

# **Synthese und Reaktivität von Selenidometallaten in Ionischen Flüssigkeiten**

## **Dissertation**

Zur Erlangung des akademischen Grades eines  
Doktor der Naturwissenschaften  
(Dr. rer. nat.)

dem

Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg

vorgelegt von

Isabell Nußbruch, M. Sc.

aus Halle/Saale

Erstgutachterin: Prof. Dr. Stefanie Dehnen

Zweitgutachter: Prof. Dr. Carsten von Hänisch

Einreichungstermin: 13.08.2019

Prüfungstermin: 23.09.2019

Marburg/Lahn 2019

Hochschulkennziffer 1180



Ich erkläre, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde.

Ich versichere, dass ich meine vorgelegte Dissertation

„Synthese und Reaktivität von Selenidometallaten in ionischen Flüssigkeiten“

selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt, alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet, sowie die Dissertation in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuchs oder zu anderen Prüfungszwecken eingereicht habe.

Marburg, 13.08.2019

Isabell Nußbruch

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Oktober 2015 bis August 2019 unter der Leitung von Frau Prof. Stefanie Dehnen am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg angefertigt.

Datum der Abgabe: 13. August 2019

Datum der mündlichen Prüfung: 23. September 2019

Erstgutachterin: Prof. Dr. Stefanie Dehnen

Zweitgutachter: Prof. Dr. Carsten von Hänisch



## Danksagung

Frau Prof. Stefanie Dehnen danke ich, dass ich die Möglichkeit hatte, mich diesem anspruchsvollen und vielseitigen Thema zu widmen, für viele Anregungen, Denkanstöße und auch für Aufbauarbeit, wenn es nicht so lief. Außerdem dafür, dass ich an so vielen Tagungen, Workshops und Kolloquien teilnehmen durfte, die mir viele Eindrücke, Erfahrungen, Kooperationen und damit auch Ergebnisse eingebracht haben

Herrn Prof. Carsten von Hänisch danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Für das Bereitstellen neuer, spannender ILs bedanke ich mich herzlich bei meinen Kooperationspartnern Jan Sprenger, Prof. Maik Finze, Prof. Sebastian Hasenstab-Riedel, Swantje Lerch und Prof. Michael Ruck.

Der Kristallographie-Abteilung gebührt Dank für die Möglichkeit, selbst zu messen und für Hilfe bei Problemen und Fragen.

Vielen Dank meinen Vertiefungspraktikanten und Bachelorstudenten Daniel Grigjanis, Leonard Neuhaus, Pascal Dehler, Tobias Wassermann und Hagen Nußhär für schöne Ergebnisse.

Danke an die gesamte Arbeitsgruppe für ein gutes Arbeitsklima, ergiebigen fachlichen Austausch aber auch gemeinsame Grillabende, Unternehmungen und Klassenfahrten. Ein besonderer Dank gilt hier Bertram Peters für  $\mu$ -RFA-Messungen von Kristallen jeder Größe, Carsten Donsbach für Hilfe bei kristallographischen Problemen, dem ganzen IL-Labor für spaßige Tage und musikalische Untermalung, Bastian Weinert, Niels Lichtenberger und Bettina Wagner für eine stets gemütliche Frühstücksrunde.

Für's Korrekturlesen danke ich Kirsten Reuter, Frederic Wagner, Bettina Wagner und Niels Lichtenberger.

Ein besonderer Dank gilt meinen Freunden, die mit gemeinsamem Stricken oder Musizieren, Klettern, Feldarbeit und Ausflügen jeglicher Art einen perfekten Ausgleich zum Laboralltag geschaffen haben.

Meiner Familie danke ich für Unterstützung durch Besuche, Care-Pakete oder einfach nur offene Ohren. Ohne euch wäre es nicht gegangen.

Nina, einmal Yoshi, immer Yoshi!

Christian, vielen Dank für unermüdliche Geduld, für's Rücken freihalten und immer für mich da sein.





# Inhaltsverzeichnis

Inhaltsverzeichnis	I
Abbildungsverzeichnis	IV
Tabellenverzeichnis	VI
Abkürzungsverzeichnis	VII
1. Einleitung	1
1.1 Chalkogenidometallate	1
1.1.1 Synthetischer Zugang zu Chalkogenidometallaten	1
1.1.2 II/VI-Halbleitermaterialien	2
1.1.3 Die Selenidocadmate $K_6[CdSe_4]$ (A) und $K_2[Cd_3Se_4]$ (B)	6
1.2 Ionische Flüssigkeiten	7
1.2.1 Chalkogenidotetrelate aus Ionothermalsynthesen	9
2. Motivation und Aufgabenstellung	13
3. Diskussion der Ergebnisse	17
Teil A: Reindarstellung der Selenidocadmate A und B	17
3A.1 Aufreinigen von Feststoffen mit den bekannten Selenidocadmaten A und B	17
3A.2 Nasschemische Synthese von A und B mit alternativer Quelle für Cadmium- oder Kaliumatome	20
3A.3 Extraktion von A und B unter solvothermalen Bedingungen	22
3A.3.1 Synthese und Kristallstruktur von $K_2[CdSe_2]$ (1)	23
3A.4 Solvothermale Synthese von A und B mit alternativer Quelle für Cadmium- oder Kaliumatome	25
Teil B: Ionothermalreaktionen der Selenidocadmate A und B	29
3B.1 Reaktionen der Selenidocadmate A und B mit den Selenidostannaten $[K(H_2O)_4][SnSe_4]$ (C) und $K_2[Sn_2Se_5]$ (D)	29
3B.1.1 Synthese des Salzes $(C_4C_1C_1Im)_4[Cd_2Sn_2Se_4]$ (i) und vorgeschlagene Struktur des Anions $[Cd_2Sn_2Se_4]^{4-}$ (ia) im Kristall	37
3B.1.2 Synthese und Kristallstruktur von $(C_4C_1C_1Im)_{10}[Cd_xSn_{20-x}Se_{35}]$ (2)	39
3B.2 Reaktionen der Selenidocadmate A und B sowie des Selenidostannats D mit Selenidowolframaten	41
3B.2.1 Synthese und Kristallstruktur von $K_4[WO_2Se_2][WSe_3]$ (3)	42
3B.2.2 Synthese und Kristallstruktur von $(C_4C_1C_1Im)_2[WSe_4]$ (4)	44
Teil C: Variation und Erweiterung der Synthese von Salzen des „Zeoball“-Anions $[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]^{24-}$	48
3C.1 Reaktionen in Gegenwart von Metalloceniumsalzen	49
3C.1.1 Darstellung von $(Cp_2FeC_1C_1Im)I$ (5)	53
3C.1.2 Darstellung von $(Cp_2FeC_1C_1Im)[BF_4]$ (5a)	55
3C.2 Reaktionen in Gegenwart von $MCl_4$ (M=Ti, Zr, Ge, Sn)	56
3C.2.1 Synthese und Kristallstruktur von $(C_2C_1Im)_6[Ge_8Se_{19}]$ (6)	57
3C.2.2 Synthese und Kristallstruktur von $(C_4C_1C_1Im)_2[TiCl_6]$ (7)	60
3C.3 Behandlung des „Zeoball“ Salzes $(C_4C_1C_1Im)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$ (F) mit $Br_2$ in Cyclohexan	63

3C.4 Untersuchung des Einflusses von (C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> Im)Br <sub>9</sub> auf die Synthese von „Zeoball“-Salzen	65
3C.4.1 Synthese und Kristallstruktur von (C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im) <sub>2</sub> [SnBr <sub>6</sub> ] (8)	66
3C.5 Untersuchung des Einflusses von bikationischen ILs auf die Synthese von „Zeoball“-Salzen	68
3C.5.1 Synthese und Kristallstruktur von (Kat) <sub>4</sub> [Sn <sub>7</sub> Se <sub>16</sub> ] (9)	70
3C.5.2 Synthese und Kristallstruktur von (C <sub>4</sub> ImC <sub>8</sub> ImC <sub>4</sub> ) <sub>14</sub> [Ge <sub>18</sub> Sn <sub>42</sub> Se <sub>134</sub> ] (10)	73
3C.6 Untersuchung des Einflusses von Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids (TAAILs) auf die Synthese von „Zeoball“-Salzen	77
3C.6.1 Synthese und Kristallstruktur von [Ph <sub>4-Br</sub> C <sub>4</sub> Im] <sub>24</sub> [Ge <sub>24</sub> Sn <sub>36</sub> Se <sub>132</sub> ](11)	81
3C.6.2 Synthese und Kristallstruktur von [Ph <sub>4-Me</sub> C <sub>4</sub> Im][DMMPH][Ge <sub>0,9</sub> Sn <sub>2,1</sub> Se <sub>7</sub> ] (12)	82
3C.6.3 Synthese und Kristallstruktur von [Ph <sub>4-Br</sub> C <sub>4</sub> Im][DMMPH][GeSn <sub>2</sub> Se <sub>7</sub> ] (13)	84
3C.6.4 Synthese und Kristallstruktur von K <sub>2</sub> [Sn <sub>3</sub> Se <sub>7</sub> ] (14)	86
4. Zusammenfassung und Ausblick	89
4.1 Summary and Outlook	94
5. Experimentalteil	99
5.1 Allgemeines	99
5.1.1 Charakterisierung	99
5.2 Generelles Vorgehen Solvothermalsynthesen	100
5.3 Generelles Vorgehen Ionothermalsynthesen	101
5.4 Darstellung der Ausgangsverbindungen	101
5.4.1 Darstellung von K <sub>6</sub> [CdSe <sub>4</sub> ] (A) <sup>[19]</sup>	101
5.4.2 Darstellung von K <sub>2</sub> [Cd <sub>3</sub> Se <sub>4</sub> ] (B) <sup>[19]</sup>	101
5.4.3 Darstellung von [K(H <sub>2</sub> O)] <sub>4</sub> [SnSe <sub>4</sub> ] (C) <sup>[53]</sup>	102
5.4.4 Darstellung von K <sub>2</sub> [Sn <sub>2</sub> Se <sub>5</sub> ] (D) <sup>[6]</sup>	102
5.4.5 Darstellung von [K <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ][Ge <sub>4</sub> Se <sub>10</sub> ] (E) <sup>[42]</sup>	102
5.4.6 Darstellung von (C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im) <sub>24</sub> [Ge <sub>24</sub> Sn <sub>36</sub> Se <sub>132</sub> ] (F) <sup>[30]</sup>	103
5.4.7 Darstellung von K <sub>2</sub> WSe <sub>4</sub> /WSe <sub>2</sub>	103
5.5 Darstellung neuer Verbindungen	103
5.5.1 Darstellung von (C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im) <sub>4</sub> [Cd <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> Se <sub>4</sub> ] (i)	103
5.5.2 Darstellung von (C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im) <sub>24</sub> [Ge <sub>24</sub> Sn <sub>36</sub> Se <sub>132</sub> ] (ii)	103
5.5.3 Darstellung von (C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Pyr) <sub>24</sub> [Ge <sub>24</sub> Sn <sub>36</sub> Se <sub>132</sub> ] (iii)	104
5.5.4 Darstellung von (C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Pyr)[Ge <sub>24</sub> Sn <sub>36</sub> Se <sub>132</sub> ] (iv)	104
5.5.5 Darstellung von K <sub>2</sub> [CdSe <sub>2</sub> ] (1)	104
5.5.6 Darstellung von (C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im) <sub>4</sub> [Cd <sub>x</sub> Sn <sub>20-x</sub> Se <sub>35</sub> ] (2)	104
5.5.7 Darstellung von K <sub>4</sub> [WSe <sub>3</sub> O][WSe <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ] (3)	105
5.5.8 Darstellung von (C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im) <sub>2</sub> [WSe <sub>4</sub> ] (4)	105
5.5.9 Darstellung von 1-(Ferrocenylmethyl)-2,3-dimethylimidazolium-iodid (5)	105
5.5.10 Darstellung von 1-(Ferrocenylmethyl)-2,3-dimethylimidazolium-tetrafluorborat/Iodid (5a)	106
5.5.11 Darstellung von (C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Im) <sub>6</sub> [Ge <sub>8</sub> Se <sub>19</sub> ] (6)	106
5.5.12 Darstellung von (C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im) <sub>2</sub> [TiCl <sub>6</sub> ] (7)	106
5.5.13 Darstellung von (C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im) <sub>2</sub> [SnBr <sub>6</sub> ] (8)	107
5.5.14 Darstellung von [Kat] <sub>4</sub> [Sn <sub>7</sub> Se <sub>16</sub> ] (9)	107

