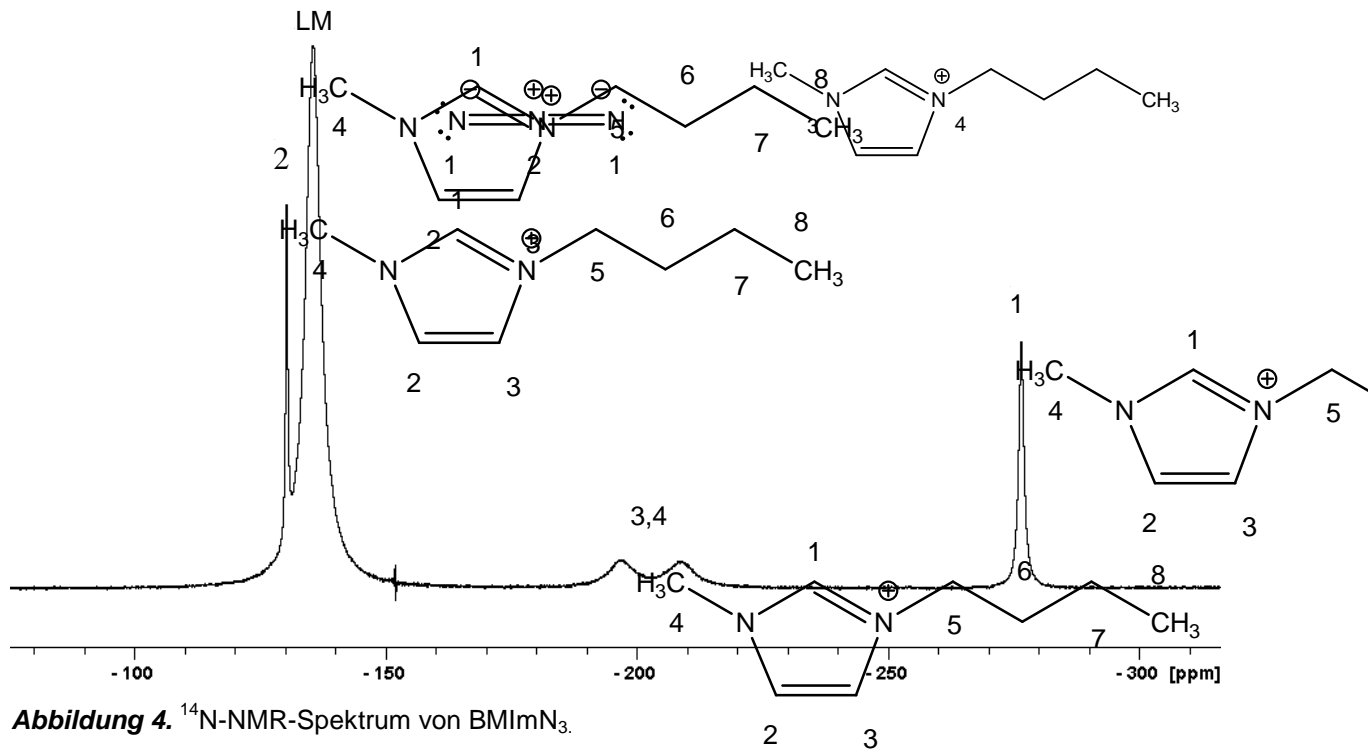


Abbildung 3. ¹H-NMR-Spektren von BMImCl (oben) und BMImN₃ (unten).

Im ^{14}N -NMR-Spektrum sind 4 Signale zu erwarten. 2 Signale stammen aus dem BMIm-Kation, welche relativ nahe beieinander liegen sollten und 2 Signale aus dem Azid-Anion. Da ^{14}N -NMR-Spektren nicht besonders sensibel sind, ergeben sich aufgrund von Quadrupolwechselwirkungen im Kern und in Abhängigkeit der Größe des Moleküls meist relativ breite Signale.



In Abbildung 4 sind die Signale den Stickstoffatomen zugeordnet. Ein zusätzliches Signal bei 135.5 ppm stammt von dem Lösungsmittel Acetonitril. Die Signale des BMImN₃ sind, wie zu erwarten war, aufgrund der Größe des Moleküls und des Quadrupolkerns des Stickstoffes mit einem Kernspin von 1 sehr breit und nur schwach erkennbar. Das kleine Azid-Ion liefert im Vergleich dazu scharfe Signale.

3.3 Reaktion von P₄ mit BMImN₃ in verschiedenen Verhältnissen

Aus Abschnitt 3.1 ist bekannt, dass für die durchgeführten Reaktionen zwei verschiedene Phosphorchargen verwendet worden sind. Die unterschiedlichen Phosphorprodukte werden hinter den Einwagen in der Tabelle markiert. (1) steht für die leicht gelbliche und (2) für die dreifach sublimierte Variante.

3.3.1 Umsetzung im Verhältnis 1:1

Tabelle 1: Ansatzgrößen für die Reaktion im Verhältnis 1:1.

Ansatz	m(P ₄) [mg]	m(BMImN ₃) [mg]
1	250.9 ⁽¹⁾	372.3
2	257.3 ⁽¹⁾	375.6
3	250.1 ⁽¹⁾	367.1
4	255.4 ⁽²⁾	366.9
5	257.0 ⁽²⁾	368.2

Für die Ansätze 1 bis 3 wurde das gleiche Temperaturprogramm verwendet. Die Schlenkkolben wurden auf 100 °C temperiert und anschließend mehrere Stunden gerührt, bis eine Verfärbung eintritt. Am oberen Rand des Reaktionskolbens schieden sich nach etwa 2 h weiße Partikel ab, welche später durch die Aufnahme in Benzen als sublimiertes P₄ identifiziert werden konnten. Das ³¹P-NMR-Spektrum der weißen Partikel zeigt ausschließlich ein Signal bei -521.10 ppm.

Die Emulsion aus dem geschmolzenen BMImN₃ und P₄ verfärbte sich im zweiten Ansatz nach etwa 3 h, langsam von einem Punkt ausgehend, von gelb über orange nach tiefrot. Außerdem stiegen aus der Lösung kleine Gasbläschen auf. Nach weiterem, zweistündigem Erwärmen verfestigte sich die Lösung und es bildete sich ein schwarzer, voluminöser Feststoff.

Der Reaktionsablauf der Ansätze 1 und 3 war identisch mit dem des Ansatzes 2. Allerdings erfolgte die Reaktion erst nach 10 h. Außerdem konnte keine Gasblasenbildung beobachtet werden.

Die Aufnahme der drei Ansätze erfolgte in unterschiedlichen Lösungsmitteln. Ansatz 1 wurde mit Acetonitril versetzt. Die Zugabe des Lösungsmittels bewirkte eine Rotfärbung und eine Aufschlammung des schwarzen, voluminösen Feststoffes. Die Suspension wurde filtriert und das Filtrat eingengt. Zurück blieb ein rotes Öl, welches mittels eines NMR-Spektrums

untersucht wurde. Das ^{31}P -NMR-Spektrum in CD_3CN lieferte ausschließlich ein scharfes Signal bei -121.04 ppm. Eine gekoppelte Messung zeigte keine weiteren Signale. Da das Phosphorsignal keine Kopplung mit einem Wasserstoff aufwies, können in der neuen Phosphorspezies nur P–N bzw. P–C Bindungen vorhanden sein. Eine P–C–H Bindung wäre ebenfalls im gekoppelten Spektrum sichtbar.

Im ^1H -NMR-Spektrum sind hauptsächlich die Signale des BMImN_3 zu erkennen. Auffällig ist, dass die Wasserstoffe im Ringsystem des Imidazols sehr klein werden bzw. fast verschwinden. Die Integration der Signale und die anschließende Normierung auf die Methylgruppe der Butylkette mit dem Wert 3 lieferte eine Fläche von 0.13 für den Wasserstoff in Position 1 (Abbildung 3) bzw. 0.28 für die Wasserstoffe in Position 2 und 3. Bei einer erwarteten Fläche von 1 bzw. 2 entspricht der praktisch ermittelte Wert nur ca. 1/7 des theoretischen. Somit könnten diese 3 C–H-Bindungen ein möglicher Angriffspunkt des Phosphors bzw. des Azids sein. Ein zusätzliches Singulett ist bei einer chemischen Verschiebung von 3.27 ppm zu erkennen. Da eine Deprotonierung des Imidazolringes nicht auszuschließen ist, könnte rein formal die Stickstoffwasserstoffsäure entstehen, die aufgrund ihres Siedepunktes von 37 °C als Gas entweichen würde. In der Literatur ist nur ein Vergleichswert von 5.90 ppm angegeben, der somit deutlich von der gemessenen Verschiebung abweicht.^[20] Da während der Aufarbeitung kein anderes Lösungsmittel verwendet worden ist, Wasser in Acetonitril bei einer chemischen Verschiebung von 2.13 ppm und das Signal in allen anderen ^1H -NMR-Spektren erscheint, ist eine Verunreinigung des CD_3CN bzw. DMSO-d_6 auszuschließen.

Auf der Fritte blieb ein kleiner, unlöslicher Filterkuchen zurück. Eine Elementaranalyse sollte Aufschluss über die Zusammensetzung geben. Es wurden 26.42 % C, 4.34 % H und 13.10 % N festgestellt. Da die Probe allerdings nicht komplett fest und trocken war, sondern eher einer harzigen Substanz glich, ist wahrscheinlich noch ein großer Anteil der IL enthalten gewesen. Aufgrund des vermuteten, hohen Phosphorgehaltes wurde der Feststoff mit Benzen gewaschen und von der Waschlösung ein ^{31}P -NMR-Spektrum angefertigt. Im Spektrum wurde ein einziges Signal bei -521.10 ppm festgestellt, welches eindeutig dem weißen Phosphor zuzuordnen ist. Da sehr wenig Feststoff zurückblieb, konnte keine weitere EA bzw. weitere Untersuchungen durchgeführt werden.

Der zweite Ansatz wurde in DMSO aufgenommen. Wie zuvor blieben ein minimaler Filterkuchen und ein rot-oranges Öl zurück. Ein ^{31}P -NMR-Spektrum lieferte, ähnlich wie im ersten Ansatz, ein Signal bei -120.48 ppm. Eine P–H Kopplung war ebenfalls nicht festzustellen. Ein Unterschied gegenüber dem vorherigen Ansatz zeigte sich im ^1H -NMR-

Spektrum. Die Signale der Wasserstoffe in 1, 2, und 3 Position sind deutlich ausgeprägt und verschwinden nicht wie zuvor. Die Integrale stimmen ebenfalls überein, sodass BMImN₃ identifiziert werden konnte. Trotz alledem ist ein zusätzliches Signal bei 3.24 ppm zu erkennen, welches ebenfalls nicht näher zuzuordnen ist.

Eine Elementaranalyse des Feststoffes war nach versuchter Reinigung des Produktes aufgrund der geringen Menge nicht möglich.

