

1. EINLEITUNG

Unter dem Begriff *ionische Flüssigkeit IF* (engl.: *Ionic Liquid, IL*) fallen salzartig aufgebaute Verbindungen, welche Schmelzpunkte unter 100 °C oder gar unter Raumtemperatur (engl.: *Room Temperatur Ionic Liquids, RTIL*) besitzen.^[1] Die für die Verwendung als neuartiges Reaktionsmedium vorteilhaft niedrig liegenden Schmelzpunkte dieser Substanzklasse sind eine direkte Folge ihres strukturellen Aufbaus. Aufgrund ihrer räumlich anspruchsvollen und niedrig geladenen ionischen Konstituenten ist die zwischen den Ionen wirkende Coulomb-Anziehungskraft nur schwach.^[2] Darüber hinaus verhindert der Einbau unsymmetrisch aufgebauter Ionen in die Kristallstruktur der IF den Aufbau eines dreidimensional geordneten Festkörpers mit hoher Gitterenergie. Aus diesem Grund ist nur wenig Wärmeenergie nötig, um die Gitterenergie zu überwinden und den Feststoff in die flüssige Phase zu überführen.^[3]

Niedrigschmelzende ionische Flüssigkeiten treten oft in Kombination mit großen aromatischen bzw. aliphatischen Kationen (unsymmetrisch substituierte, alkylierte Ammonium-, Imidazolium-, Pyrrolidiniumionen) und schwach-koordinierenden Gegenionen (engl.: *Weakly Coordinating Anion, WCA*) auf.^[4] Diese Anionen zeichnen sich durch eine Herabsetzung ihres Koordinationsvermögens gegenüber elektrophilen Partnern aus, was sowohl aufgrund ihrer delokalisierten Ladung als auch auf die sterische Abschirmung des nukleophilen Atoms im Anion zurückzuführen ist. Exemplarisch hierfür stehen die in dieser Arbeit verwendeten *WCAs* *Trifluoromethansulfonsäureimid* $[N(CF_3SO_2)_2]^-$ und *Tetrahalogenidometallate* der allgemeinen Zusammensetzung $[MX_4]^-$ ($M = Al, Ga; X = Cl$).

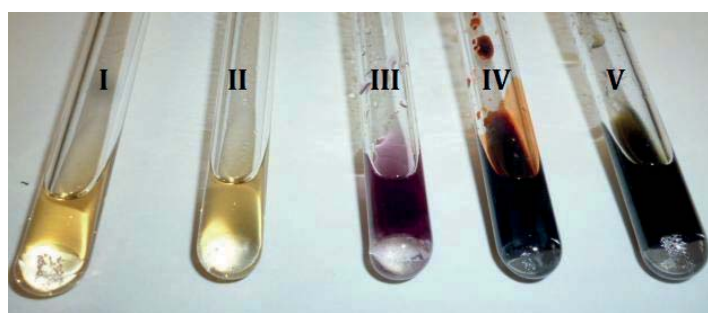
Die erste Erwähnung eines schon bei Raumtemperatur *flüssigen Salzes* geht auf das Jahr 1914 durch *Walden* zurück, wobei zu dieser Zeit das Synthesepotential ionischer Flüssigkeiten noch im Verborgenen blieb.^[5] Es vergingen weitere 37 Jahre bis Chloridoaluminat in den Mittelpunkt des wissenschaftlichen Interesses rückten.^[6,7] Diese als *erste Generation ionischer Flüssigkeiten* bezeichneten Salze wurden in den 70er Jahren des 20. Jahrhunderts intensiv untersucht.^[8,9] Eine präparative Herausforderung war schon damals ihre auffällige Hydrolyseempfindlichkeit, wodurch diese Salze bis heute

nur unter Schutzgasbedingungen aufbewahrt und gehandhabt werden können. Später wurden auch Konstituentenkombinationen gefunden, aus denen sich luft- und hydrolyseunempfindliche ionische Flüssigkeiten darstellen lassen konnten. Diese Salze wurden als *zweite Generation ionischer Flüssigkeiten* bezeichnet.