5.5.15 Darstellung von $(C_4ImC_8ImC_4)_{14}[Ge_{18}Sn_{42}Se_{134}]$ (10)	107
5.5.16 $[Ph_{4-Br}C_4Im]_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$ (11)	108
5.5.17 Darstellung von $[Ph_{4-Me}C_4Im][DMMPH][Sn_{2,1}Ge_{0,9}Se_7]$ (12)	108
5.5.18 Darstellung von $[Ph_{4-Br}C_4Im][DMMPH][GeSn_2Se_7]$ (13)	108
5.5.19 Darstellung von $K_4[Sn_6Se_{14}]$ (14)	108
6. Kristallographische Daten	109
6.1 Datenerfassung und Kristallstrukturanalyse	109
6.2 Kristallographische Daten	112
6.2.1 $K_2[CdSe_2]$ (1)	112
6.2.2 $(C_4C_1C_1Im)_4[Cd_xSn_{20-x}Se_{35}]$ (2)	114
6.2.3 $K_4[WO_2Se_2][WOSe_3]$ (3)	116
6.2.4 $(C_4C_1C_1Im)_2[WSe_4]$ (4)	118
6.2.5 $(Cp_2FeC_1C_1Im)I$ (5)	120
6.2.6 $(C_2C_1Im)_6[Ge_8Se_{19}]$ (6)	122
6.2.7 $(C_4C_1C_1Im)_2[TiCl_6]$ (7)	124
6.2.8 $(C_4C_1C_1Im)_2[SnBr_6]$ (8)	126
6.2.9 $[Kat]_4(Sn_7Se_{16})$ (9)	128
6.2.10 $(C_4ImC_8ImC_4)_{14}[Ge_{18}Sn_{42}Se_{134}]$ (10)	130
6.2.11 $[Ph_{4-Br}C_4Im]_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$ (11)	132
6.2.12 $[Ph_{4-Me}C_4Im][DMMPH][Ge_{0,9}Sn_{2,1}Se_7]$ (12)	134
6.2.13 $[Ph_{4-Br}C_4Im][DMMPH][GeSn_2Se_7]$ (13)	136
6.2.14 $K_2[Sn_3Se_7]$ (14)	138
7. Anhang	140
7.1 Verbindungsverzeichnis	140
7.1.1 Übersicht über in dieser Arbeit neu hergestellte Verbindungen	140
7.1.2 Übersicht über literaturbekannte Verbindungen	140
7.2 Lebenslauf	141
7.2 Liste der Publikationen	142
7.3 Liste der Präsentationen	142
8. Literaturverzeichnis	144

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Kristallstruktur von $K_6[HgS_4]$ . <sup>[12]</sup>	3
Abbildung 2: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $K_2[Hg_6S_7]$ . <sup>[13]</sup>	4
Abbildung 3: Ausschnitt aus der Anionenstruktur von $K_2[Hg_3E_4]$ (E = S, Se). <sup>[13]</sup>	5
Abbildung 4: Struktur des Anions $[Hg_4Te_8(Te_2)_4]^{8-}$ im Kristall. <sup>[17]</sup>	5
Abbildung 5: Kristallstruktur von <b>A</b> .	6
Abbildung 6: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von <b>B</b> .	7
Abbildung 7: Beispiele für IL-Kationen und IL-Anionen.	9
Abbildung 8: Schematische Darstellung des temperaturinduzierten Abbaus von $3D-[Sn_2Se_5]^{2-}$ .	10
Abbildung 9: Kristallstruktur des Anions $[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]^{24-}$ des „Zeoball“-Salzes.	11
Abbildung 10: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von <b>1</b> .	24
Abbildung 11: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von <b>1</b> .	25
Abbildung 12: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $(C_4C_1C_1Im)_4[Hg_2Sn_2Se_4]$	39
Abbildung 13: Molekülstruktur des Anions in <b>2</b> .	40
Abbildung 14: Anordnung der Anionen von <b>2</b> in der Elementarzelle.	41
Abbildung 15: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von <b>3</b> .	43
Abbildung 16: Packung der Anionen und Kationen von <b>3</b> in der Elementarzelle.	44
Abbildung 17: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von <b>4</b> .	45
Abbildung 18: Packung der Anionen und Kationen von <b>4</b> in der Elementarzelle.	46
Abbildung 19: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von <b>5</b> .	54
Abbildung 20: Packung der Anionen und Kationen von <b>5</b> in der Elementarzelle.	54
Abbildung 21: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von <b>5a</b> .	55
Abbildung 22: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von <b>6</b> .	58
Abbildung 23: Packung der Anionen und Kationen von <b>6</b> in der Elementarzelle.	59
Abbildung 24: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von <b>7</b> .	61
Abbildung 25: Packung der Anionen und Kationen von <b>7</b> in der Elementarzelle.	62
Abbildung 26: Absorptionsspektren einer Lösung von $Br_2$ in Cyclohexan.	64
Abbildung 27: Absorptionsspektrum von Ethanol bei Freisetzung von $Br^-$ .	64
Abbildung 28: Auftragung der prozentualen Massenanteile in Abhängigkeit der Temperatur.	65
Abbildung 29: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von <b>8</b> .	67
Abbildung 30: Packung der Anionen und Kationen von <b>8</b> in der Elementarzelle.	67
Abbildung 31: Schematische Darstellung von BiCat-IL1	68
Abbildung 32: Schematische Darstellung von BiCat-IL3.	69
Abbildung 33: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von <b>9</b> .	72
Abbildung 34: Ausschnitt aus dem Anionennetzwerk von <b>9</b> .	73
Abbildung 35: Vereinfachte Darstellung der Untereinheiten des Anions in <b>10</b> .	74
Abbildung 36: Anionenstruktur von <b>10</b> .	75
Abbildung 37: Packung der Anionen in <b>10</b> in der Elementarzelle.	76
Abbildung 38: Schematische Darstellung eines TAAIL-Moleküls.	77
Abbildung 39: Packung der Anionen von <b>11</b> in der Elementarzelle.	81

Abbildung 40: Packung der Anionen in <b>11</b> in der Elementarzelle.	82
Abbildung 41: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von <b>12</b> .	83
Abbildung 42: Packung der Anionen und Kationen von <b>12</b> in der Elementarzelle.	84
Abbildung 43: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von <b>13</b> .	85
Abbildung 44: Packung der Anionen und Fragmente der Kationen von <b>13</b> .	86
Abbildung 45: Blick auf die Anionenschicht von <b>14</b> .	87
Abbildung 46: Übersicht über die in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen.	89
Figure 47: Overview of the compounds synthesized in the scope of this work.	94