Ansatz 3 konnte nach einem Kolbenriss nicht weiter aufgearbeitet werden und wurde daraufhin verworfen.

Es wurde versucht, aus dem Öl Kristalle wachsen zu lassen. Kühlung im flüssigen Stickstoff, längere Lagerung bei -40 °C im Tiefkühlschrank, eine Überschichtung des Öls mit *n*-Hexan und anschließendes Tieffrieren lieferte keine Ergebnisse. Das Erneuern von Lösungsmitteln und das Einengen des im Solvent gelösten Öl, um konzentrierte Lösungen zu erhalten, führten nicht zu einer Kristallbildung bzw. Fällung eines Feststoffs.

Die Versuche 4 und 5 wurden mit der zweiten Phosphorcharge durchgeführt. Ansatz 4 wurde hochgeheizt und sollte ebenfalls bei 100 °C temperiert werden. Allerdings wurde bereits nach 20 min bei einer Temperatur von 80 °C eine Reaktion festgestellt, die sich wenig später in einem lauten Knall äußerte. Der gesicherte Stopfen des Kolbens wurde hochgedrückt und eine Stichflamme schoss aus dem Reaktionskolben hervor. Ein unangenehmer Geruch konnte wahrgenommen werden. Die Temperatur wurde sofort reduziert. Wahrscheinlich bildete sich aufgrund der plötzlichen Reaktion im Kolben ein Überdruck aus, sodass der Stopfen hochgedrückt wurde. Daraufhin wurden alle folgenden Reaktionen bei geöffnetem Hahn zur Schlenkanlage durchgeführt.

Ansatz 5 reagierte ebenfalls schon bei 85 °C. Nach fünfminütigem Rühren schoss der Reaktionsansatz durch den Schlauch in die Hahnleiste. Das Ölbad wurde sofort ausgestellt und ein brauner Dampf in der Hahnleiste wurde sichtbar.

Beide Reaktionsansätze wurden trotz dessen in CD₃CN aufgenommen und ein ³¹P-NMR-Spektrum vermessen. Zusätzlich zu den Signalen bei -120.95 ppm bzw. -121.00 ppm wurde zahlreiche Signale im Bereich von -100 ppm bis +350 ppm festgestellt. Diese zusätzlichen Spezies entstanden durch den Luftkontakt und der Reaktion des Phosphors mit dem Sauerstoff. Beide Ansätze wurden aufgrund der starken Verunreinigung verworfen.

Alle bisherigen Ansätze haben zwei Gemeinsamkeiten. Sie zeigen alle ein deutliches Signal bei ca. -121 ppm im ³¹P-NMR-Spektrum, welches keine Kopplung aufweist. Des Weiteren ist der beobachtende Reaktionsverlauf immer ähnlich. Die Emulsion verfärbt sich ausgehend von einem Punkt von farblos über gelb nach tiefrot. Diese Beobachtung lässt auf eine katalytische

Spezies schließen, welche während der Reaktion gebildet wird. Beispielsweise kann aus dem Azid-Ion Stickstoff entweichen und ein N^- -Ion im System verbleiben, welches die tetraedrische Struktur des Phosphors, wie in Schema 4 bzw. Abbildung 2, angreifen kann.

Aufgrund der unkontrollierten Reaktionsweise, der deutlich höheren Reaktivität der zweiten Phosphorcharge und der schlechten Auswertungsmöglichkeit wurde von weiteren 1:1 Versuchen in dieser Arbeit abgesehen. Parallel zu den ersten 3 Reaktionsansätzen wurden 3 1:4 und 3 1:8 Ansätze durchgeführt. Anschließend folgten die Ansätze 4 und 5.

3.3.2 Umsetzung im Verhältnis 1:4

Tabelle 2: Ansatzgrößen für die Reaktion im Verhältnis 1:4.

Ansatz	m(P ₄) [mg]	m(BMImN ₃) [mg]
1	100.5 ⁽¹⁾	587.4
2	102.0 ⁽²⁾	592.0
3	100.3 ⁽²⁾	586.2

Ansatz 1 wurde mit der ersten Phosphorcharge durchgeführt. Eine Reaktion war nach 20 min, sobald eine Temperatur von 100 °C erreicht wurde, festzustellen. Das Reaktionsschema glich dem aus Punkt 3.3.1 berichteten Verhalten. Im roten Öl bildeten sich nach weiterem Erhitzen über 4 h bei 100 °C kleine schwarze Partikel. Zudem war eine minimale Gasentwicklung zu beobachten.

Versuch 2 und 3 wurden mit der neuen Phosphorcharge durchgeführt, die bereits bei den 1:1 Ansätzen eine höhere Reaktionsfreudigkeit zeigte. Die Ansätze reagierten bereits nach 10 min, sobald eine Temperatur von 80 °C erreicht wurde. Nach weiterem 40 minütigen Erhitzen stiegen keine weiteren Gasblasen auf. Der Ansatz wurde auf RT abgekühlt.

Ansatz 1 wurde in Acetonitril, Ansatz 2 in DMSO und Ansatz 3 in Aceton aufgenommen, anschließend filtriert und das Filtrat eingeeengt. Eine Untersuchung des Filterkuchens war aufgrund der geringen Menge an Feststoff in allen drei Ansätzen nicht möglich. Von allen Versuchen wurde das Filtrat mittels eines ¹H- und ³¹P-NMR-Spektrums in dem jeweiligen deuterierten Lösungsmittel untersucht. Der dritte, in Aceton aufgenommene Ansatz wurde allerdings in CD₃CN vermessen, da kein deuteriertes Aceton zur Verfügung stand. Bei Zugabe des Lösungsmittels im NMR-Röhrchen fiel ein weißer Niederschlag aus, der sich nach einiger Zeit wieder auflöste.

In allen ³¹P-Messungen wurde das zuvor beobachtete, unbekannte Signal bei rund -121 ppm festgestellt. Außerdem war im ersten Ansatz ein Signal bei -118.89 und bei -157.6 ppm zu beobachten, welche allerdings nach fünf Tagen verschwanden. Eine P-H-Kopplung konnte ebenfalls nicht festgestellt werden.

Eine Auflistung der Signale aus dem ¹H-NMR-Spektrum und deren Integrale erfolgt in Tabelle 3.

Tabelle 3: Übersicht der chemischen Verschiebung δ und der Integrale der ^1H -Spektren. Die Zahlenwerte in Klammer entsprechen dem zu erwartenden Integral.

Zuordnung der Wasserstoffe	Ansatz 1 in CD_3CN		Ansatz 2 in DMSO		Ansatz 3 in CD_3CN	
	δ in ppm	Integral	δ in ppm	Integral	δ in ppm	Integral
1	9.03 (s)	0.07 (1)	9.13 (s)	0.84 (1)	9.03 (s)	0.09 (1)
2/3	7.42 (d)	0.09 (2)	7.71 (d)	1.70 (2)	7.46 (d)	0.71 (2)
5	4.18 (d)	1.25 (2)	4.13 (d)	1.74 (2)	4.18 (d)	1.83 (2)
4	3.87 (s)	1.84 (3)	3.82 (s)	2.64 (3)	3.88 (s)	2.73 (3)
neue Spezies	3.27(s)	0.97	3.23 (s)	0.25	3.28 (s)	0.16
6	1.83 (m)	2.19 (2)	1.73 (m)	1.81 (2)	1.82 (m)	2.05 (2)
7	1.32 (m)	2.02 (2)	1.21 (m)	2.02 (2)	1.31 (m)	2.14 (2)
8	0.93 (m)	3.00 (3)	0.86 (m)	3.00 (3)	0.92 (m)	3.00 (3)

Die Signale und die Flächen des acidischen Wasserstoffs in Probe 1 und 3 und der Wasserstoffe in 2/3, 4 und 5 Position von Ansatz 1 sind deutlich kleiner gegenüber dem zu erwartenden Wert. Eine mögliche Erklärung hierfür wäre, dass der Imidazolring vom Phosphor bzw. dem Azid angegriffen wurde und diese an die Kohlenstoffatome koordinierten. Eine Bildung der Stickstoffwasserstoffsäure wie in Punkt 3.3.1 wäre ebenfalls möglich, wenn diese vollständig aus der Lösung als Gas entweicht. Der Siedepunkt der Säure liegt bei $37\text{ }^\circ\text{C}$. Bei genauerer Betrachtung der Spektren sind neben den oben aufgelisteten Signalen noch weitere kleine Signale erkennbar, die genau die gleiche Aufspaltung besitzen. Möglich ist die Bildung eines Carbens, welches zum Teil als Dimer vorliegt.^[21] Aufgrund der geringfügigen unterschiedlichen chemischen Umgebung im Dimer im Vergleich zum Monomer könnten sich die Wasserstoffe zum Teil leicht verschieben und als zweites Signal sichtbar werden.

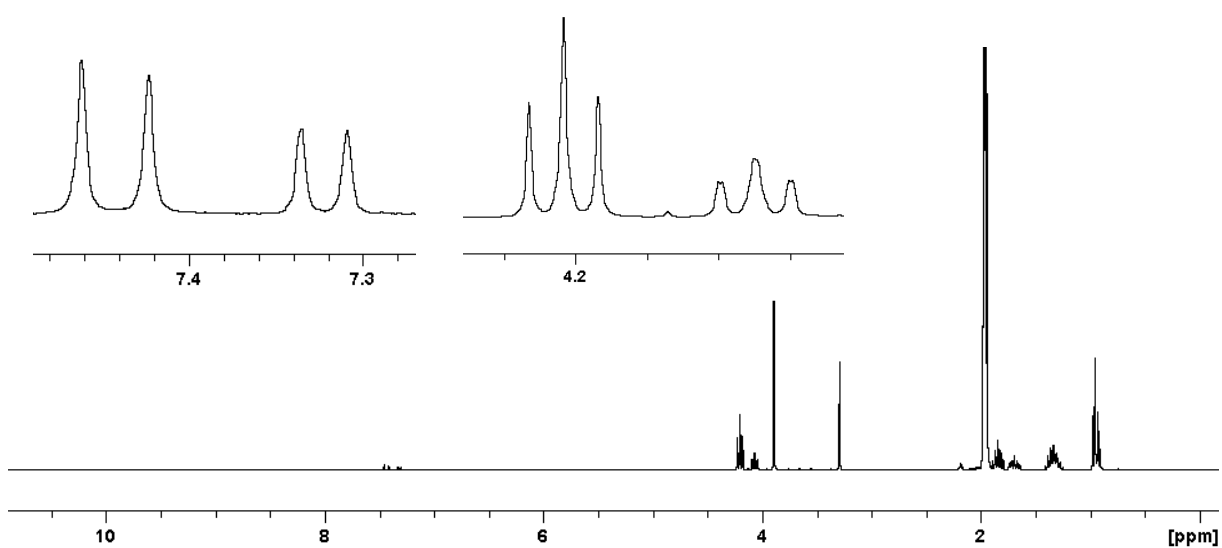


Abbildung 5. ^1H -NMR-Spektrum von Ansatz 1.