Heutzutage lassen sich über gezielte Funktionalisierung und geeignete Kombination der Komponenten ionische Flüssigkeiten mit genau definierten Eigenschaften herstellen (*designer solvents: Ionische Flüssigkeiten der dritten und vierten Generation*). Auf diesem Weg ist die Darstellung ionischer Flüssigkeiten mit spezifischen physikalisch-chemischen Eigenschaften wie katalytischer Aktivität^[10], Chiralität^[11], Magnetismus^[12] oder Lumineszenz^[13] möglich. Solche aufgabenspezifischen ionischen Flüssigkeiten (engl.: *task-specific IL*) bieten vielfältige Perspektiven für anwendungsorientiertes Arbeiten. Der Siegeszug ionischer Flüssigkeiten in der chemischen und technischen Anwendung ist längst Realität geworden: Ihr Einsatzgebiet erstreckt sich von der Katalyse^[14], der Nanotechnologie^[15], der Organischen Chemie^[16] bis hin zur Synthese metallorganischer Netzwerke (engl.: *Metal Organic Frameworks, MOFs*) und Clathrate.^[17] Der Gebrauch von *RTIL* in der anorganischen Synthesechemie wird durch das Vorhandensein physikochemischer Eigenschaften gerechtfertigt, welche in vergleichbarer Form bei keinem anderen Lösungsmittel zu finden sind. Ihr ionischer Aufbau führt zu einer Solvatation einer Vielzahl von anorganischen und organischen Stoffen. Aufgrund des Verzichts auf eine erhöhte Wärmezufuhr ist eine kinetisch kontrollierte Reaktionsführung möglich. Darüber hinaus bieten ihre Temperatur- und Redoxstabilität hervorragende Voraussetzungen, um reaktive Vorstufen ohne Zersetzung des Lösungsmittels bei erhöhten Temperaturen zur Reaktion zu bringen.^[18]

Die Eignung ionischer Flüssigkeiten als fluides Reaktionsmedium für die Darstellung von Festkörpern wurde in vorherigen Arbeiten bezüglich thermischer Stabilität und Lösungseigenschaften anorganischer Substanzen untersucht.^[19] Basierend auf diesen Ergebnissen folgten weiterführende Untersuchungen zur Oxidations- und Reduktionsstabilität von ionischen Flüssigkeiten. Experimentelle Daten bestätigen, dass nicht nur syntheseorientiertes Arbeiten mit elementaren Halogenen bzw. Interhalogenen möglich

ist, sondern auch stark reduzierend wirkende Edukte wie Metallcarbonyle erfolgreich in Festkörpersynthesen eingesetzt werden können.^[20,21] Dabei richtet sich die Auswahl geeigneter ionischer Flüssigkeiten in erster Linie nach den Vorstellungen des experimentell arbeitenden Chemikers und der gegebenen Aufgabenstellung. Bei Arbeiten unter reduzierenden Bedingungen sollte unter anderem auf redoxstabile Gegenanionen wie Cl^- , $[\text{AlCl}_4]^-$ oder $[\text{N}(\text{Tf})_2]^-$ zurückgegriffen werden. Es empfiehlt sich, die Synthesebedingungen so zu wählen, dass Reaktionen bei milden Temperaturen durchgeführt werden können. Wie bereits erwähnt, wird dadurch eine eventuelle Zersetzung der ionischen Flüssigkeit oder der eingesetzten Edukte unterbunden. Dies setzt jedoch eine ausreichende Löslichkeit der verwendeten Stoffe und ionischen Flüssigkeiten schon bei mäßigen Temperaturen voraus: All diese experimentellen Vorgaben werden von Lewis-sauren imidazoliumbasierten ionischen Flüssigkeiten unterschiedlichster Zusammensetzung erfüllt. Sie besitzen nicht nur hervorragende Redoxstabilitäten sondern auch die Fähigkeit die Löslichkeit von Halogeniden, insbesondere von Metallchloriden, bei Raumtemperatur drastisch zu erhöhen. Diesem Verhalten geht eine Stabilisierung ionischer Intermediate im Reaktionsmedium einher, die unverändert an weiterführenden Reaktionen teilnehmen können. Als kationischer Bestandteil zeichnet sich das $[\text{BMIm}]^+$ -Ion durch seine thermische Stabilität und sehr gute Mischbarkeit mit den eingesetzten Lewis-Säuren aus. Reine Mischungen von BMImCl und $\text{GaCl}_3/\text{AlCl}_3$ im Überschuss (1:2) ergeben schon bei Raumtemperatur klare Lösungen (*Abbildung 1*).