## Tabellenverzeichnis

Tabelle 1: Für die nasschemische Extraktion von $K_6CdSe_4$ und $K_2Cd_3Se_4$ verwendete Lösungsmittel und Aussehen der Ansätze nach Beenden der Reaktionen.....	18
Tabelle 2: Für die solvothermale Extraktion von $K_6CdSe_4$ und $K_2Cd_3Se_4$ verwendete Lösungsmittel und Aussehen der kristallinen Produkte nach Beenden der Reaktionen. Grün unterlegte Felder zeigen die Bildung neuer Verbindungen an.....	22
Tabelle 3: Edukte und Lösungsmittel für die solvothermale Synthese von <b>A</b> und <b>B</b> , sowie das Aussehen der kristallinen Produkte.....	26
Tabelle 4: Einwaagen der Eduktgemische M1-M10, verwendete Auxiliare und Reaktionstemperaturen sowie das Aussehen der kristallinen Produkte. Grün unterlegte Felder zeigen die Bildung neuer Verbindungen an.....	30
Tabelle 5: Einwaagen der Edukte, verwendete Auxiliare und ILs sowie das Aussehen der kristallinen Produkte.....	32
Tabelle 6: Einwaagen der Edukte, verwendete Auxiliare und ILs sowie das Aussehen der kristallinen Produkte. Grün unterlegte Felder zeigen die Bildung neuer Verbindungen an.....	33
Tabelle 7: Reaktionen von M2 in Mischreihen mit verschiedener ILs, verwendete Auxiliare, sowie das Aussehen der kristallinen Produkte.....	35
Tabelle 8: Menge zugesetzter Metalloceniumsalze in Reaktionen gemäß Schema 22 und Aussehen der kristallinen Produkte. Grün unterlegte Felder zeigen die Bildung neuer Verbindungen an.....	50
Tabelle 9: In den Reaktionsansätzen 1-28 verwendete Edukte und ILs, sowie das Aussehen der kristallinen Produkte. Grün unterlegte Felder zeigen die Bildung neuer Verbindungen an.....	56
Tabelle 10: Reaktionen unter Zugabe verschiedener Mengen von BiCat-IL3 und Aussehen der kristallinen Produkte.....	69
Tabelle 11: Reaktionen unter Zugabe verschiedener Mengen von BiCat-IL3 und Aussehen der kristallinen Produkte. Grün unterlegte Felder zeigen die Bildung neuer Verbindungen an.....	69
Tabelle 12: Reaktionen in BiCat-IL 3 und BiCat-IL4 und Aussehen der kristallinen Produkte. Grün unterlegte Felder zeigen die Bildung neuer Verbindungen an.....	70
Tabelle 13: Verwendete ILs, Auxiliare und Aussehen der kristallinen Produkte. Grün unterlegte Felder zeigen die Bildung neuer Verbindungen an.....	78

# Abkürzungsverzeichnis

18-Krone-6	1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan
1D	eindimensional
2D	zweidimensional
3D	dreidimensional
BiCat-IL	Ionische Flüssigkeit, die ein Bikation besitzt
(C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Im) <sup>+</sup>	1-Ethyl-3-Methylimidazoliumkation
(C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im) <sup>+</sup>	1-Butyl-3-Methylimidazoliumkation
(C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im) <sup>+</sup>	1-Butyl-2,3-Dimethylimidazoliumkation
(C <sub>6</sub> C <sub>1</sub> Im) <sup>+</sup>	1-Hexyl-3-Methylimidazoliumkation
(C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Pyr) <sup>+</sup>	1-Butyl-3-Methylpyrrolidiniumkation
DMMP	2,6-Dimethylmorpholin
<i>en</i>	1,2-Diaminoethan
IL	Ionische Flüssigkeit (engl. <i>ionic liquid</i> )
Im	Imidazolium
IR	Infrarot-Spektroskopie
LM	Lösungsmittel
μ-RFA	Mikroröntgenfluoreszenzanalyse
Pyr	Pyrrrolidinium
Ph	Phenylrest
RPD	Röntgenpulverdiffraktometrie
SBU	<i>secondary building unit</i>
TAAIL	<i>Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquid</i>
THF	Tetrahydrofuran
<i>tren</i>	Tris(2-Aminoethyl)amin
ZBT	„Zeoball“-Tetrelat
ZBT-Br <sub>2</sub>	„Zeoball“-Tetrelat, das in einer Lösung aus Br <sub>2</sub> in Cyclohexan behandelt wurde.





# 1. Einleitung

## 1.1 Chalkogenidometallate

Als Chalkogenidometallate werden Verbindungen bezeichnet, deren Anionenstrukturen als Komplexe positiv geladener Metallkationen aufgefasst werden können, welche negativ geladenen Anionen aus der Gruppe der Chalkogene als Liganden tragen. Chalkogenidometallate zeichnen sich im Allgemeinen durch eine große Strukturvielfalt aus und finden im Fall der (Poly-)Oxometallate Anwendung, zum Beispiel im Bereich von katalytischen Prozessen, als Trägermaterialien oder als Sorptionsmittel.<sup>[1]</sup> Die Verbindungen der höheren Homologen können höhere Anionenladungen erreichen und damit neue Struktur motive ausbilden. Dies liegt in der höheren Polarisierbarkeit der S-, Se- oder Te- Atome und der damit einhergehenden Flexibilität der Bindung und damit besseren Ladungsverteilung begründet. Somit zeigen Chalkogenidometallat-Verbindungen der höheren homologen im Gegensatz zu den (Poyl-)Oxometallaten optoelektronische und elektrochemische Eigenschaften. Durch Variation der Struktur motive und Elementkombinationen lassen sich Halbleitereigenschaften anwendungsbedingt fein einstellen, sodass Verbindungen mit porösen Strukturen für die Anwendung als Photokatalysatoren, Ionenleiter in Elektrodenmaterialien oder auch als Ionentauscher gut geeignet sind.<sup>[2-4]</sup>

### 1.1.1 Synthetischer Zugang zu Chalkogenidometallaten

Die Darstellung von Chalkogenidometallaten kann auf unterschiedlichen Wegen erfolgen. Dabei wird differenziert zwischen Festkörperreaktionen und nasschemischer Synthese, also einem Syntheszugang unter Zuhilfenahme eines Lösungsmittels. In der klassischen Festkörperreaktion werden die Elemente oder binären Ausgangsprodukte in Kieselgalsampullen bei hohen Temperaturen miteinander zur Reaktion gebracht. Diese liegen bei 600 °C und höher, um eine adäquate Diffusion der Edukte zu gewährleisten.<sup>[5]</sup> Über diesen synthetischen Zugang lassen sich vornehmlich Chalkogenidometallat-Verbindungen mit ausgedehnten dreidimensionalen Anionennetzwerken, wie zum Beispiel  $K_2[Sn_2Se_5]$ , herstellen.<sup>[6]</sup> Eine etwas bessere Reaktionskontrolle lässt sich durch die Verwendung von Alkalimetallpolychalkogenid-Schmelzen als

Reaktionsmedien erreichen (*molten-flux* Methode).<sup>[5]</sup> Hier reichen Reaktionstemperaturen von 200 – 450 °C und es können Polychalkogenid-Ketten stabilisiert und Chalkogenidometallate mit ungewöhnlichen Anionenstrukturen erhalten werden.<sup>[7]</sup> So gelang beispielsweise über diese Methode der Arbeitsgruppe um KANATZIDIS die Darstellung einer neuen Gruppe von Alkalimetallsulfidostannat-Verbindungen  $A_2[Sn_4S_9]$  (A = K, Rb, Cs), die ein bis dahin unbekanntes, schichtartiges  $[Sn_4S_9]^{2-}$ -Anion enthielten.<sup>[8]</sup> Moderatere Reaktionsbedingungen herrschen bei der Solvothermalsynthese, bei der die Edukte in einem Stahlautoklaven zusammen mit einem Lösungsmittel (z. B. Amin, Wasser, Alkohol) bei 100 – 200 °C zur Reaktion gebracht werden. Zum einen ist so eine bessere Diffusionskontrolle möglich, zum anderen werden im Reaktionsgefäß hohe Drücke erreicht, sodass ein überkritischer Zustand erreicht werden kann, der dazu führt, dass auch Substanzen in Lösung gehen, die unter Normalbedingungen nur schwer löslich sind. Über Solvothermalsynthese können Chalkogenidometallate mit einem breiten Spektrum an Anionenstrukturen verschiedener Dimensionalitäten erhalten werden, so zum Beispiel  $\{[Mn(tren)]_2[Sn_2Se_6]\}^{5, 9}$  Die mildeste Synthesemethode für Chalkogenidometallate ist die Synthese in Lösung. Dabei werden binäre Chalkogenidometallat-Präkursor-Moleküle mit Übergangsmetallsalzen bei niedrigen Temperaturen in Lösung umgesetzt. Die resultierenden Verbindungen enthalten zumeist ternäre Anionen, in denen Übergangsmetallzentren von  $[SnE_4]$ -Einheiten (E = S, Se) koordiniert werden wie zum Beispiel in den ersten ternären T3-Clusteranionen  $[M_5Sn(\mu_3-S)_4(SnS_4)_4]^{10-}$  (M = Zn, Co).<sup>[10]</sup>

### 1.1.2 II/VI-Halbleitermaterialien

Wie unter 1.1 bereits erwähnt, lassen sich die Halbleitereigenschaften der Chalkogenidometallate einstellen. Dies gelingt über die Veränderung der Größe und Dimensionalität intrinsischer Strukturen der Ausgangsverbindungen. So werden im einfachsten Fall die bestehenden dreidimensionalen Strukturen von Metallchalkogeniden durch den Einbau von Alkalimetallchalkogeniden zu geringer dimensionalen Chalkogenidometallat-Anionen abgebaut.<sup>[11]</sup> Die aus diesen Reaktionen erhaltenen Verbindungen zeigen neue halbleitende, photoleitende oder lumineszierende Eigenschaften. Über die erste Verbindung dieser Art,

$A[\text{Hg}_y\text{E}_z]$  ( $A = \text{K}, \text{Rb}$ ;  $E = \text{S}, \text{Se}$ ) berichteten 1978 HOPPE und SOMMER. Mit dem Bestreben, die dem Oxomerkurat analoge Verbindung  $\text{K}_2[\text{HgS}_2]$  herzustellen, setzten sie  $\text{K}_2\text{S}$  mit  $\text{HgS}$  miteinander um und erhielten daraus  $\text{K}_6[\text{HgS}_4]$ . Damit war es ihnen zum ersten Mal gelungen, ein Chalkogenidomerkurat herzustellen, in dem das Hg-Atom nicht linear, sondern tetraedrisch von Chalkogenatomen umgeben war. Mit  $A = \text{Rb}$  und  $E = \text{Se}$  konnten außerdem isostrukturelle Verbindungen erhalten werden. In Abbildung 1 ist die Kristallstruktur von  $\text{K}_6[\text{HgS}_4]$  zu sehen.<sup>[12]</sup>