Die gleichen Kristallisationsversuche wie im Abschnitt 3.3.1 blieben erfolglos. Zusätzlich wurde versucht, Acetonitril in eine konzentrierte Lösung aus dem in Aceton gelösten roten Filtrat hinein zu diffundieren. Dazu wurden zwei Kolben über einer Brücke verbunden und der Lösungsmittelkolben mehrmals täglich erwärmt. So sollte sich der Gasraum mit Acetonitril sättigen und langsam in die rote Lösung diffundieren. Ein weißer Feststoff wie in der NMR-Probe konnte hier nicht festgestellt werden. Die rote Lösung blieb unverändert.

3.3.3 Umsetzung im Verhältnis 1:8

Tabelle 4: Ansatzgrößen für die Reaktion im Verhältnis 1:8.

Ansatz	m(P ₄) [mg]	m(BMImN ₃) [mg]
1	45.0 ⁽¹⁾	489.5
2	100.8 ⁽¹⁾	1175.3
3	50.1 ⁽¹⁾	594.3
4	54.2 ⁽²⁾	600.3
5	52.8 ⁽²⁾	600.5

Die Ansätze 1-3 reagierten jeweils nach 30 Minuten bzw. sobald eine Temperatur von 100 °C erreicht wurde. Das Reaktionsprodukt bestand ausschließlich aus einem roten Öl und es konnten keine Phosphorabscheidungen am Kolben wahrgenommen werden. Daher ist es wahrscheinlich, dass Phosphor vollständig umgesetzt wurde.

Die Aufarbeitung der Ansätze 1 und 3 erfolgte analog der Herangehensweise aus 3.3.1 und 3.3.2. Die Reaktionsprodukte wurden in Acetonitril bzw. Aceton aufgenommen, filtriert und das Lösungsmittel abgezogen. Das orangerote Öl wurde mittels ¹H- und ³¹P-Spektren in CD₃CN untersucht. Ansatz 2 wurde komplett in ein NMR-Röhrchen überführt und extern auf Acetonitril kalibriert.

Die ¹H-Spektren der Versuche 1 und 3 wiesen ausgeprägte Signale des BMImN₃ und die zuvor beobachteten, kleinen, zusätzlichen Signale mit gleicher Aufspaltung auf. Zusätzlich wurde erneut das Singulett-Signal bei 3.3 ppm festgestellt. Das ¹H-Spektrum des Reaktions-NMR von Ansatz 2 war sehr unübersichtlich, da im Bereich von 2.2 ppm bis 2.8 ppm viele extrem breite Signale sichtbar waren. Trotz alledem konnte eindeutig BMImN₃ identifiziert werden. Sowohl die chemischen Verschiebungen als auch die Integrale der Signale stimmen sehr gut mit den theoretischen Werten überein. Alle ³¹P-NMR-Spektren wiesen erneut nur ein Signal bei einer chemischen Verschiebung von -121 ppm auf. Auch bei diesen Versuchen blieben die gleichen Kristallisationsmethoden wie zuvor ohne Ergebnis.

Zu jedem Reaktionsverhältnis wurden jeweils 3 Versuche durchgeführt, um ein grundlegendes Verständnis über die Reaktion, mögliche Reaktionsprodukte und deren Lösungsverhalten zu gewinnen. Da bei einem Verhältnis von 1:8 ein vollständiger Umsatz des Phosphors beobachtet werden konnte und der 1:1 Ansatz mit der neuen Phosphorcharge sehr unkontrolliert reagierte, wurden anschließend nur noch 1:8 Ansätze durchgeführt.

Ansatz 4 wurde mit der reineren und reaktiveren Phosphorcharge durchgeführt. Eine Reaktion erfolgte nach 10 min, sobald 75 °C erreicht wurden. Der Ansatz verfestigte sich sehr rasch und es blieb ein schwarzer voluminöser Feststoff zurück. Dieser wurde mit Acetonitril

versetzt und aus dem Feststoff konnte eine hellgelbe Lösung erhalten werden, welche nach dem Filtrieren eingeeengt wurde. Nachdem das Lösungsmittel destilliert wurde, blieb ein gelbes Öl zurück. Ein ^1H -NMR-Spektrum zeigte erneut Signale von BMImN_3 , deren Integrale mit den theoretischen Werten übereinstimmten, ein zusätzliches Signal bei 3.21 ppm und kleine Satelliten der BMIm -Signale mit der gleichen Aufspaltung. Ein ^{31}P -NMR-Spektrum wies ein einziges Singulett bei -121.15 ppm auf, welches in den zuvor durchgeführten Reaktionen ebenfalls beobachtet werden konnte. Ein konzentriertes ^{14}N -NMR-Spektrum zeigte deutliche Azid-Signale bei (-130.53 , -197.20 , -208.63 und -276.31) ppm. Somit kann davon ausgegangen werden, dass der Hauptbestandteil des gelben Öls eindeutig BMImN_3 ist, in dem eine oder mehrere unbekannte Phosphorspezies gelöst sind.

Anschließend wurden die in 3.3.1 beschriebenen Kristallisationsversuche durchgeführt. In der mit *n*-Hexan überschichteten und bei -40 °C gelagerten Lösung bildete sich an der Phasengrenze ein sehr dünner Film eines schwarzen Feststoffes. Dieser Film riss bei Bewegung des Kolbens sofort und es lagerten sich kleine Teilstücke an der Glaswand ab. Eine Untersuchung unter dem Mikroskop zeigte, dass die Struktur komplett amorph war und es keine kristallinen Bestandteile gab. Eine weitere Untersuchung war aufgrund der geringen Menge nicht möglich.

Aus dem Filterkuchen konnten 10 mg Feststoff isoliert werden, welcher anfangs trocken erschien. Eine EA sollte Aufschluss über eine Zusammensetzung geben. Es wurden folgende Werte erhalten: 42.284 % C, 6.627 % H und 28.484 % N. Diese Zusammensetzung entspricht ungefähr einer $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_5\text{P}_2$ -Spezies (BMImN_3 $\text{C}_8\text{H}_{15}\text{N}_5$ (53.02 % C, 8.34 % C, 38.64 % N)). Da im Laufe des Tages der Feststoff in dem unter Argon aufbewahrten Vial immer harziger wurde und bei der Zugabe von Acetonitril erneut ein gelbe Flüssigkeit herausgewaschen werden konnte, ist von einem großen Anteil BMImN_3 in dem untersuchten Feststoff auszugehen. Für weitere Waschvorgänge war nicht mehr genügend Feststoff vorhanden.

Aufgrund der niedrigeren Reaktionstemperatur und der kürzeren Reaktionszeit der zweiten Phosphorcharge wurde anschließend ein Versuch bei einer Temperatur von 50 °C durchgeführt. BMImN_3 schmilzt bei einer Temperatur von 39 °C und weißer Phosphor bei 44 °C, sodass beide Edukte trotzdem in flüssiger Form vorlagen. Erste Reaktionsanzeichen waren nach 25 min zu erkennen. Die Emulsion verfärbte sich sehr langsam von farblos über gelb nach hellrot bis nur noch ein schwarzer, voluminöser Feststoff im Kolben zurückblieb. Die Reaktionszeit betrug insgesamt 2.5 h.

Die Auswertung erfolgte analog dem Ansatz 4. ^1H -, ^{14}N - und ^{31}P -NMR-Spektren und Kristallisationsversuche lieferten die gleichen Ergebnisse wie zuvor. Der nach dem Filtrieren

in der Fritte zurückgebliebene Feststoff wurde zweimal mit Acetonitril gewaschen, um die anhaftende ionische Flüssigkeit zu entfernen. Die Menge an Feststoff betrug 7 mg. Im Vergleich zum Versuch 4 ergab eine EA die in Tabelle 5 dargestellten Ergebnisse.

Tabelle 5: Ergebnisse der EA der Reaktionen 4 und 5.

Ansatz	C-Gehalt in %	H-Gehalt in %	N-Gehalt in %	Differenz in %
4	42.86	6.63	28.48	22.03
5	37.85	5.67	23.08	33.40

Die Differenzen sollten den Phosphorgehalten der Probe entsprechen, da außer Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff keine weiteren Elemente in den Edukten bzw. Lösungsmitteln enthalten waren. Aufgrund der zwei zusätzlichen Waschvorgänge im Ansatz 5 wurde vermutlich ein größerer Teil der ionischen Flüssigkeit herausgelöst, was zu einem höheren Phosphorgehalt führte. Exakte Aussagen über die genaue Zusammensetzung des Feststoffes zu treffen ist aufgrund der anhaftenden IL und der geringen Menge an Feststoff, welche keine weitere Aufarbeitung zulässt, schwierig.

Da bisherige Untersuchungen des roten Öls und des schwarzen Feststoffes ohne reproduzierbare Ergebnisse blieben, wurde zunächst eine andere IL mit weißem Phosphor umgesetzt. Es sollte überprüft werden, ob die reaktive Spezies das Azid-Anion oder der weiße Phosphor ist. Die Ergebnisse sind unter Punkt 3.4 dargestellt.

3.4 Reaktion von P₄ mit BMImCl

Tabelle 6: Eingesetzte Massen für die Reaktion von P₄ mit BMImCl.

Ansatz	m(P ₄) [mg]	m(BMImCl) [mg]
1	51.0 ⁽²⁾	564.5

BMImCl wurde im Verhältnis von 8:1 mit weißem Phosphor umgesetzt. Da die ionische Flüssigkeit einen Schmelzpunkt von 78 °C besitzt, wurde der Reaktionsansatz direkt auf 80 °C temperiert. Nachdem die Emulsion eine Stunde gerührt worden ist und keine Reaktion erkennbar war, wurde die Temperatur auf 100 °C erhöht. Nach weiteren 4 h konnte keine Veränderung festgestellt werden. Am folgenden Tag wurde der Ansatz erneut auf 100 °C temperiert. Nach etwa 2 h waren weiße Phosphorabscheidungen an der Kolbenwand sichtbar. Weitere 6 h Erhitzen bewirkte keine Veränderung der Flüssigkeit, aber die Phosphorabscheidungen an der Kolbenwand wurden bedeutend mehr. Da nach insgesamt zwölfstündigem Erhitzen bei 100 °C keine Reaktion beobachtet werden konnte, wurde der Versuch abgebrochen. Von der Lösung wurden ein ¹H- und ein ³¹P-NMR-Spektrum in CD₃CN angefertigt.

Im ¹H-NMR waren ausschließlich Signale des BMImCl festzustellen. Sowohl die kleinen Satelliten als auch ein zusätzliches Signal bei 3.3 ppm waren nicht erkennbar. Das ³¹P-NMR-Spektrum zeigte ein ausgeprägtes Signal bei -523.38 ppm, welches eindeutig weißem Phosphor zuzuordnen ist. Zusätzliche Signale bei 0.22 ppm und -2.43 ppm sind vermutlich auf Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen zurückzuführen, die beim Öffnen des Kolbens entstanden sind.