I	$\text{BMImCl}/\text{AlCl}_3$	1:2
II	$\text{BMImCl}/\text{GaCl}_3$	1:2
III	$\text{BMImCl}/\text{AlCl}_3/\text{TeCl}_4$	1:2:1
IV	$\text{BMImCl}/\text{AlCl}_3/\text{SeCl}_4$	1:2:1
V	$\text{BMImCl}/\text{AlCl}_3/\text{Re}_3\text{Cl}_9$	1:2:1

Abbildung 1. Fotografie von RTIL unterschiedlichster Zusammensetzung vor dem Syntheseinsatz.

BMImCl/AlCl₃-haltige ionische Flüssigkeiten eignen sich darüber hinaus auch als Co-Solvenzien für andere Metallsalze (z. B. ZrCl₄, CrCl₃), die sonst nur eine geringe Löslichkeit in Imidazoliumsalzen zeigen.

In dieser Arbeit steht die Verwendung ionischer Flüssigkeiten für die anorganische Synthese im Vordergrund. Es soll gezeigt werden, inwieweit die eingangs erwähnten Lösungsmiteleeigenschaften ionischer Flüssigkeiten in Verbindung mit einer milden Reaktionsdurchführung die Darstellung thermodynamisch metastabiler Festkörper ermöglichen: Hierbei liegt der Schwerpunkt der Untersuchungen in der Darstellung und Charakterisierung von Verbindungen mit Element-Element-Bindungen und neuartigen Strukturmotiven. Als Vorstufen wurden Systeme gewählt, die bekannt sind für ihre Ausbildung von Element-Element-Interaktionen in niedrigen Oxidationsstufen. Hierfür eignen sich im speziellen die Halogenide der Pniktogen- und Chalkogen-Gruppe sowie die der Übergangsmetalle, welche unter reduktiven Bedingungen umgesetzt werden sollen. Die Wahl der in dieser Arbeit gewählten Reaktionssysteme fiel aufgrund dieser Überlegungen auf Halogenide der Elemente Bismut, Tellur, Silber, Molybdän, Rhenium und Chrom.

2. EXPERIMENTELLER TEIL

2.1 Arbeiten unter Schutzgas

Sämtliche präparativen Arbeiten wurden unter Argonschutzgasatmosphäre durchgeführt. Das Einwiegen, Vermengen und Befüllen von Substanzen in Reaktionsgefäße geschah in Handschuhkästen (engl.: *glovebox*) vom Typ UNILab der Firma BRAUN (H_2O , $\text{O}_2 < 0,1$ ppm, *Abbildung 2*). Zusätzlich stand eine Schutzgasapparatur mit Young-Hähnen zur Verfügung mit welcher sowohl unter Argonatmosphäre als auch unter Vakuum ($p < 10^{-3}$ mbar) gearbeitet werden konnte. Das an der Schutzgasanlage verwendete Argon (AIR LIQUIDE, Argon 4.8) wurde vor der Verwendung durch Überleiten in Trockentürme, welche mit Blaugel, Kalium-hydroxidplättchen, Molsiebe (4 Å, CARL ROTH GmbH, Karlsruhe) und Phosphor(V)-oxid befüllt waren, getrocknet. Spuren von Sauerstoff im Argon wurden im Anschluss durch Überleiten des Schutzgases durch einen 700 °C heißen Titanschwamm entfernt.