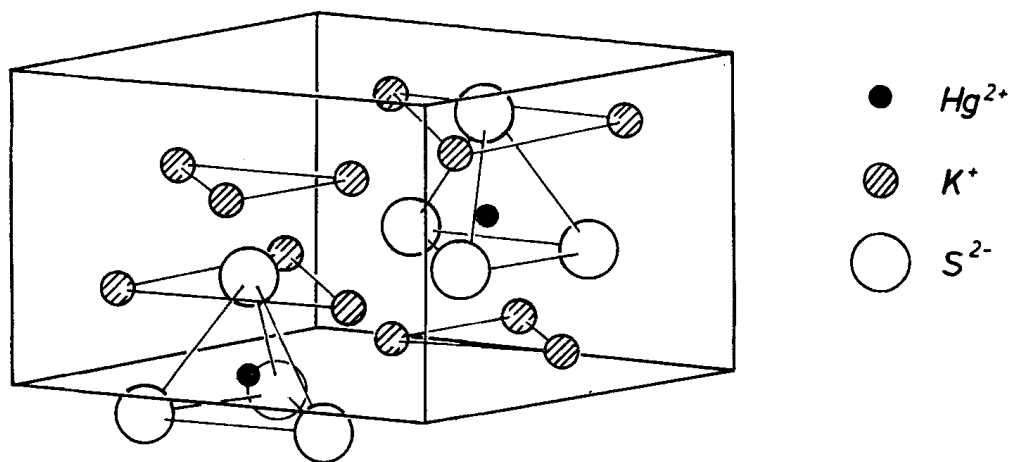


Abbildung 1: Kristallstruktur von  $\text{K}_6[\text{HgS}_4]$ .<sup>[12]</sup>

Über Chalkogenidomerkurat-Anionen von höherer Dimensionalität berichtete 1990 die Gruppe um KANATZIDIS. Ihr war es gelungen, aus einer *molten-flux* Synthese  $\text{K}_2[\text{Hg}_6\text{S}_7]$  zu kristallisieren. Die Anionenstruktur zeigt eine dreidimensionale Vernetzung der Hg- und S-Atome und erinnert an die dreidimensionalen Netzwerkstrukturen der Zeolithe. Das Anionennetzwerk ist aus zwei unterschiedlich großen Tunneln aufgebaut, die parallel nebeneinander liegen. Der kleinere Tunnel ist aus tetraedrisch von S-Atomen umgebenen Hg-Atomen aufgebaut, während der größere Tunnel aus linear und tetraedrisch von S-Atomen umgebenen Hg-Atomen gebildet wird, die über zweifach und dreifach verbrückte S-Atome verbunden sind. In den größeren Tunneln befinden sich die  $\text{K}^+$ -Kationen, die mit den freien Elektronenpaaren der Chalkogenid-Anionen interagieren. Abbildung 2 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $\text{K}_2[\text{Hg}_6\text{S}_7]$ .<sup>[13]</sup>

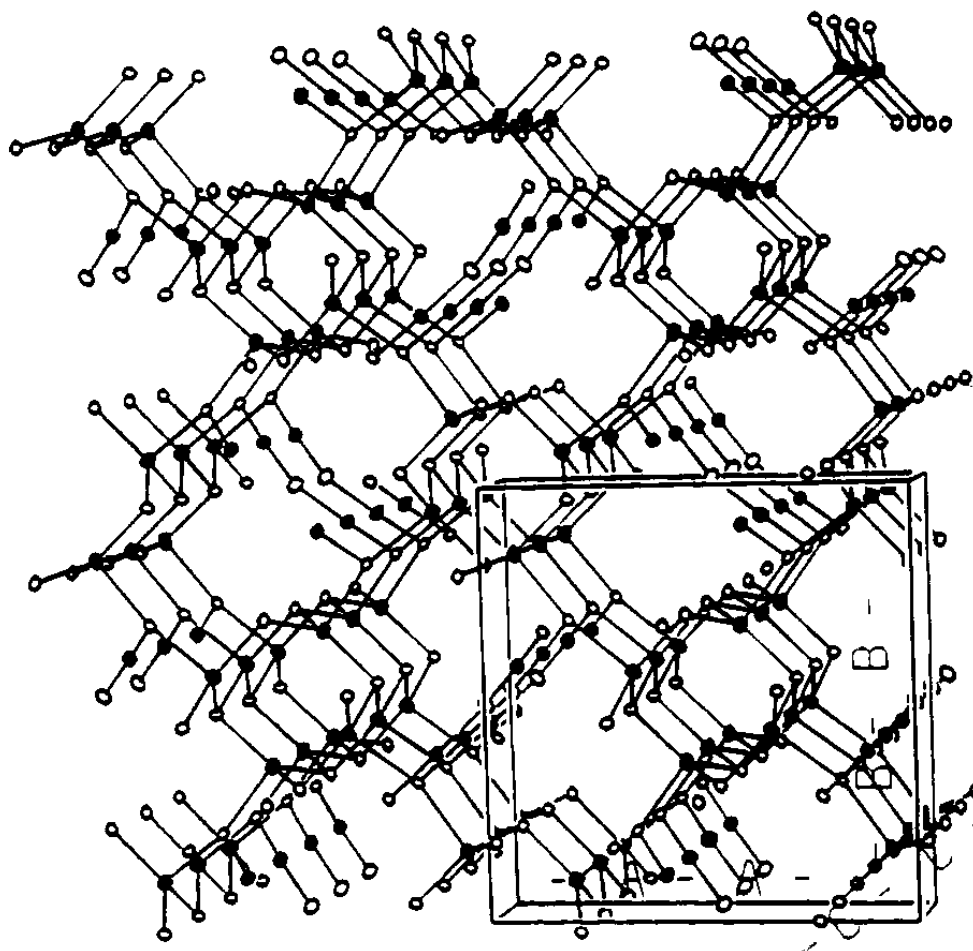


Abbildung 2: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $K_2[Hg_6S_7]$ .<sup>[13]</sup>

Auch niederdimensionale Chalkogenidomerkurat-Verbindungen konnten über die *molten-flux* Methode hergestellt werden. So gelang die Darstellung von  $K_2[Hg_3E_4]$  mit  $E = S, Se$ . Beide Verbindungen sind isostrukturell und haben als Anion eindimensional ausgedehnte  $[Hg_3E_4]$ -Stränge, die aus verzerrten  $[HgE_4]$ -Tetraedern aufgebaut sind, welche über jeweils zwei  $Hg^{2+}$ -Ionen verbunden sind. In Abbildung 3 sind die Anionenstränge von  $K_2[Hg_3S_4]$  zu sehen.<sup>[13]</sup>

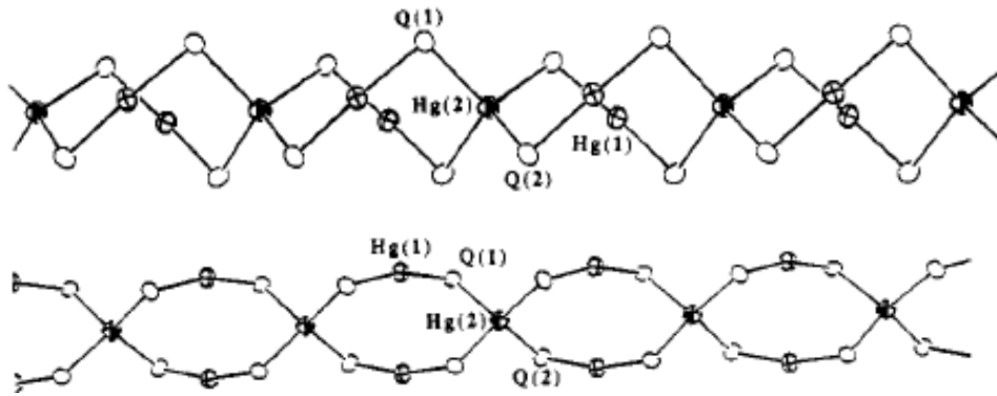


Abbildung 3: Ausschnitt aus der Anionenstruktur von  $K_2[Hg_3E_4]$  ( $E = S, Se$ ).<sup>[13]</sup>

Aus solvothermaler Synthese konnte in der Arbeitsgruppe DEHNEN 2015  $K_2[Hg_2Se_3]$  hergestellt werden. Das Anion dieser Verbindung ist ein dreidimensional ausgedehntes Netzwerk, welches wie auch  $K_2[Hg_6S_7]$  verschiedene Arten von Tunneln ausbildet, in denen die  $K^+$ -Kationen lokalisiert sind.<sup>[14]</sup>

Über Ionothermalsynthese, die in Kapitel 1.2 näher erläutert wird, ist es außerdem gelungen, die Produktpalette der Chalkogenidomerkurate um einige Verbindungen und Struktur motive mehr zu erweitern.<sup>[15, 16]</sup> So wurde zum Beispiel aus Reaktionen in ionischen Flüssigkeiten mit langen Alkylketten eine Verbindung erhalten, deren Anion  $[Hg_4Te_8(Te_2)_4]^{8-}$  das Strukturmotiv eines Porphyrinoids aufweist. In Abbildung 4 ist das Anion gezeigt.<sup>[17]</sup>

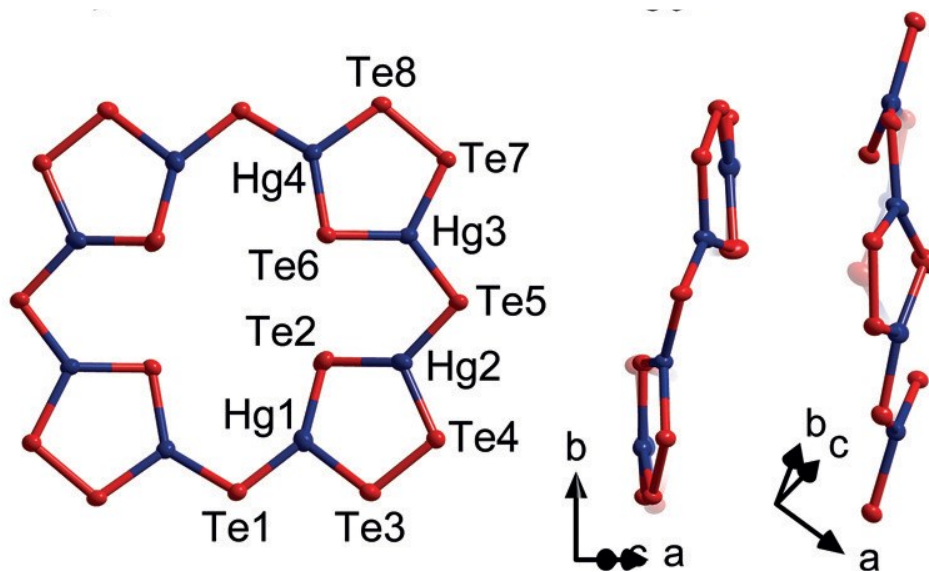


Abbildung 4: Struktur des Anions  $[Hg_4Te_8(Te_2)_4]^{8-}$  im Kristall.<sup>[17]</sup>