Die obigen Ergebnisse zeigen, dass BMImCl nicht mit weißem Phosphor reagierte und die vorherigen Reaktionen eindeutig durch das Azid-Anion ausgelöst worden sind.

3.5 Reaktion von P₄ mit BMImN₃ im Verhältnis 1:8 in Lösungsmitteln

Auf Grundlage der bisherigen Ergebnisse und der schwierigen Aufarbeitungsmöglichkeiten wurde versucht, die Reaktionen direkt im Lösungsmittel durchzuführen. Der Feststoff sollte im Laufe der Reaktion ausfallen und leichter aufzureinigen sein.

Tabelle 7: Ansatzgrößen für die Reaktion im Verhältnis 1:8 in Lösungsmitteln.

Ansatz	m(P ₄) [mg]	m(BMImN ₃) [mg]
1	100.0 ⁽²⁾	1173.1
2	99.9 ⁽²⁾	1173.4
3	101.1 ⁽²⁾	1173.4

In den Punkten 3.5.1 bis 3.5.3 werden die Reaktionsbedingungen der einzelnen Ansätze beschrieben. Eine Auswertung der NMR-Spektren, der EA und spektroskopischer Analysemethoden erfolgt geschlossen im Punkt 3.5.4.

3.5.1 Lösungsmittel Acetonitril

Nachdem die Edukte eingewogen und 3 ml Acetonitril mittels einer Spritze zugefügt worden sind, wurde die Lösung 2 h bei RT gerührt. BMImN₃ löste sich im Gegensatz zu P₄ vollständig in Acetonitril. Nachdem 2 h keine Veränderung beobachtet werden konnte, wurde die Suspension langsam auf 50 °C erhitzt und 1 h bei dieser Temperatur gerührt. Eine Veränderung der Emulsion konnte ebenfalls nicht beobachtet werden. Daraufhin wurde diese innerhalb von 90 min langsam auf 65 °C erhitzt. Die Lösung verfärbte sich von gelb über orange nach tiefrot. Mit zunehmender Reaktionszeit wurde die Lösung immer dunkler, Gasbläschen stiegen auf und es fielen kleine, schwarze Partikel aus. Nach 90-minütigem Rühren bei einer Temperatur von 65 °C wurde die Reaktionslösung auf RT abgekühlt. Die Lösung wurde filtriert. Es blieb eine rote Lösung als Filtrat und ein schwarzer, feinpulvriger Filterkuchen zurück. Der Feststoff wurde 2 h im HV getrocknet, eingeschleust und anschließend ausgewogen. 48 mg leicht pulvriger Feststoff konnten isoliert werden. Nachdem der Feststoff sich beim Einwiegen der EA an Luft selbst entzündete, wurde nochmals mit Benzen gewaschen. In der Waschlösung konnte ein eindeutiges Signal im ³¹P-NMR-Spektrum bei -521.19 ppm festgestellt werden woraus folgt, dass noch unverbrauchtes P₄ als Edukt vorlag.

3.5.2 Lösungsmittel Benzen

Dem Reaktionskolben wurden mittels einer Spritze 3 ml Benzen zugefügt. Die Suspension wurde 30 min bei RT gerührt, bis der Phosphor sich vollständig löste. Die Temperatur wurde auf 50 °C erhöht, BMImN₃ schmolz und es bildete sich ein 2-Phasensystem aus. Nach einer Stunde konnte keine Veränderung festgestellt werden. Daraufhin wurde die Temperatur auf 60 °C erhöht. Auch hier konnten keine Reaktionsanzeichen beobachtet werden. Die Temperatur wurde auf 65 °C erhöht und die IL-Phase verfärbte sich langsam von gelb über orange nach tiefrot. Außerdem fielen ähnlich wie im Punkt 3.5.1 schwarze Partikel aus. Der Reaktionsansatz wurde nach 90 min auf RT abgekühlt und die Lösungsmittelphase dekantiert. Anschließend wurde filtriert, der Filterkuchen 2 h im HV getrocknet gezogen und danach eingeschleust. 521 mg Feststoff konnten isoliert werden, der allerdings sehr harzig war, wobei dieser aufgrund seiner viskosen Struktur jeweils fünfmal mit 3 ml Acetonitril und 3 ml Benzen gewaschen. Die letzte Benzen-Waschlösung wies keine Phosphorsignale im ³¹P-NMR-Spektrum auf. Nach vierstündigem Trocknen im HV waren nur noch 85 mg trockenes, braunes und feinpulvriges Produkt übrig.

Aus dem pulvrigen Produkt konnten zwei rote Kristalle isoliert werden, die durch eine Röntgeneinkristallstrukturanalyse untersucht werden sollten. Allerdings sind diese auf dem Objektträger zu einem roten Öl zerflossen, sodass eine Analyse nicht möglich war.

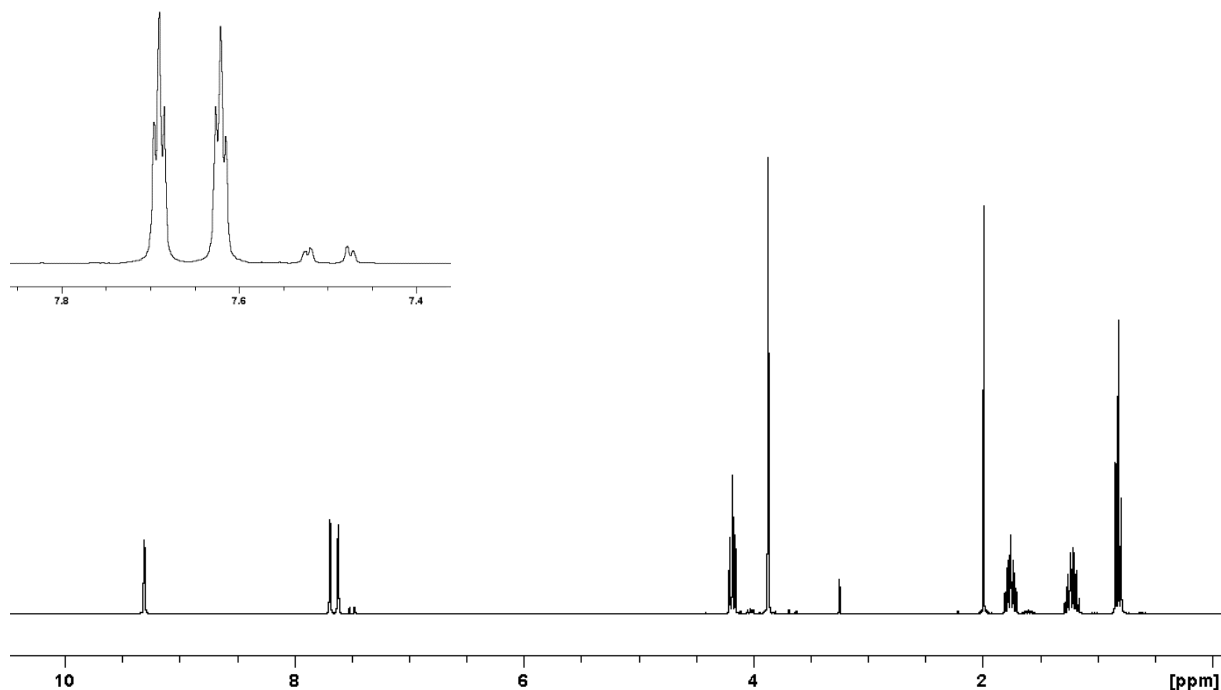
3.5.3 Lösungsmittel Aceton

Die Edukte wurden zusammen mit 3 ml Aceton auf 50 °C erwärmt. Das BMImN₃ löste sich in der Acetonphase, der Phosphor hingegen nicht. Die Emulsion zeigte nach 1 h keine Anzeichen einer Reaktion. Die Temperatur wurde langsam auf 60 °C erhöht. Nach einer halben Stunde bei 60 °C färbte sich die Lösung wie in den vorherigen Versuchen rot. Nach dreistündigem Erhitzen waren allerdings kaum schwarze Partikel in der Lösung. Nach dem Filtrieren blieb eine rote Lösung als Filtrat und ein kleiner Filterkuchen von 4 mg zurück, der nicht weiter aufgearbeitet werden konnte. Das Filtrat wurde eingengt, das Lösungsmittel 4 h im HV entfernt und anschließend NMR-Spektren der Lösung aufgenommen.

3.5.4 Zusammenfassung der Ergebnisse der Lösungsmittelversuche

Tabelle 8: Ergebnisse der ^1H -NMR-Spektren des Filtrats.

Ansatz 1 in CD_3CN		Ansatz 2 in Benzen		Ansatz 3 in Aceton	
δ in ppm	Integral	δ in ppm	Integral	δ in ppm	Integral
9.26 (s)	0.93 (1)	9.18 (s)	0.87 (1)	9.34 (s)	0.14 (1)
7.60 (d)	1.86 (2)	7.49 (d)	1.71 (2)	7.72 (d)	1.62 (2)
4.13 (d)	1.91 (2)	4.15 (d)	1.86 (2)	4.23 (d)	1.80 (2)
3.82 (s)	2.85 (3)	3.84 (s)	2.77 (3)	3.92 (s)	2.69 (3)
3.20 (s)	0.16	3.23 (s)	0.17	3.26 (s)	0.11
1.71 (m)	1.94 (2)	1.76 (m)	1.89 (2)	1.75 (m)	1.98 (2)
1.16 (m)	1.99 (2)	1.26 (m)	2.04 (2)	1.19 (m)	2.28 (2)
0.77 (m)	3.00 (3)	0.85 (m)	3.00 (3)	0.76 (m)	3.00 (3)

**Abbildung 6.** ^1H -NMR-Spektrum von Ansatz 1.

Die ^1H -NMR-Spektren der ersten beiden Ansätze sind sowohl von der chemischen Verschiebung als auch vom Integral fast identisch. Beim dritten Ansatz verschwindet der acidische Wasserstoff fast komplett. Dazu ist in allen Spektren ein Signal um 3.2 ppm erkennbar, welches der unbekanntes Spezies aus den vorherigen Ergebnissen gleicht. Die übrigen Signale sind eindeutig BMImN_3 zuzuordnen. Dazukommend sind kleine Signale mit gleicher Aufspaltung und identischen Kopplungskonstanten erkennbar. Eine mögliche Begründung für die Abspaltung des acidischen Wasserstoffs im Ansatz 3 könnte in der

Reaktionsführung zu finden sein. Dieser Ansatz wurde im Gegensatz zu den ersten beiden Versuchen 1.5 h länger erhitzt. Da eine DSC-Analyse des roten Öls aus dem Versuch des Punktes 3.6 zeigte, dass das Produkt bei erhöhter Temperatur zersetzt wird, könnte dies die Ursache für die Abspaltung und eine mögliche Carbenbildung sein. Die Bildung des Dimers könnte somit zusätzlich auch eine Erklärung für die kleinen, zusätzlichen Signale sein.