Vor der Benutzung wurden Reaktionsgefäße mit Hilfe der Schutzgasanlage dreimal sekuriert. Die Zugabe von Lösungsmittel erfolgte an der Schutzgasanlage im Argon-Gegenstrom unter Zuhilfenahme von Einwegspritzen. Um die in den Spritzen und Metallkanülen befindliche Luft zu verdrängen, wurde das verwendete Material vor der Probenentnahme mehrere Male im Gegenstrom mit Argon gespült.



Abbildung 2. Handschuhkasten vom Typ UNILab der Firma Braun (links) und Schutzgasanlage (rechts).

2.2 Verwendete Chemikalien

Tabelle 1 gibt eine Übersicht der in dieser Arbeit eingesetzten Ausgangssubstanzen.

Tabelle 1. Bezugsquellen der käuflich erwerbbaaren Ausgangssubstanzen.

Substanz	Summenformel	Reinheit	Bezugsquelle
Aceton-d6	D_6C_3O	99,96 Atom % D	Sigma-Aldrich
Aluminium(III)-chlorid	$AlCl_3$	99 %	ABCR
Antimon(III)-chlorid	$SbCl_3$	99 %	ABCR
Barium(II)-sulfat	$BaSO_4$	99,999 %	Alfa Aesar
Bismut	Bi	99,999 %	Alfa Aesar
Bismut(III)-chlorid	$BiCl_3$	99,999 %	ABCR
Chlorwasserstoffsäure	HCl	37 Gew.- %	Seulberger
Chrom(III)-chlorid	$CrCl_3$	99 %	ABCR
1,4-Dithian	$C_4H_8S_2$	97 %	Sigma-Aldrich
Gallium(III)-chlorid	$GaCl_3$	99,999 %	Alfa Aesar
1-Butyl-3-methylimidazolium Chloride	$C_8H_{15}ClN_2$	99 %	Iolitec
1-Butyl-3-methylimidazolium tetrafluoroborat	$BC_8F_4H_{15}BN_2$	99 %	Iolitec
Diethylether	$C_4H_{10}O$	reinst	Seulberger
Dichlormethan	CH_2Cl_2	reinst	Seulberger
Kupfer	Cu	99,9 %	ABCR
Lithium- bis(trifluoromethansulfonyl)imid	$C_2F_6LiNO_4S_2$	97 %	Sigma-Aldrich
Molybdän(V)-chlorid	$MoCl_5$	99,6 %	Sigma-Aldrich
Niob(V)-chlorid	$NbCl_5$	99,99 %	ABCR
Niob(V)-oxid	Nb_2O_5	99,99 %	Sigma-Aldrich
Oxydi-(2,1- phenylen)bis(diphenylphosphan)	$C_{36}H_{28}OP_2$	< 98 %	Sigma-Aldrich
Rhenium(V)-chlorid	$ReCl_5$	99,9 %	Sigma-Aldrich

Fortsetzung von *Tabelle 1*.

Substanz	Summenformel	Reinheit	Bezugsquelle
Salpetersäure	HNO ₃	65 Gew.- %	VWR
Schwefel	S	99,98 %	Alfa Aesar
Selen	Se	99,9 %	Sigma-Aldrich
Silber	Ag	99 %	ABCR
Silber(I)-iodid	AgI	99,999 %	ABCR
Silber(I)-nitrat	AgNO ₃	99 %	Sigma-Aldrich
Silber(I)-tetrafluoroborat	AgBF ₄	99,99 %	Sigma-Aldrich
Silber(I)-trifluoroacetat	AgCF ₃ COO	99,99 %	Sigma-Aldrich
Tantal(V)-chlorid	TaCl ₅	99,95 %	ABCR
Tellur	Te	99,99 %	ABCR
Tellur(IV)-chlorid	TeCl ₄	99,9 %	ABCR
Tetrahydrofuran	C ₄ H ₈ O	reinst	Seulberger
Tributylmethylammoniumchlorid (75 %-ige Lösung)	C ₁₃ H ₃₀ ClN	-	Sigma-Aldrich