### 1.1.3 Die Selenidocadmate $K_6[CdSe_4]$ (A) und $K_2[Cd_3Se_4]$ (B)

Ausgehend von der großen Strukturvielfalt von Chalkogenidomerkurat-Verbindungen, die in Kapitel 1.1.2 erläutert wurden, konnten im Rahmen der vorangegangenen Masterarbeit 2015 zwei neuartige Selenidocadmat-Verbindungen hergestellt werden. Es wurde die Synthese über hohe Temperaturen mit dem Sauerstoffbrenner gewählt und die entstandenen Feststoffe anschließend solvothermal extrahiert. So konnte aus der Festphase mit der nominellen Zusammensetzung  $K_6CdSe_4$  nach Extraktion die Verbindung  $K_6[CdSe_4]$  (A) kristallin erhalten und vollständig charakterisiert werden. Die Anionen sind, wie in Abbildung 5 zu sehen ist, isolierte, leicht verzerrte  $[CdSe_4]$ -Tetraeder, die durch die Kaliumkationen voneinander werden. Wie erwartet ist die Verbindung isostrukturell zu der entsprechenden Quecksilberverbindung  $K_6[HgE_4]$  (E = S, Se), die 1978 von HOPPE und SOMMER veröffentlicht wurde.<sup>[12]</sup>

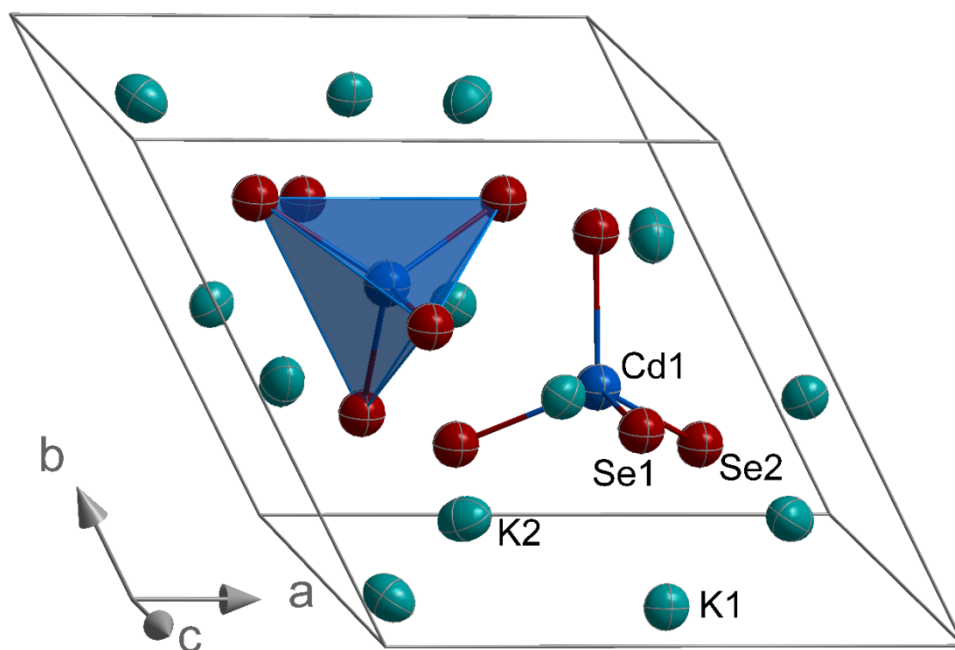


Abbildung 5: Kristallstruktur von A. Das blaue Tetraeder dient der Veranschaulichung der geometrischen Anordnung der Se-Atome um die Cd-Atome.

Außerdem konnten aus der Extraktion einer Festphase mit der nominellen Zusammensetzung  $K_2Cd_3Se_4$  Kristalle der ternären Phase  $K_2[Cd_3Se_4]$  (B) erhalten werden, die in ihrer Zusammensetzung vorher schon bekannt, aber noch nicht vollständig kristallographisch untersucht war.<sup>[18]</sup> Zentrale Baueinheit des Anions sind hier  $[Cd_3Se_4]$ -Defektheterokubaneinheiten, die miteinander zu Schichten

verknüpft sind. Die zum Ladungsausgleich benötigten Kaliumkationen sind zwischen den Schichten lokalisiert. In Abbildung 6 ist die Elementarzelle von **B** mit Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse gezeigt.

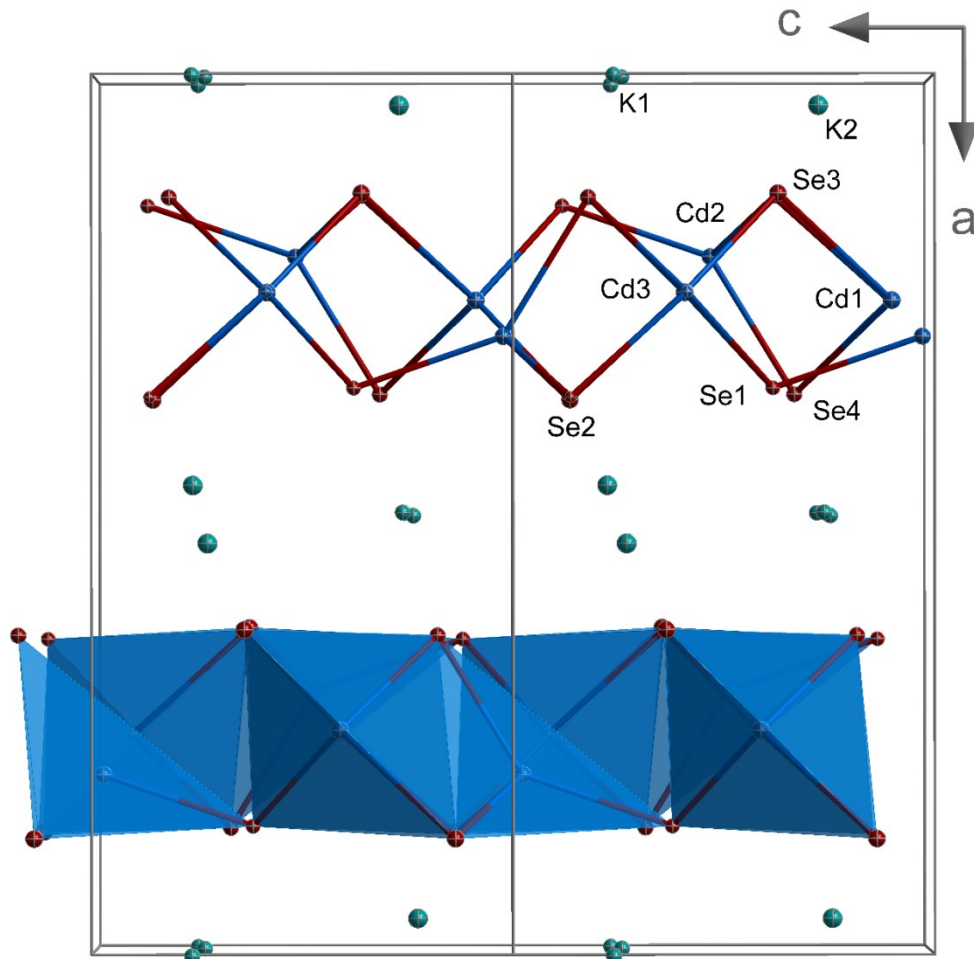


Abbildung 6: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **B**. Die blauen Polyeder dienen der Veranschaulichung der geometrischen Umgebung und Verknüpfung der Cd- und Se-Atome.

Beide Verbindungen wurden über UV/Vis-Spektroskopie untersucht und zeigen Bandlücken von 3,1 und 2,5 eV, sowie Absorptionsmaxima bei ungefähr 250 nm, was in Übereinstimmung mit der gelben Färbung der Kristalle ist.<sup>[19]</sup>

## 1.2 Ionische Flüssigkeiten

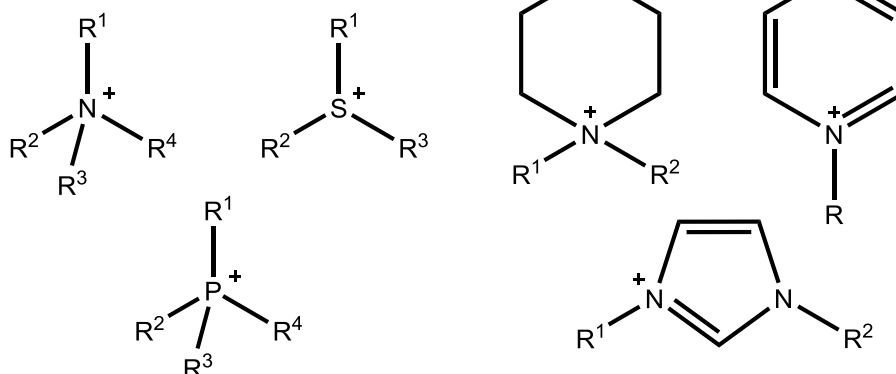
In der ionothermalen Synthese werden ionische Flüssigkeiten (engl. ionic liquids, ILs) als Reaktionsmedien verwendet. ILs sind häufig Salze, die ein organisches Kation und ein anorganisches Anion besitzen. Im weitesten Sinne können alle