Tabelle 9: Ergebnisse der ^{13}C -NMR-Spektren des Filtrats. Zuordnung der Signale aus Abbildung 7.

Zuordnung der Wasserstoffe	Ansatz 1 in CD_3CN	Ansatz 2 in Benzen	Ansatz 3 in Aceton
	δ in ppm	δ in ppm	δ in ppm
1	137.72	137.8	137.9
2/3	124.17/122.93	124.35/123.06	124.48/123.24
4	36.03	36.35	36.29
5	49.57	49.88	49.83
6	32.18	32.38	32.63
7	19.48	19.70	19.79
8	13.26	13.43	13.64

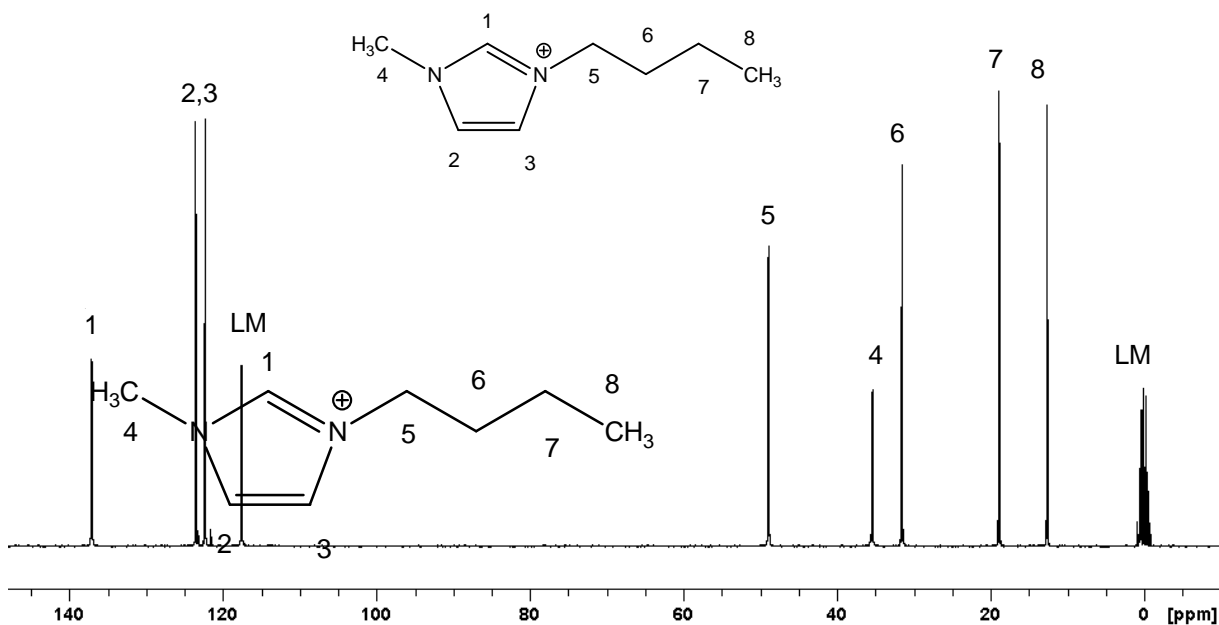
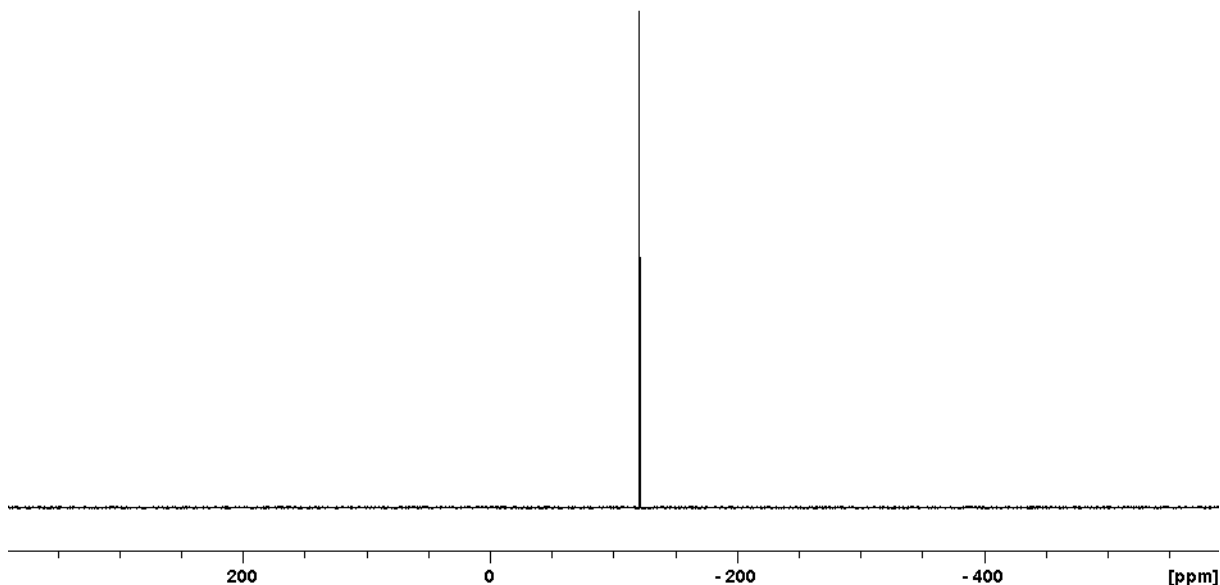


Abbildung 7. ^{13}C -NMR-Spektrum von Ansatz 1.

Die chemischen Verschiebungen der Kohlenstoffe des roten Öles stimmen bis auf minimale Abweichungen komplett mit denen des reinen BMIm-Kations überein. Kleine zusätzliche Signale sind auf ^{13}C - ^{13}C -Kopplungen zurückzuführen. Zusätzlich konnten keine weiteren Kohlenstoffsignale beobachtet werden, sodass eine Bindungsknüpfung von einem Phosphoratom an ein Kohlenstoff unwahrscheinlich ist.

Tabelle 10: Ergebnisse der ^{31}P -Spektren des Filtrats.

Ansatz 1 in CD_3CN	Ansatz 2 in Benzen	Ansatz 3 in Aceton
δ in ppm	δ in ppm	δ in ppm
-121.12	-121.11	-120.96

**Abbildung 8.** ^{31}P -NMR-Spektrum von Ansatz 1.

In allen drei Spektren sind ausschließlich Signale der unbekannt Phosphorspezies um -121 ppm erkennbar. Weder Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen im Bereich um 0 ppm noch weißer Phosphor, welcher ein charakteristisches Singulett bei -520 ppm besitzt, sind zu beobachten.

Sämtliche Kristallisationsprozesse, die bereits in Punkt 3.3.1 beschrieben wurden, blieben ohne Erfolg. Auch das Überschichten des Öles mit Fluorbenzol, welches als gutes Kristallisationsmedium genutzt wird, lieferte keine Kristalle.

Fasst man alle Ergebnisse der Spektren zusammen, sind in dem roten Öl ausschließlich BMImN_3 und eine unbekannt Phosphorspezies zu identifizieren.

Der ausgefallene Feststoff aus Ansatz 1 und 2 wurde durch eine Elementaranalyse untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 11 dargestellt.

Tabelle 11: Ergebnisse der EA der Versuche 1 und 2.

Ansatz	C-Gehalt in %	H-Gehalt in %	N-Gehalt in %	Differenz in %
1	27.21	4.00	14.25	54.54
2	23.20	3.36	10.34	63.10

Da der Feststoff aus Ansatz 1 sich an Luft selbst entzündete und verbrannte, wurde daraufhin ein ^{31}P -NMR-Spektrum in Benzen aufgenommen. Ein Singulett Signal bei -521.1 ppm bestätigte die Annahme, dass nicht umgesetztes P_4 enthalten war. Eine weitere Aufarbeitung des Feststoffes war aufgrund der geringen Menge nicht mehr möglich. Ein IR- und ein RAMAN-Spektrum des zweiten Feststoffes wurden aufgenommen. Im IR-Spektrum waren ausschließlich Banden des BMIm-Kation erkennbar. Eine Azidbande war sowohl im IR-als auch im RAMAN-Spektrum nicht festzustellen. Im Tieftemperatur-RAMAN-Spektrum waren nur schwache Signale (2954 cm^{-1} und 885 cm^{-1}) des Kation erkennbar.

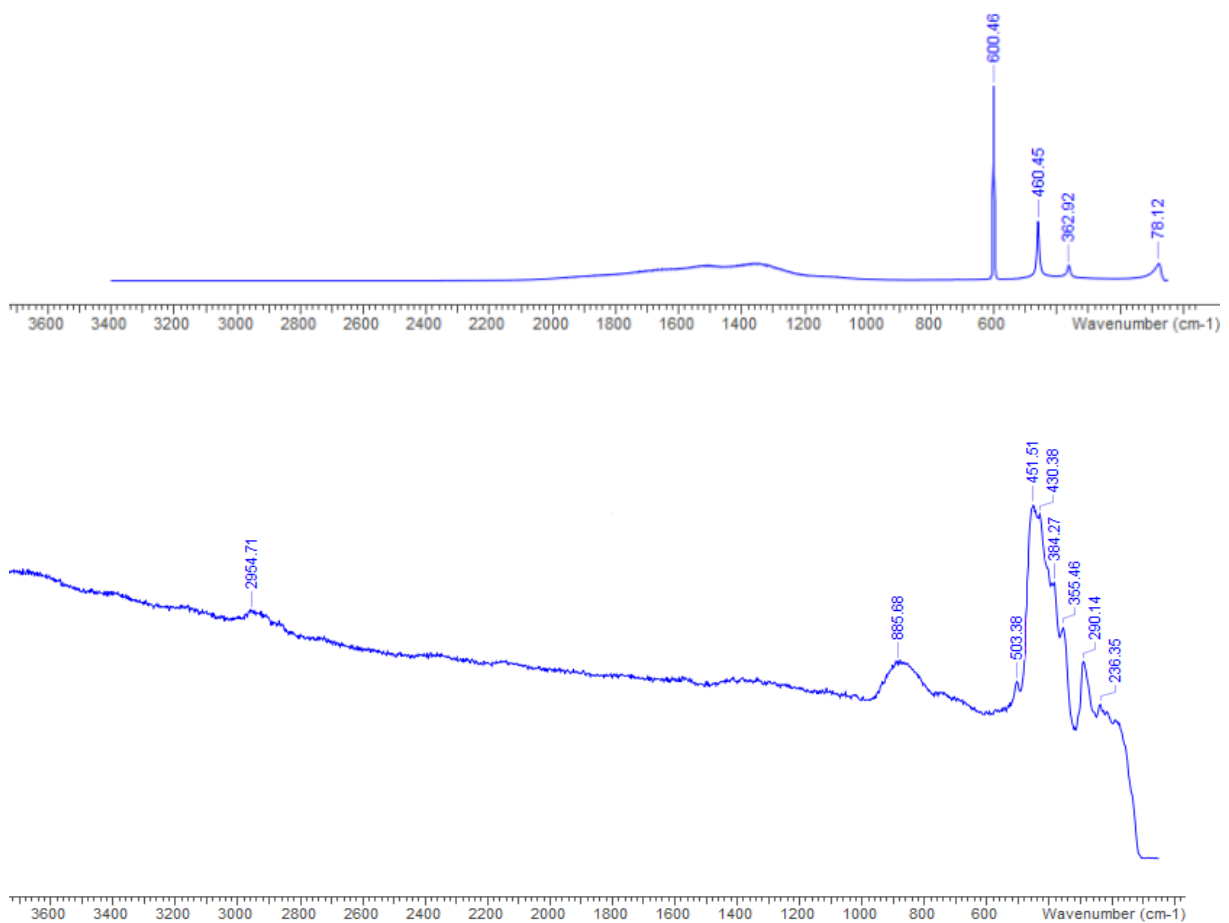


Abbildung 9. Raman-Spektrum von weißem Phosphor (oben) und des Feststoffes aus Ansatz 2 (unten).