Kommerziell erhältliche Chemikalien wurden vor ihrer Nutzung auf deren Phasenreinheit mittels röntgenographische und FT-IR-spektroskopische Methoden überprüft. Anschließend wurden die Chemikalien an der Schutzgasanlage für 24 Stunden bei 100 °C getrocknet. Eine zusätzliche Aufreinigung der im Handel in hoher Reinheit käuflichen Chemikalien erfolgte nicht.

Verwendete Lösungsmittel wurden ihrer Nutzung über Natrium (Diethylether, Tetrahydrofuran) bzw. Calciumhydrid (Dichlormethan) getrocknet, unter Schutzgasatmosphäre destilliert und in sekurierten Schlenkkolben im Kühlschrank aufbewahrt.

2.3 Synthese und Aufreinigung der Ausgangsverbindungen

*Darstellung von [NMe(*n*-Bu)₃][N(Tf)₂]*

Die Darstellung der ionischen Flüssigkeit [NMe(*n*-Bu)₃][N(Tf)₂] erfolgte durch Salzmetathese gemäß Gleichung (2.0). Hierfür wurden 50 g (175 mmol) Li[N(Tf)₂] in 150 mL demineralisiertem Wasser gelöst und unter Rühren mit 57,8 g (184 mmol) einer 75 %-igen wässrigen *Tributylmethyammoniumchlorid-Lösung* versetzt.

Nach etwa 10 min hatten sich unter Rühren zwei Phasen gebildet. Nach der Zugabe von 150 mL demineralisiertem Wasser und 150 mL Dichlormethan erfolgte die Abtrennung der wässrigen Phase mit Hilfe eines Scheidetrichters.

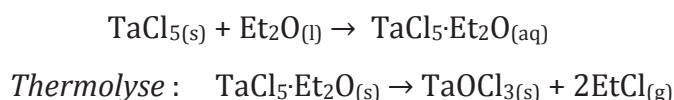
Die verbleibende organische Phase wurde mehrmals mit 100 mL demineralisiertem Wasser gewaschen, und das Waschwasser mit zuvor hergestellter Silbernitratlösung auf Anwesenheit von Chloridionen geprüft. Zuletzt wurde die hochviskose farblose Flüssigkeit für zwei Tage unter Hochvakuum bei 100 °C getrocknet.^[22]

Die Substanzidentifikation erfolgte durch Protonen-NMR: ¹H-NMR (300 MHz, Aceton-d₆, 25 °C): δ = 1,00 (*t*, 3 H, CH₂-CH₃); 1,46 (*sext*, 2 H, CH₂-CH₂-CH₃); 2,08 (*quint*, 2 H, CH₂-CH₂-CH₂); 3,28 (*s*, 3 H, R₃N-CH₃); 3,72 (*m*, 2 H, R₃N-CH₂-CH₂).



Darstellung von TaOCl₃

Tantal(V)-monooxytrichlorid TaOCl₃ wurde durch thermische Zersetzung des entsprechenden Tantalhalogenidetherats gewonnen:



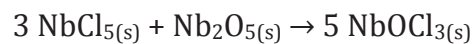
Dazu wurden in einem Schlenkkolben mit Glasrührfisch 150 mg (418 mmol) *Tantal(V)-chlorid* TaCl₅ vorlegt und im Anschluss 3 mL getrockneter Diethylether zugegeben. Der

Reaktionsansatz wurde danach bis zur Auflösung des Feststoffes gerührt. Anschließend wurde das Lösungsmittel unter vermindertem Druck abgezogen und der verbleibende feste Rückstand einen Tag im Vakuum bei 100 °C erhitzt.