## EINLEITUNG

Substanzen als ionische Flüssigkeiten bezeichnet werden, die vorwiegend aus ionischen Komponenten bestehen, die nach dem Erhitzen noch intakt sind.<sup>[20]</sup> Nach moderner Definition sind allerdings nur solche Salzverbindungen als ionische Flüssigkeiten zu bezeichnen, deren Schmelzpunkt unter 100 °C liegt.<sup>[21, 22]</sup> Die erste Verbindung dieser Art ist bereits seit 1914 bekannt. Walden berichtete über die Darstellung des Salzes  $[\text{EtH}_3\text{N}]^+[\text{NO}_3]^-$ , das einen Schmelzpunkt von 12 °C besitzt.<sup>[21]</sup> Als Reaktionsmedien erlangten ionische Flüssigkeiten allerdings erst ab den 1980er Jahren durch die Arbeiten von SEDDON und HUSSEY höhere Popularität.<sup>[22-25]</sup> Für die Synthese sind ILs durch ihre besonderen Eigenschaften attraktiv, welche aufgrund der riesigen Vielfalt an Anionen und Kationen an jedes Reaktionssystem angepasst werden können. Oft basieren die Kationen auf Imidazolium-Bausteinen, die an den Stickstoffatomen Substituenten tragen, aber auch IL-Kationen ausgehend von anderen Ammonium- oder Sulfonium-Salzen sind möglich. Als Anionen können Halogenide zum Einsatz kommen, oft werden aber auch sterisch anspruchsvollere, schwach koordinierende Anionen gewählt. Als Schreibweise für ILs wurde eine allgemein verständliche Form  $(\text{C}_n(\text{C}_m)\text{C}_o\text{Im})[\text{A}]$  eingeführt, in der in der runden Klammer das Kation (hier imidazoliumbasiert) und in der eckigen Klammer das Anion repräsentiert wird.  $\text{C}_n$ , steht dabei für den Alkylrest an der Position 1 im Imidazoliumring,  $\text{C}_m$  ist ein optionaler Substituent an der 2. Position und  $\text{C}_o$  steht für den Alkylrest an der 3. Position im Imidazoliumring ( $n = 1-12$ );  $m, o = 0, 1$ ). In Abbildung 7 sind Beispiele für IL-Anionen und IL-Kationen gezeigt.



Beispiele für IL-Kationen



Beispiele für IL-Anionen

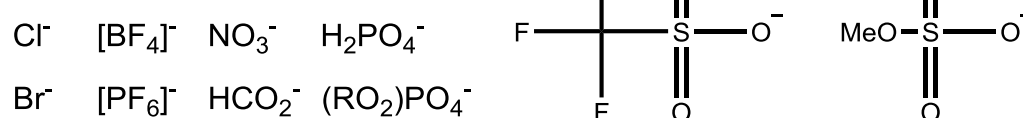


Abbildung 7: Beispiele für IL-Kationen und IL-Anionen.

Durch ihre hohe Polarität besitzen sie exzellente Solvenseigenschaften, ihr niedriger Schmelzpunkt erlaubt Synthesen bei moderaten Temperaturen ihre thermische Stabilität sowie der vernachlässigbar kleine Dampfdruck erlauben es aber dennoch, Reaktionen in einem großen Temperaturbereich durchzuführen.<sup>[22]</sup> Weiterhin agieren ILs nicht nur als Lösungsmittel, sondern können auch strukturdirigierende Effekte haben, sowie aktiv an der Reaktion beteiligt sein. So dienen die Kationen beispielsweise oft dem Ladungsausgleich im resultierenden Produkt.<sup>[26-28]</sup> Durch die Zugabe von Auxiliaren zum Reaktionsgemisch, wie zum Beispiel Aminen oder Alkoholen, lässt sich die Produktbildung ebenfalls maßgeblich beeinflussen.<sup>[29]</sup>

### 1.2.1 Chalkogenidotetrelate aus Ionothermalsynthesen

Bei der Synthese von Selenidotetrelaten über ionothermale Reaktionsführung wurden in der Vergangenheit in Arbeitsgruppe DEHNEN zwei generelle Ansätze verfolgt. Im sogenannten „Top-Down“ Ansatz wurde  $K_2[Sn_2Se_5]$  als Ausgangssubstanz verwendet und in ionischer Flüssigkeit erhitzt. Das dreidimensional ausgedehnte Anionennetzwerk konnte dabei über Temperaturerhöhung und/oder Zugabe von Amin über eine 2D Anionen-Schichtstruktur hin zu eindimensionalen Anionensträngen abgebaut werden. Über

## EINLEITUNG

die Zugabe von 1,2-Diaminoethan (*en*) konnte man von der eindimensionalen Anionenstruktur zurück zur Anionenschichtstruktur gelangen, während eine weitere Temperaturerhöhung an dieser Stelle zur Bildung einer neuen Verbindung mit ausgedehntem dreidimensionalen Anionennetzwerk  $(C_4C_1C_1Im)_4[Sn_9Se_{20}]$  führte.<sup>[29]</sup> In Abbildung 8 ist der schrittweise Abbau des 3D-Anionennetzwerkes von  $K_2[Sn_2Se_5]$  gezeigt.

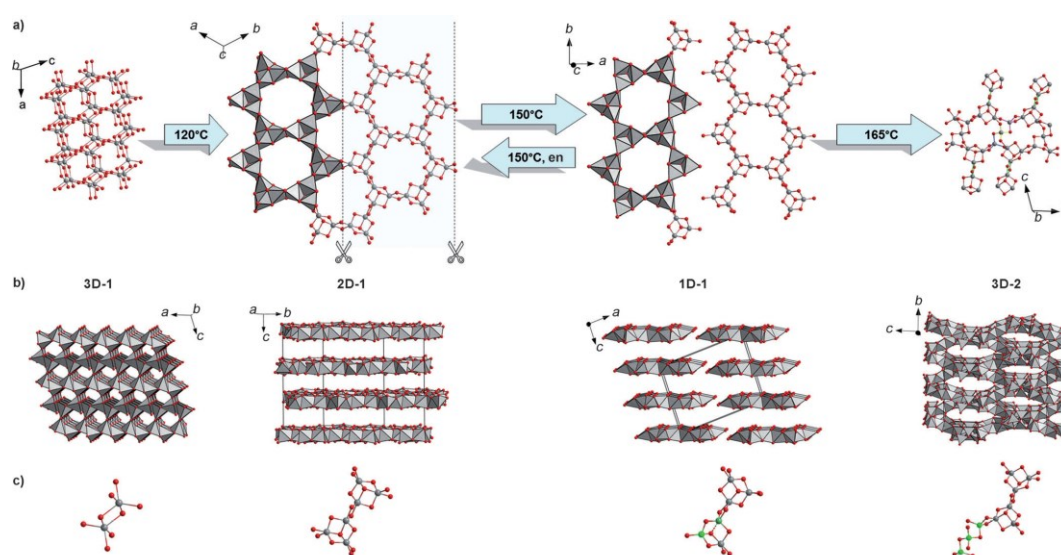


Abbildung 8: Schematische Darstellung des temperaturinduzierten Abbaus von  $3D-[Sn_2Se_5]^{2-}$  (**3D-1**) über  $2D-[Sn_3Se_7]^{2-}$  (**2D-1**) zu  $1D-[Sn_3Se_7]^{2-}$  (**1D-1**) zurück zu  $3D-[Sn_9Se_{20}]^{4-}$  (**3D-2**).<sup>[29]</sup>

Zur Verbindung  $(C_4C_1C_1Im)_4[Sn_9Se_{20}]$  gelangte man ebenfalls über den sogenannten „Bottom-Up“ Ansatz, bei dem von kleinen, meist binären Präkursor-Molekülen ausgegangen wurde.<sup>[27, 28]</sup> Wurde  $[K_4(H_2O)_4][SnSe_4]$  in  $(C_4C_1Im)[BF_4]$  bei  $130\text{--}180^\circ C$  erhitzt, so wurden nach dem Abkühlen Kristalle von  $(C_4C_1Im)_4[Sn_9Se_{20}]$  erhalten.<sup>[27]</sup> Das Anion zeigte die gleiche ausgedehnte Netzwerkstruktur wie  $(C_4C_1C_1Im)_4[Sn_9Se_{20}]$ , welches im „Bottom-Up“ Ansatz aus der Reaktion von  $[K_4(H_2O)_3][Ge_4Se_{10}]$  mit  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$  in  $(C_4C_1C_1Im)[BF_4]$  erhalten wurde. Durch die Variation des Eduktverhältnisses sowie die Variation der Menge und Art des verwendetenamins war es außerdem möglich, nicht nur Verbindungen mit ausgedehnten anionischen Netzwerkstrukturen zu erhalten, sondern die Produktpalette auf anionische Strukturen, mit sowohl binärer, als auch ternärer Zusammensetzung auszuweiten, die in ihrer Dimensionalität von molekular („0D“) in  $(C_4C_1C_1Im)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$  über strangartig (1D) in  $(C_4C_1C_1Im)_2[Ge_4SnSe_{10}]$  bis schichtartig (2D) in  $(C_4C_1C_1Im)_2[Ge_{0,83}Sn_{3,17}Se_{9,06}]$  reichen.<sup>[28]</sup> Besonderes Augenmerk soll hier auf die Verbindung  $(C_4C_1C_1Im)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$  gelegt

werden, die das sphärische „Zeoball“-Anion enthält, das größte bekannte Polyanion, welches ausschließlich aus Hauptgruppenelementen aufgebaut ist.<sup>[30]</sup> Abbildung 9 zeigt die Struktur des „Zeoball“-Anions im Kristall. Der Name des Anions wurde aus der an Zeolithe erinnernden Zusammensetzung des Anions in  $A[M_xE_y^{14}E_z^{16}]$  (A = Kation, M = Metallion,  $E^{14}$  = Gruppe-14 Element,  $E^{16}$  = Gruppe 16-Element), sowie seiner sphärischen Form, gebildet.