Dafür waren Banden im Bereich von 236 cm^{-1} bis 503 cm^{-1} ersichtlich. Dieser Bereich ist charakteristisch für Polyphosphide sowie P–N-Deformationsschwingungen.^[22–24] Da die Zusammensetzung von Polyphosphiden sehr vielfältig ist, sollte über die Ergebnisse der EA eine Abschätzung erfolgen. Das Verhältnis der Massen von reinen BMImN₃ und der Produkte ist in Tabelle 12 dargestellt.

Tabelle 12: Verhältnis der Elemente im Kation BMIm⁺, BMImN₃ und der EA aus Ansatz 1 und 2.

Verhältnis	C-H	C-N	N-H
Kation BMIm	1 : 0.16	1 : 0.29	1 : 0.54
BMImN ₃	1 : 0.16	1 : 0.73	1 : 0.22
EA 1	1 : 0.14	1 : 0.52	1 : 0.28
EA 2	1 : 0.14	1 : 0.45	1 : 0.32

Aufgrund des Kohlenstoff-Stickstoff-Verhältnisses muss im Polyphosphid Stickstoff enthalten sein. 2.99 der 10.34 % des detektierten Stickstoffs stammen nicht aus dem BMIm-Kation. Das Massenverhältnis von überschüssigen Stickstoff zu Phosphor beträgt 0.05:1. Da das BMIm-Kation einfach positiv geladen ist und kein Azid als Anion im System enthalten ist, muss aufgrund des Ladungsausgleiches das Polyphosphid negativ geladen sein.

Da eine Röntgenstrukturanalyse des feinpulvrigen, amorphen Feststoffes nicht möglich war, kann die genaue Struktur nicht weiter aufgeklärt werden.

3.6 Diffusionsversuch im 2-Phasensystem

In diesem Punkt sollte überprüft werden, ob die zuvor beobachtete Reaktion auch bei RT zu beobachten ist. Dazu wurde BImN₃ in 2 ml Acetonitril und weißer Phosphor in 4 ml Benzen gelöst. Anschließend wurde die Benzenphase unterschichtet. Da die beiden Lösungsmittel nicht miteinander mischbar sind, bestand zusätzlich die Möglichkeit einer langsamen Reaktion an der Phasengrenze, um gleichzeitig Kristalle zu züchten.

Tabelle 13: Ansatzgröße für die Reaktion im 2-Phasensystem.

Ansatz	m(P ₄) [mg]	m(BImCl) [mg]
1	100.0 ⁽²⁾	1173.1

Am ersten Tag konnte keine Reaktion beobachtet werden. Vom Boden wuchsen über Nacht weiße Kristalle, die durch eine Röntgenstrukturanalyse untersucht worden sind. Eine exakte Lösung war nicht möglich, aber wahrscheinlich handelte es sich um weißen Phosphor, der aufgrund der geringeren Löslichkeit in Acetonitril auskristallisierte.

Nach 7 Tagen konnte keine Reaktion festgestellt werden. Nach zwei weiteren Tagen waren eine rote Lösung und ein fester schwarzer Bodensatz im Schlenkfinger zu beobachten. Beim Öffnen des Hahns entwich ein Überdruck.

Die Lösung wurde filtriert und das Filtrat eingengt. Da der Feststoff nicht komplett trocken war, wurde anschließend jeweils fünfmal mit Acetonitril und Benzen gewaschen, um anhaftende IL und unverbrauchten Phosphor zu entfernen. In der letzten Benzen-Waschlösung konnte kein Signal im ³¹P-NMR-Spektrum festgestellt werden. Außerdem verfärbte sich das Acetonitril nicht mehr. Der Feststoff wurde anschließend 4 h im HV getrocknet. Zurück blieben 99.8 mg brauner, unlöslicher, feinpulvriger Feststoff.

Das rote Öl wurde durch ein ¹H-, ¹³C- und ³¹P-NMR-Spektrum untersucht. Wie in den Ansätzen zuvor sind eindeutige BImN₃-Signale ausgeprägt. Dazukommend sind Satelliten der Signale mit gleicher Aufspaltung und ein Signal bei 3.26 ppm erkennbar. Das Signal des acidischen Wasserstoffs ist sehr breit und erstreckt sich von 8.61 ppm bis 10.13 ppm. Das Integral beträgt 0.53 bei einer zu erwartenden Fläche von 1. Signalverbreiterung im NMR-Spektrum kommen meist durch intra- und intermolekulare dynamische Effekte zustande. Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen zwei Imidazolen könnte zu einem dynamischen Effekt, der eine Signalverbreiterung bewirkt, führen.

Im ³¹P-NMR-Spektrum ist ein Signal bei -121.04 ppm erkennbar, welches der zuvor beschriebenen unbekanntem Spezies zuzuordnen ist. Dazukommend sind Signale von

–2.65 ppm bis 59.86 ppm zu beobachten. Diese sind vermutlich auf P–O-Verbindungen zurückzuführen, da bei der Probenentnahme für die Röntgenstrukturanalyse mit dem Spatel in die Lösung eingetaucht werden musste. Dadurch wurde Sauerstoff mit in das System gebracht, welcher aufgrund der hohen Oxophilie des Phosphors sofort zu P–O-Verbindungen führte.

Im ^{13}C -NMR-Spektrum sind ausschließlich die Signale der Kohlenstoffe für das BMImN₃ und dem Lösungsmittel Acetonitril erkennbar.

Ein IR-Spektrum des Öls zeigte zudem eine sehr starke Azidbande bei einer Wellenzahl von 1997 cm^{-1} (BMImN₃ 1995 cm^{-1}). Sowohl die C–H Schwingungen des Aromaten und der Butyl- bzw. Methylgruppen bei 3000 cm^{-1} sind maximal um drei Wellenzahlen verschoben. Die C–C-Doppelbindung im Aromaten bei einer Wellenzahl von 1706 cm^{-1} weicht nur um 0.6 cm^{-1} ab. Der Fingerprintbereich des BMImN₃ und des Produktes ist relativ unübersichtlich, da sich die Signale oftmals stark überlagern.

Das Öl wurde mittels eines Kältebads tiefgekühlt, um einen Verfestigungspunkt zu bestimmen. Zusätzlich wurde eine DSC Analyse durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14: Ergebnis der DSC-Analyse und Kältebadversuch.

Methode	Kältebad	DSC _{Gefrierpunkt-1}	DSC _{Gefrierpunkt-2}	DSC _{Zersetzungstemperatur}
Temperatur in °C	–63	–64.33	–66.11	1. 92.83 2. 179.03

Fasst man alle Ergebnisse zusammen, ist im roten Öl hauptsächlich BMImN₃ zu identifizieren. Zusätzlich ist eine unbekannte Phosphorspezies gelöst, die zusammen mit dem BMImN₃ eine rote Farbe verursacht. Aufgrund der enthaltenen Verunreinigung sinkt der Schmelzpunkt (BMImN₃ 39 °C), wodurch das Öl bei RT flüssig ist und erst bei -64 °C erstarrt. Interessant ist auch der 1. Zersetzungspunkt bei 92.83 °C . Dies könnte eine Erklärung für das Verschwinden des acidischen Wasserstoffs in den Versuchen zuvor sein. Da in diesen Versuchen meist bei einer erhöhten Temperatur gearbeitet worden ist, könnte die Abspaltung des Wasserstoffs von Imidazol-Ring begünstigt worden sein. Dadurch könnte ein Carben gebildet worden sein, welches die zusätzlichen Signale im ^1H -NMR-Spektrum erklären würde. Das Verhältnis von einem stabilen Carben und seinem Dimer wird als WANZLICK-Gleichgewicht bezeichnet.^[25]

Der Feststoff wurde durch eine EA untersucht. Es ergaben sich folgende Ergebnisse: 20.90 % C, 3.56 % H und 10.10 % N. Die in Tabelle 15 dargestellten Verhältnisse sollten Aufschluss

über die Zusammensetzung des Reaktionsproduktes liefern. Im Vergleich zum reinen BMIm-Kation ist ein erhöhter Stickstoffgehalt im Produkt erkennbar. Da ein IR-Spektrum des Produktes keine Azidbande enthielt, muss Stickstoff in der polymeren Phosphorspezies enthalten sein. 6.06 % von den 10.10 % Stickstoff stammen vom BMIm-Kation. Der Rest muss wahrscheinlich in dem Phosphorpolymer enthalten sein.

Tabelle 15: Verhältnis der Elemente im Kation BMIm und der EA aus Versuch 3.6.

Verhältnis	C–H	C–N	N–H
Kation BMIm	1 : 0.16	1 : 0.29	1 : 0.54
BMImN ₃	1 : 0.16	1 : 0.73	1 : 0.22
EA-Versuch 3.6	1 : 0.17	1 : 0.48	1 : 0.35

Das IR-Spektrum des Feststoffs zeigt aromatische und aliphatische C–H-Schwingungen, C–N- und C=C-Schwingungen und einen ausgeprägten Fingerprintbereich, der mit reinem BMImN₃ übereinstimmt. Die sonst sehr intensive Azidbande ist nicht zu erkennen. Der Feststoff wurde über Nacht an Luft gelagert und ein erneutes IR-Spektrum aufgenommen. Die ursprünglichen Signale blieben erhalten, allerdings war eine neue Bande bei 2353cm⁻¹ zu erkennen. Der Bereich um 2350 cm⁻¹ ist charakteristisch für P–O-Schwingungen. Das zeigt, dass das vermutete Polymer an Luft nicht stabil ist.