Das nach der Zersetzung verbleibende Produkt wurde gemörstert und unter Argon aufbewahrt.^[23,24] Die Substanzidentifikation erfolgte durch Pulverdiffraktometrie und FT-IR-Spektroskopie.

Darstellung von NbOCl₃

Die Synthese von *Niob(V)-monooxytrichlorid NbOCl₃* gelang durch direkte Umsetzung von pulverförmigem *Niob(V)-chlorid NbCl₅* und *Niob(V)-oxid Nb₂O₅* in einem molaren Verhältnis von 3:1 gemäß folgender Reaktionsgleichung:



Hierfür wurden die Edukte in einem Handschuhkasten abgewogen und in einer etwa 20 cm langen, sekurierten Glasampulle innig vermengt. Die befüllte Ampulle wurde danach an der Schutzgasanlage unter Vakuum abgeschmolzen.

Anschließend wurde das Reaktionsgefäß in einen horizontal aufgestellten Zweizonenrohrföfen (HTM REETZ LOBA 1200) für eine Woche in einem Temperaturgefälle von 250 °C nach 200 °C belassen. Dabei kristallisierten auf der kälteren Seite der Ampulle eine große Menge rosettenförmiger farbloser Kristalle (*Abbildung 3*).

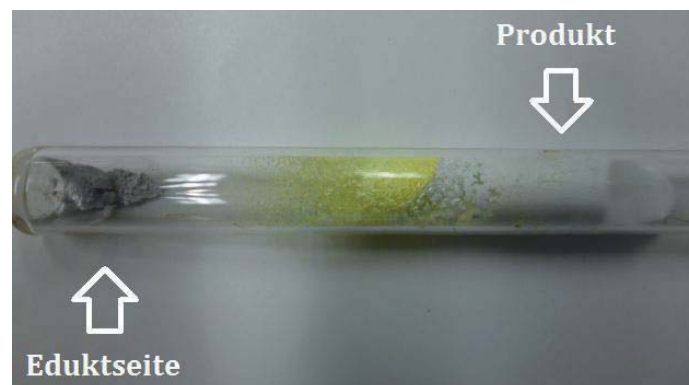


Abbildung 3. Reaktionsampulle mit weißem NbOCl₃.

In einem letzten Schritt wurde das erhaltene Produkt durch Vakuumsublimation aufgereinigt und anschließend unter Argon aufbewahrt.^[25] Die Phasenreinheit des gewonnenen Produkts wurde durch pulverdiffraktometrische Untersuchungen sichergestellt.

Darstellung von Ag_2C_2

Vorsicht! Ag_2C_2 ist im trockenen Zustand explosiv und zersetzt sich schlagartig bei mechanischer Belastung oder mäßigem Erwärmen.^[26] Für die Nutzung in chemischen Reaktionen nur in kleinen Mengen zu verwenden.

Die Synthese von *Silberacetylid* Ag_2C_2 erfolgte durch Einleiten eines leichten Acetylenstromes bei Raumtemperatur in eine wässrige Lösung von *Silber(I)-nitrat*. Hierfür wurden in 100 mL demineralisiertem Wasser 216 mg (1,27 mmol) $AgNO_3$ gelöst und anschließend mit weiterem Lösungsmittel auf 250 mL aufgefüllt. Der erhaltene Niederschlag wurde abfiltriert und mehrere Male mit demineralisiertem Wasser gewaschen (*Abbildung 4*). Die Lagerung des Metallcarbids erfolgte unter Ausschluß von Licht in einem wassergefüllten Schraubgefäß. Um die Zersetzung des Produktes zu verzögern wurde die Verbindung in einem Kühlschrank aufbewahrt.^[27]



Abbildung 4. Gelbliches Silberacetylid Ag_2C_2 (unter Wasser aufbewahrt).