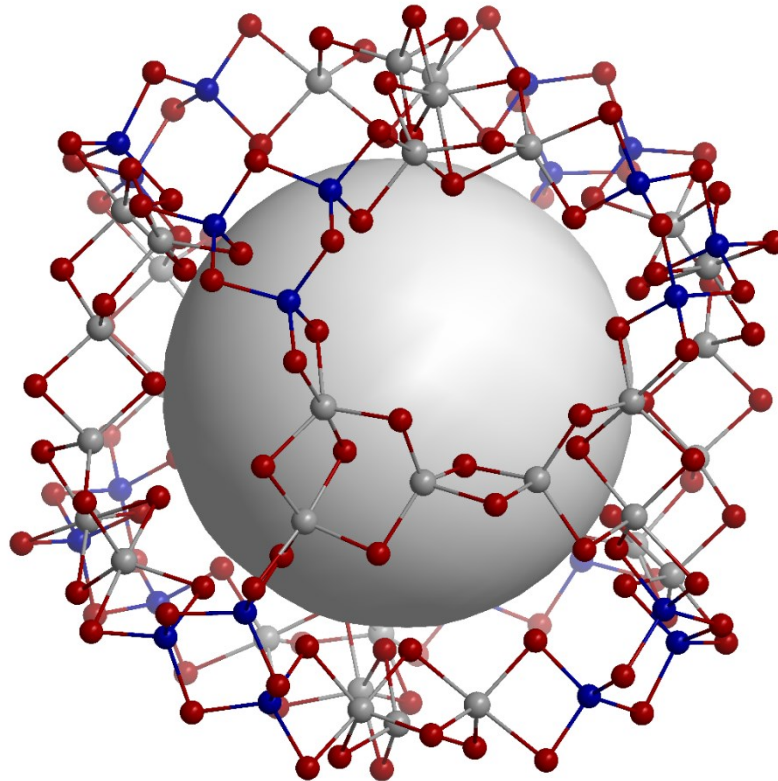


Abbildung 9: Kristallstruktur des Anions  $[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]^{24-}$  des „Zeoball“-Salzes. Die graue Kugel repräsentiert den inneren Hohlraum des Anions mit einem Durchmesser von 11,6 Å.<sup>[30]</sup>

Das Zeoball-Anion ist aus zwei *secondary building units* (SBUs) aufgebaut. SBU-1 entspricht einer  $[Ge_3Se_9]$ -Einheit, die als Fragment des supertetraederischen  $[Ge_4Se_{10}]^{4-}$ -Anions des Eduktes aufgefasst werden kann, dem eine Ecke fehlt. Wie im Ausgangsstoff sind auch in der SBU-1 alle Ge-Atome tetraedrisch von Se-Atomen umgeben, so dass sich drei eckenverknüpfte  $[GeSe_4]$ -Tetraeder ergeben. SBU-2 besteht aus zwei  $[Sn_3Se_4]$ -Defektheterokubaneinheiten, die über zwei gemeinsame  $\mu$ -Se-Atome miteinander verknüpft sind und noch insgesamt vier weitere  $\mu$ -Se-Brücken zu den Nachbar-SBUs ausbilden. Vereinfacht betrachtet befinden sich die Schwerpunkte der SBU-1-Einheiten auf den Ecken eines Würfels, während sich die Schwerpunkte der SBU-2-Einheiten auf den Ecken

eines Oktaeders anordnen, dessen Ecken die Flächen des Würfels überkappen. Das Zeoball-Anion besitzt einen äußeren Durchmesser von etwa 28,3 Å, Fensteröffnungen von etwa 5,6-6,3 x 7,7-8,7 Å und einen inneren Hohlraum mit einem Durchmesser von etwa 11,6 Å, der in Abbildung 9 durch die graue Kugel im Inneren der Darstellung symbolisiert wird. Dem Ausgleich der 24 negativen Ladungen dienen die Kationen der IL, von denen die Hälfte mit den Alkylketten in den Fensteröffnungen und im Hohlraum lokalisiert sind, während 12 Kationen zwischen den Anionen im Kristall angeordnet sind.<sup>[30]</sup>

Aufgrund struktureller Verwandtschaft zu Fullerenen und anderen käfigartigen Molekülen, stellte sich die Frage, ob es möglich wäre, kleine Moleküle im Anion einzuschließen. Es wurden daher Studien durchgeführt, in denen Kristalle des „Zeoball“-Salzes in einer Lösung aus I<sub>2</sub> in Cyclohexan gerührt wurden. Dabei wurde über den Zeitraum von 3 h eine Farbveränderung der Lösung von dunkelviolett zu gelb beobachtet, die auf den Einschluss der I<sub>2</sub>-Moleküle in das Anion schließen ließ und über zeitabhängige UV/Vis-Messungen nachverfolgt wurden. Die anschließende Untersuchung der Kristalle zeigte eine Massenzunahme, sowie eine Farbeveränderung dieser. Die Kristalle wurden dann in Ethanol gerührt und auch hier zeigte sich über den Zeitraum eine Farbveränderung der Lösung, welche über zeitabhängige UV/Vis-Messung verfolgt wurde und auf die Freisetzung und Bildung von I<sup>-</sup> und I<sup>3-</sup>-Ionen schließen ließ.<sup>[30]</sup>

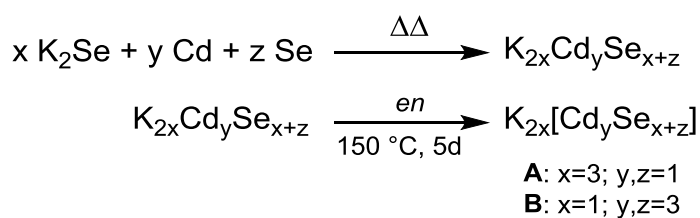
Über die Variation der IL, Mischungen mit chloridhaltiger IL, sowie über die Variation der Zinnquelle und den Zusatz anderer Amine ist es zum einen möglich die Qualität und Quantität der Zeoball-Kristalle zu erhöhen, zum anderen lassen sich so vielfältige Packungen der Ionen im Kristall realisieren.<sup>[31]</sup>

## 2. Motivation und Aufgabenstellung

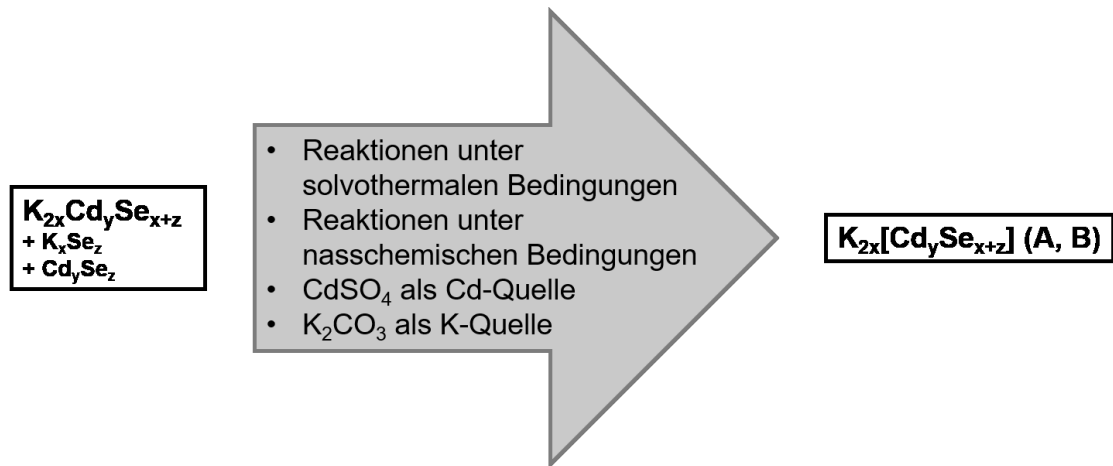
Ziel dieser Arbeit war es,  $d^{10}$ -Metalle der Gruppe 12 oder 14 mit Gruppe 16-Elementen unter ionothermalen Bedingungen zur Reaktion zu bringen. Angestrebt war, neuartige, anionische Netzwerke zu generieren, die Eigenschaften von II/VI-Halbleitern mit zeolithartigen Eigenschaften von IV/VI-Gerüststrukturen vereinen. Als Grundlage dazu diente zum einen die in der Einleitung beschriebene Strukturvielfalt der Chalkogenidomerkurate, zum anderen die bereits erfolgreichen Ionothermalsynthesen zu verschiedenen Selenidostannat-Verbindungen.<sup>[28]</sup> Die Bearbeitung sollte im Rahmen dreier Aufgabenteile erfolgen, welche alle aufeinander aufbauen und im Folgenden erläutert werden.

### Aufgabenteil A:

Ausgehend von den in Kapitel 1.1.3 beschriebenen Vorarbeiten war zunächst der Plan, die Selenidocadmat-salze **A** und **B** mit verschiedenen Methoden aufzuarbeiten, um deren Ausbeute und Reinheit zu erhöhen. Dabei war angestrebt, sowohl nasschemische Reaktionen bei moderaten Temperaturen durchzuführen, als auch, unter solvothermalen Bedingungen zu arbeiten. Außerdem wurde darauf hingezielt, nicht nur den in Schema 1 bislang etablierten Syntheseweg zu verfolgen, sondern alternative Quellen für Cd- oder K-Atome zu verwenden. In Schema 2 ist die geplante Aufarbeitung der Verbindungen **A** und **B** graphisch dargestellt.



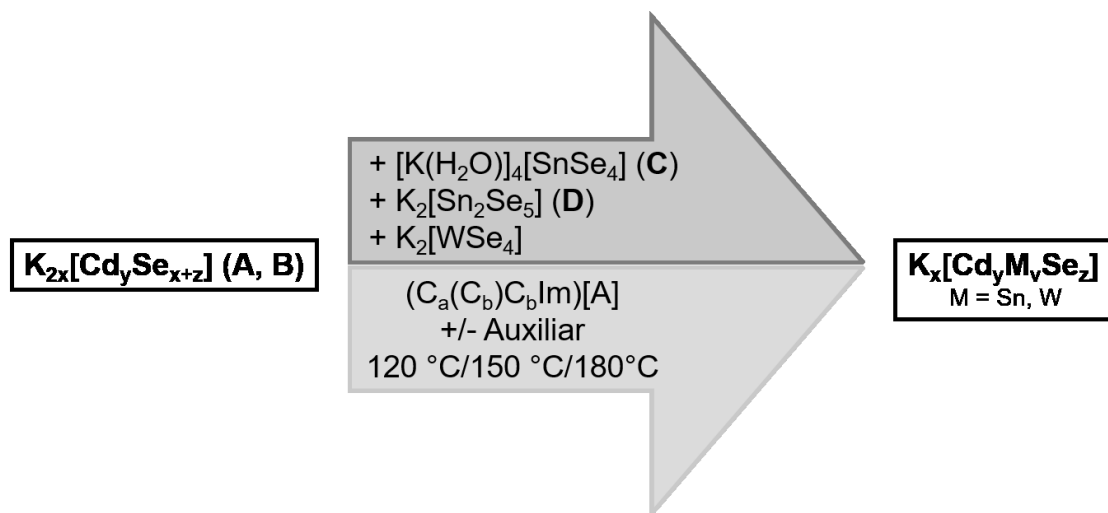
Schema 1: Darstellung der Selenidocadmate **A** und **B**.