Für diesen Versuch kann ebenfalls kein abschließendes Ergebnis formuliert werden, da nur über die mögliche Zusammensetzung des Polymers bzw. des Feststoffes spekuliert werden kann. Der Vergleich der EA mit dem reinen Kation liefert Aufschluss über eine ungefähre Zusammensetzung des Feststoffes.

3.7 Diffusionsversuch im 3-Phasensystem

Um die versuchte Reaktion im Punkt 3.6 noch weiter zu verlangsamen, wurde eine dritte Phase hinzugefügt, in der die Reaktionen stattfinden bzw. durch die die Ausgangsstoffe hindurch diffundieren sollten.

Tabelle 16: Zusammensetzung der Ansätze.

Ansatz	m(P ₄) [mg]	m(BMImN ₃) [mg]	BMImN ₃ in	<i>n</i> -Hexanphase	Phosphor in
1	50.0 ⁽²⁾	586.1	6 ml CH ₃ CN	4 ml	2 ml Benzen
2	51.9 ⁽²⁾	587.8	4 ml DMSO	3 ml	2 ml Benzen
3	53.0 ⁽²⁾	590.4	ungelöst	4 ml	2 ml Benzen

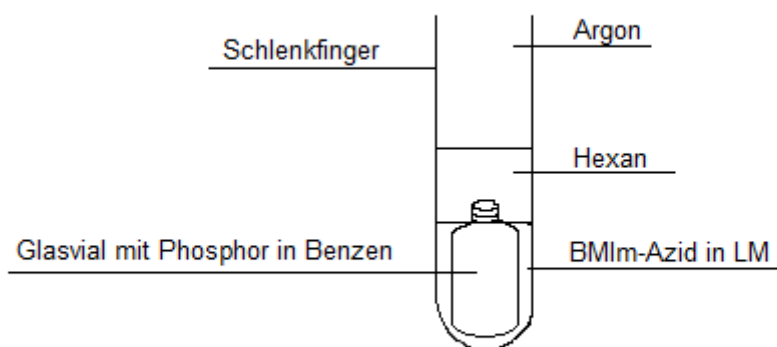


Abbildung 10. Praktische Umsetzung des 3-Phasensystems.

Die Edukte wurden in dem jeweiligen Lösungsmittel gelöst und mit der *n*-Hexan-Phase verbunden. Nach 5 Tagen war im zweiten Ansatz eine leichte Verfärbung der DMSO-Phase an einem Punkt zu erkennen. Von diesem Punkt ausgehend verfärbte sich die Lösung komplett rot und eine deutliche Gasentwicklung war zu beobachten. Die anderen Ansätze zeigten keine Veränderungen. Eine Aufarbeitung der Ansätze war zeitlich bedingt nicht mehr möglich.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Ziel der Arbeit war es mit Hilfe von Aziden weißen Phosphor zu aktivieren, um binäre Phosphor-Stickstoff-Verbindungen zu synthetisieren. Dazu sollten BMImN_3 und P_4 direkt in verschiedenen Verhältnissen miteinander umgesetzt werden. Durch Variation der Temperatur und dem zusätzlichen Einsatz von Lösungsmitteln sollten Unterschiede im Reaktionsverhalten und den Reaktionsprodukten untersucht werden.

Durch den zusätzlichen Einsatz von Lösungsmitteln konnte im Reaktionsverhältnis von 1:8 ein hellbrauner, feinpulvriger und unlöslicher Feststoff isoliert werden. Durch eine RAMAN-Messung wurde ein Polyphosphid identifiziert. Die Zusammensetzung konnte durch eine EA abgeschätzt werden, aber eine exakte Strukturaufklärung bzw. die genauen Bindungsverhältnisse und -verknüpfungen konnten aufgrund der amorphen Struktur nicht untersucht werden.

Als zweites Produkt wurde ein rotes Öl isoliert, welches eine unbekannte Phosphorspezies und BMImN_3 enthielt. Ob es sich um das gleiche Phosphorprodukt wie im Feststoff handelt, konnte nicht bestimmt werden.

Trotzdem konnte ein Überblick über die Aktivierung von weißem Phosphor durch Azide gewonnen und eines der Reaktionsprodukte als Polyphosphid identifiziert werden.

Für weiterführende Untersuchungen könnten weitere Verhältnisse ausprobiert oder bekannte Reaktion unter veränderten Bedingungen wie einer zusätzlichen Kühlung im Reaktionsverhältnis von 1:1 wiederholt werden. Des Weiteren sollte man die Möglichkeit des 3-Phasen-Systems weiter verfolgen, da diese Variante eine langsame und schonende Reaktion begünstigt.

5 Anhang

5.1 Arbeitstechnik

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Experimente, bei denen absolute Lösungsmittel verwendet wurden, unter Argonatmosphäre mit Hilfe der Schlenk-Technik durchgeführt. Alle Glasgeräte wurden dafür dreimal mit einem Heißluftgebläse im HV ausgeheizt und unter Argonatmosphäre abgekühlt. Das Ab- und Umfüllen hydrolyse-empfindlicher Substanzen wurde in einer Drybox unter Inertgasatmosphäre durchgeführt. Lösungsmittel wurden unter Argonatmosphäre 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 17).^[26] Tetrahydrofuran (thf), Benzol (C₆H₆) und Toluol (C₇H₈) wurden über Na/Benzophenon getrocknet und frisch destilliert, *n*-Hexan wurde über Na/Benzophenon/Tetraglyme (Tetraglyme = Me(OCH₂CH₂)₃OMe) getrocknet und frisch destilliert. Ausgangsverbindungen wurden entweder über den Chemikalienhandel erhalten oder nach bekannten Vorschriften aus der Literatur hergestellt.

Tabelle 17: Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung.

Substanz	Herkunft	Reinigung
TMS-Cl	Aldrich	
NaN ₃	Aldrich	im HV rühren
P ₄		Rühren mit TMS-Cl, Subl. 70 °C (HV)
CuSO ₄		
BMImCl	iolitec	
BMImN ₃	Synthetisiert	
DMSO-d ₆	Aldrich	destilliert über CaH ₂
CD ₃ CN-d ₃	Aldrich	destilliert über Molsiebe
Aceton-d ₆	Deuteron	gelagert über Molsiebe
Benzen-d ₆	Aldrich	destilliert über Natrium

5.2 Analysenmethoden

Einkristallstrukturanalyse

Kristalle zur Einkristallröntgenstrukturanalyse wurden in Kel-F-Öl (Riedel deHaen) oder Fomblin YR-1800 (Alfa Aesar) 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*) gelöst und durch *full-matrix least squares* Prozeduren (*SHELXL-97*) verfeinert. Semi-empirische Absorptionskorrekturen wurden angewendet (SADABS). Alle Nicht-Wasserstoff-Atome wurden anisotrop verfeinert, Wasserstoff-Atome wurden rechnerisch eingefügt.

NMR-Spektroskopie

NMR: ^{13}C -, ^1H -, ^{14}N -, und ^{31}P -NMR-Spektren wurden auf einem Bruker AVANCE 250 Spektrometer, auf einem Bruker AVANCE 300 Spektrometer oder auf einem Bruker AVANCE 500 Spektrometer aufgenommen. Die chemische Verschiebung δ sind in ppm angegeben und tragen ein positives Vorzeichen entsprechend der Verschiebung zu tiefem Feld relativ zum Standard. Die NMR-Spektren wurden intern und extern auf die verwendeten deuterierten Lösungsmittel oder protischen Verunreinigungen kalibriert. ^{14}N -NMR: CD_3CN : 135,5 ppm, ^{13}C -NMR: DMSO-d_6 : 39.5 ppm; CD_3CN : 1.39 ppm; Aceton-d_6 : 29.92 ppm; Benzol-d_6 : 7.16 ppm, ^1H -NMR: DMSO-d_6 : 2.5 ppm; CD_3CN : 1.94 ppm; Aceton-d_6 : 2.05 ppm; Benzol-d_6 : 7.16 ppm.

IR-Spektroskopie

Für die Aufnahmen der Spektren wurde ein Nicolet 380 FT-IR-Spektrometer mit einer Smart Orbit ATR-Einheit verwendet.

RAMAN-Spektroskopie

Für die Aufnahme der Spektren wurde entweder ein a) Bruker VERTEX 70 FT-IR mit RAM II FT-RAMAN-Modul ausgerüstet mit einem Nd:YAG-Laser (1064 nm) verwendet oder ein b) LabRAM HR 800 Horiba Jobin YVON, ausgestattet mit einem BX40 Mikroskop (Fokus 1 μm) oder einer Olympus Mplan 50xNA 0.70 Linse. Zur Anregung wurde ein Infrarotlaser (785 nm, 100 mW, luftgekühlter Diodenlaser), ein roter Laser (633 nm, 17 mW,

HeNe-Laser), ein grüner Laser (532 nm, 50 mW, luftgekühlter, frequenzverdoppelter Nd:YAG-Festkörperlaser) oder ein blauer Laser (473 nm, 20 mW, luftgekühlter Solid State Laser) verwendet.

Elementaranalyse

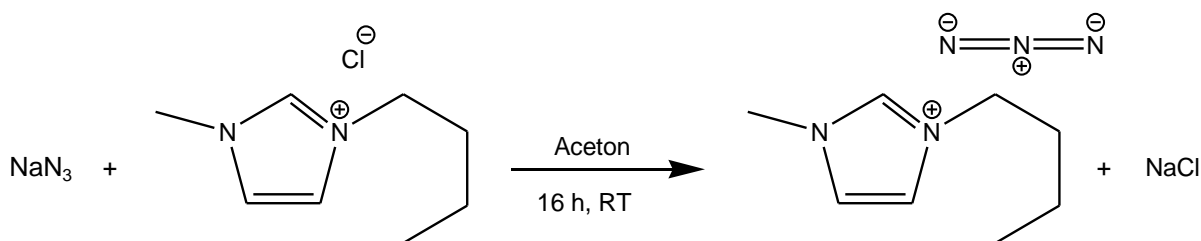
Verwendet wurde ein Flash EA 1112 Analysator von Thermo Quest oder C/H/N/SMikroanalysator TruSpec-932 von Leco.

DSC

DSC: 823e von Mettler-Toledo (Heizrate 10 K/min) wurde verwendet.

5.3 Darstellung der Verbindungen

5.3.1 Darstellung von BMImN₃

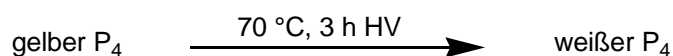


Die Synthese von BMImN₃ wurde nach einer Synthesevorschrift von Alexander Hinz durchgeführt.^[19] Zu einer Suspension aus BMImCl (9.68 g, 55.4 mmol) und Aceton (20 ml) wird im Verhältnis 1:1.3 NaN₃ (4.72 g, 72.6 mmol) zugefügt und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird filtriert, das Filtrat bis zur Trockenheit eingedunstet und mittels Flüssigstickstoff schockgefrostet. Die Lösung wird langsam aufgetaut und über Nacht stehen gelassen. Der auskristallisierte Feststoff wird unter HV 4 h lang getrocknet.

Ausbeute: 8.88 g (49.0 mmol, 88 %)

Schmp. 39 °C. ¹H-NMR (298 K, CD₃CN, 300.13 MHz): δ = 9.23 (s, 1H, N-CH-N), 7.77 (d, 2H, N-CH-CH-N), 4.18 (t, 2H, N-CH₂-CH₂), 3.86 (s, 3H, N-CH₃), 1.76 (m, 2H, N-CH₂-CH₂), 1.25 (m, 2H, CH₂-CH₃), 0.88 (m, 3H, CH₂-CH₃). ¹³C-NMR (298 K, CD₃CN, 300.13 MHz): δ = 138.11 (s, N-CH-N), 124.55 (s, CH-CH-N), 123.32 (s, CH-CH-N), 49.95 (s, CH₂-CH₂-N), 36.41 (s, CH-N-CH₃), 32.57 (s, N-CH₂-CH₂), 19.86 (s, CH₂-CH₂-CH₃), 13.64 (s, CH₂-CH₂-CH₃). ¹⁴N-NMR (298 K, CD₃CN, 300.13 MHz): δ = -276.63 (s, N-N-N), -209.26 (s, CH-N-CH), -197.88 (s, CH-N-CH₃), -131.31 (s, N-N-N). **IR** (ATR, 25 °C, 32 scans, cm⁻¹): 3061 (w), 2949 (m), 2926 (m), 2871 (w), 1995 (s), 1707 (w), 1564 (m), 1463 (m), 1418 (w), 1382 (m), 1330 (w), 1161 (m), 1112 (m), 889 (m), 821 (m), 744 (w), 661 (w), 630 (w). **RAMAN** (633, -80 °C, 30 scans, cm⁻¹): 3142 (1), 3070 (1), 3013 (1), 2984 (1), 2979 (1), 2956 (2), 2909 (3), 2868 (4), 2857 (1), 2017 (1), 2013 (1), 1566 (2), 1450 (3), 1419 (4), 1409 (8), 1333 (3), 1323 (8), 1307 (3), 1246 (1), 1124 (3), 1022 (1), 1013 (2), 906 (2), 621 (1), 413 (1), 339 (1), 254 (1), 212 (2), 152 (8), 122 (10) 88 (6).

5.3.2 Reinigung/ Sublimation von weißem Phosphor



Der unter Wasser gelagerte Phosphor (3.8 g, 30.7 mmol) wird 2 h in 7 ml TMS–Cl bei einer Temperatur von 50 °C gerührt. Die Suspension wird abgekühlt und anschließend überschüssiges TMS–Cl dekantiert. Restliches TMS–Cl wird im HV entfernt.

Das Rohprodukt wird in eine Sublimationsvorrichtung auf 70 °C erwärmt und der Druck stufenweise von 50 Torr in 10 Torr / 30 min Schritten bis hin zum HV reduziert. Der weiße Phosphor scheidet sich innerhalb von 3 h bei 70 °C und HV am Kühlfinger ab. Für eine höhere Reinheit und Reaktivität wird die Sublimation dreimal durchgeführt.

Ausbeute: 3.22 g (26.0 mmol, 84.7 %)

³¹P-NMR (298 K, Benzen-d₆, 300.13 MHz): $\delta = -520$ (s). **Raman** (785 nm, 25 °C, 30 scans, cm⁻¹) $\tilde{\nu} = 1516$ (1), 1353 (1), 600.46 (10), 460.45 (3), 362.92 (1), 78.12 (1).

5.4 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1. Polymer $\frac{1}{\infty}\{[P_2[P_8]P_2[P_9]]\}$ des roten, faserigen Phosphors.....	3
Abbildung 2. Aktivierung von weißem Phosphor durch Nukleophile und Elektrophile (links) und mesomere Grenzstrukturen des aufgeklappten Tetraeders (rechts)	4
Abbildung 3. ^1H -NMR-Spektren von BMImCl (oben) und BMImN ₃ (unten).....	9
Abbildung 4. ^{14}N -NMR-Spektrum von BMImN ₃	10
Abbildung 5. ^1H -NMR-Spektrum von Ansatz 1.	16
Abbildung 6. ^1H -NMR-Spektrum von Ansatz 1.	24
Abbildung 7. ^{13}C -NMR-Spektrum von Ansatz 1	25
Abbildung 8. ^{31}P -NMR-Spektrum von Ansatz 1.....	26
Abbildung 9. Weißer Phosphor (oben) und Raman-Spektrum des Feststoffes aus Ansatz 2 (unten).....	27
Abbildung 10. Praktische Umsetzung des 3-Phasensystems.....	32

5.5 Schemataverzeichnis

Schema 1. Synthese von Na ₂ P ₄ Te ₂	1
Schema 2. Industrielle Phosphorgewinnung aus Phosphorit.....	2
Schema 3. Oxidation von weißem Phosphor in stöchiometrischen Mengen (links) und an Luft (rechts).....	2
Schema 4. Energiedifferenz der Produkte der Reaktion mit Elektrophilen berechnet aus theoretischen Gasphasenuntersuchungen. ^[10]	4
Schema 5. Reaktion von P ₄ mit Na/K und Silanen.....	5
Schema 6. Reaktion von P ₄ mit elementarem Caesium in THF und NH ₃	5
Schema 7. Aktivierung von P ₄ mittels [(BDI)(N ^t Bu)Nb(Me) ₂] in <i>n</i> -Hexan.	6

5.6 Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Ansatzgrößen für die Reaktion im Verhältnis 1:1.....	11
Tabelle 2: Ansatzgrößen für die Reaktion im Verhältnis 1:4.....	15
Tabelle 3: Übersicht der chemischen Verschiebung δ und der Integrale der ^1H -Spektren.	16
Tabelle 4: Ansatzgrößen für die Reaktion im Verhältnis 1:8.....	18
Tabelle 5: Ergebnisse der EA der Reaktionen 4 und 5.....	20
Tabelle 6: Eingesetzte Massen für die Reaktion von P_4 mit BMImCl	21
Tabelle 7: Ansatzgrößen für die Reaktion im Verhältnis 1:8 in Lösungsmitteln.....	22
Tabelle 8: Ergebnisse der ^1H -NMR-Spektren des Filtrats.....	24
Tabelle 9: Ergebnisse der ^{13}C -NMR-Spektren des Filtrats. Zuordnung der Signale aus Abbildung 7.	25
Tabelle 10: Ergebnisse der ^{31}P -Spektren des Filtrats	26
Tabelle 11: Ergebnisse der EA der Versuche 1 und 2.....	26
Tabelle 12: Verhältnis der Elemente im Kation BMIm , BMImN_3 und der EA aus Ansatz 1 und 2.....	28
Tabelle 13: Ansatzgröße für die Reaktion im 2-Phasensystem.....	29
Tabelle 14: Ergebnis der DSC-Analyse und Kältebadversuch.....	30
Tabelle 15: Verhältnis der Elemente im Kation BMIm und der EA aus Versuch 3.6.	31
Tabelle 16: Zusammensetzung der Ansätze.	32
Tabelle 17: Eingesetzte Chemikalien, deren Herkunft und Reinigung.	34

6 Literaturverzeichnis

- [1] D. E. C. Corbridge, *Phosphorus: Chemistry, Biochemistry and Technology*, CRC Press, (Florida, USA), **2013**.
- [2] A. Velian, C. C. Cummins, *Science*. **2015**, *348*, 1001-1004.
- [3] M. Scheer, G. Balázs, A. Seitz, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 4236-4256.
- [4] C. Rotter, M. Schuster, K. Karaghiosoff, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 7531-7533.
- [5] H. W. Prinzler, *Phosphorus. Sulfur. Silicon Relat. Elem.* **1993**, *78*, 1-13.
- [6] A. G. Fallis, in *Clim. Chang. 2013 - Phys. Sci. Basis* (Ed.: Intergovernmental Panel on Climate Change), Cambridge University Press, Cambridge, **2013**, pp. 1-30.
- [7] Y. Maruyama, S. Suzuki, K. Kobayashi, S. Tanuma, *Phys. B+C* **1981**, *105*, 99-102.
- [8] A. Pfitzner, M. F. Bräu, J. Zweck, G. Brunklaus, H. Eckert, *Angew. Chemie - Int. Ed.* **2004**, *43*, 4228-4231.
- [9] E. Fluck, C. M. E. Pavlidou, R. Janoschek, *Phosphorous Sulfur Relat. Elem.* **1979**, *6*, 469-474.
- [10] J.-L. M. Abboud, M. Herreros, R. Notario, M. Esseffar, O. Mó, M. Yáñez, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 1126-1130.
- [11] G. Fritz, J. Reuter, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **1989**, *578*, 27-36.
- [12] F. Kraus, J. C. Aschenbrenner, N. Korber, *Angew. Chemie Int. Ed.* **2003**, *42*, 4030-4033.
- [13] T. Hanauer, J. C. Aschenbrenner, N. Korber, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 6723-6727.
- [14] D. J. Peterson, T. J. Logan, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1966**, *28*, 53-60.
- [15] G. Fritz, M. R. Uhlmann, *Zeitschrift für Anorg. und Allg. Chemie* **1978**, *440*, 168-170.
- [16] C. Camp, L. Maron, R. G. Bergman, J. Arnold, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 17652-17661.
- [17] A. Velian, C. C. Cummins, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1003.
- [18] O. Kühl, *Phosphorus-31 NMR Spectroscopy*, **2008**.
- [19] A. Hinz, Reaktionen von Übergangsmetallsalzen mit ionischen Flüssigkeiten, Universität Rostock, Masterarbeit, **2012**.
- [20] J. Nelson, R. Spratt, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc. A Inorganic, Phys. Theor.* **1970**, 583.
- [21] M. Feroci, *Int. J. Org. Chem.* **2011**, *01*, 191-201.
- [22] C. Mujica, D. Weber, H. Von Schnering, *Zeitschrift für Naturforsch. B* **1986**, *41*.
- [23] N. Eckstein, L.-A. Jantke, T. F. Fässler, J. Mink, M. Drees, T. Nilges, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 5135-5144.

- [24] Z. Pan, T. Savard, J. P. Wicksted, *J. Raman Spectrosc.* **1992**, 23, 615-619.
- [25] M. K. Denk, A. Hezarkhani, F.-L. Zheng, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2007**, 2007, 3527-3534.
- [26] H. S. K. Schwetlick, H. Becker, G. Domschke, E. Fanghänel, M. Fischer, K. Gewalt, R. Mayer, D. Pavel, *Organikum-Organisch-Chemisches Grundpraktikum*, Johann Ambrosius Barth Verlag, **1996**.