Schema 2: Synthesepfad für die Reindarstellung von **A** und **B**.

### Aufgabenteil B:

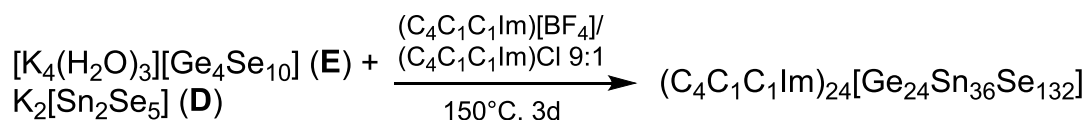
Nach erfolgter Aufreinigung war geplant, die Selenidocadm- Salze in IIs zur Reaktion zu bringen. Dabei sollten unterschiedliche IIs verwendet werden. Auch der Einfluss verschiedener Auxiliare, wie zum Beispiel 1,2-Dimethylmorpholin (DMMP) oder 1,2-Diaminoethan (*en*), auf das Reaktionsverhalten war zu untersuchen. Es war hier angedacht, nicht nur Selenidocadm-Anionennetzwerke zu bilden, sondern diese auch abzubauen. Im weiteren Verlauf der Arbeit wurde darauf hingewiesen, andere binäre oder ternäre Chalkogenidometall-Verbindungen, wie zum Beispiel Selenidostannate oder -germanate zuzusetzen, um Halbleiterverbindungen mit Gerüststrukturen zu synthetisieren, die Merkmale von Zeolithen zeigen. Es wurde dabei angestrebt, ternäre Anionen verschiedener Dimensionalität zu erhalten, die neue (opto)elektronische Eigenschaften besitzen. In Schema 3 ist eine Reaktionsübersicht gezeigt.



Schema 3: Synthesepfad für die ionothermale Umsetzung von **A** und **B** mit Selenidostannaten und -wolframaten.

### Aufgabenteil C:

Im weiteren Verlauf der Arbeit war geplant, die in Schema 4 gezeigte, von S. SANTNER optimierte Synthese zum „Zeoball“-Salz als Grundlage zu verwenden, um davon ausgehend weitere  $d^{10}$ -Metallatome in neuartige Chalkogenidometallate einzuführen.

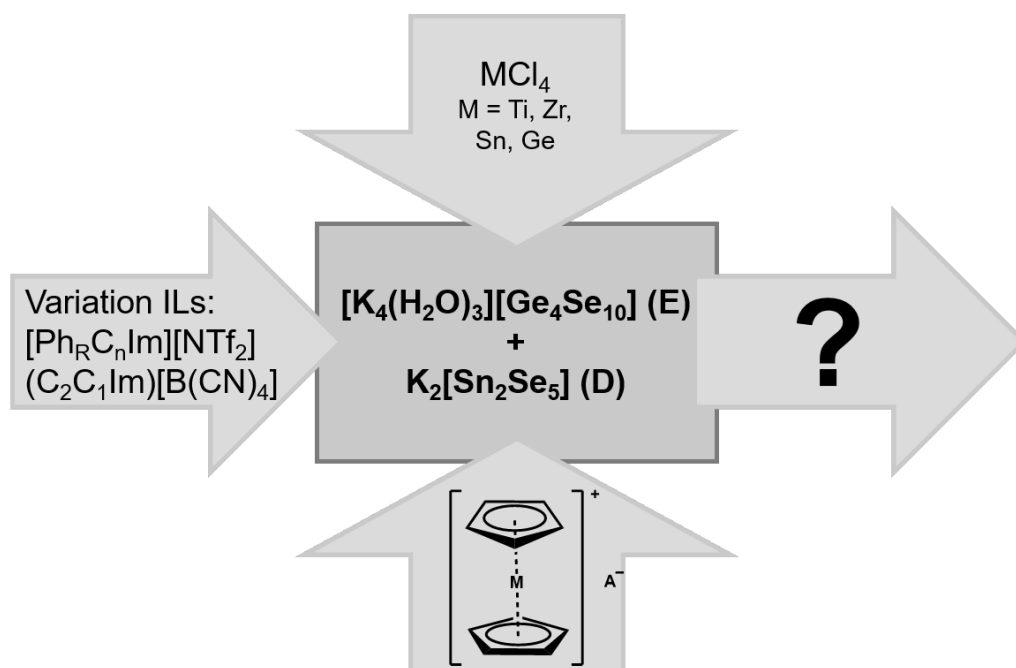


Schema 4: Darstellung des „Zeoball“-Salzes nach Optimierung der Synthese.

Nach dem Vorbild der AG SCHEER sollten zunächst Metallocenium-Salze in das Reaktionssystem eingebracht werden, um den Einfluss derer Redoxaktivität auf das Reaktionssystem zu untersuchen und einen Einbau der Metallocenium-Kationen in das sphärische Anion zu erwirken.<sup>[32, 33]</sup>

Es wurde außerdem angestrebt zu untersuchen, wie sich das Reaktionssystem bei Zugabe eines Überschusses einer zusätzlichen Sn- oder Ge-Spezies, wie zum Beispiel  $\text{SnCl}_4$  oder  $\text{GeCl}_4$ , verhält. Zum Vergleich sollten die gleichen Reaktionen mit elektronenärmeren, aber in Bezug auf den Radius des Metallatoms etwa gleich großen Übergangsmetall-Verbindungen, wie zum Beispiel  $\text{TiCl}_4$  oder  $\text{ZrCl}_4$  durchgeführt werden.

Weiterhin war das Ziel, Reaktionen mit anderen, vor allem sterisch anspruchsvolleren, ILs durchzuführen. Vor allem war die Verwendung solcher ILs von Interesse, die einen Phenylsubstituenten oder lange Alkylketten am Imidazoliumring tragen. Damit war beabsichtigt, dass die IL-Kationen durch die große Substituenten und zusätzliche  $\pi$ -Wechselwirkungen in ihrer Beweglichkeit eingeschränkt werden und so in der Strukturaufklärung über Einkristallstrukturanalyse besser detektierbar werden. Die geplanten Reaktionen ausgehend von der Synthese zum „Zeoball“-Salz sind in Schema 5 abgebildet.



Schema 5: Synthesepfad für die Variation und Erweiterung der Synthese von „Zeoball“-Salzen.



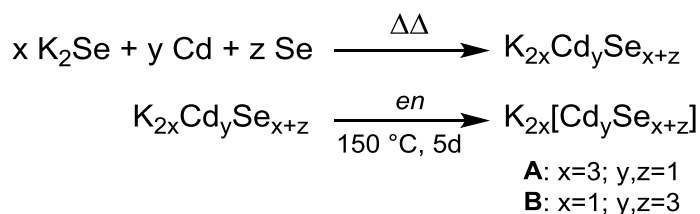
### 3. Diskussion der Ergebnisse

Im Folgenden werden die Ergebnisse der Arbeit vorgestellt. Wie auch die Aufgabenstellung, ist der Ergebnisteil in drei Arbeitsbereiche aufgeteilt. Die drei Teile der Arbeit sollen dabei jedoch nicht als strikt getrennt betrachtet werden, da alle drei Teile aufeinander aufbauen und sich alle im weitesten Sinne mit Reaktionen von Chalkogenido-d<sup>10</sup>-metallaten unter ionothermalen Bedingungen befassen. Der Arbeitsbereich Teil A befasst sich mit den Methoden der Reindarstellung der in der Einleitung bereits beschriebenen Verbindungen **A** und **B**. Es wird erläutert, mit welchen Methoden vorgegangen wurde und welches Resultat erhalten wurde. Im Arbeitsbereich Teil B werden die Ergebnisse der ionothermalen Reaktionen der in Teil A verwendeten Verbindungen **A** und **B** mit Selenidostannaten und -wolframaten besprochen. Der Arbeitsbereich Teil C schließlich beleuchtet die Ergebnisse, die aus der Variation und Erweiterung der Synthese des „Zeoball“-Salzes erhalten wurden. Es wird sowohl der Einfluss von Zusätzen von Übergangsmetallionen zum Reaktionsgemisch erläutert, als auch die Wirkung sterisch anspruchsvoller ILs aufgezeigt.

#### Teil A: Reindarstellung der Selenidocadmate A und B

##### 3A.1 Aufreinigen von Feststoffen mit den bekannten Selenidocadmaten A und B

Im Rahmen der vorausgegangenen Masterarbeit wurden zwei neuartige Selenidocadmat-Verbindungen **A** und **B** synthetisiert und charakterisiert. Hierfür wurden die Edukte K<sub>2</sub>Se, Cd und Se gemäß Schema 6 oben zunächst in einer Kieselglasampulle bei ca. 1300 °C verschmolzen.



Schema 6: Darstellung der Selenidocadmate **A** und **B**.

## DISKUSSION DER ERGEBNISSE TEIL A

Anschließend wurden, wie in Schema 6 unten gezeigt, nach solvothormaler Behandlung in *en* gelbe Kristalle von **A** und **B** erhalten. Da die Ausbeute nicht sehr hoch war und zusätzlich zu den Kristallen viel dunkler Feststoff entstand, wurde zunächst über verschiedene Methoden versucht, die Ausbeute an kristallinem Produkt zu erhöhen und gleichzeitig die Menge an Nebenprodukten zu verringern. Häufig entstanden kristalline Nebenprodukte, welche nicht in allen Fällen untersucht wurden, da Farbe und Habitus der Kristalle Rückschlüsse auf schon gut bekannte Verbindungen zuließ. Bei großen, roten, stabförmigen Kristallen handelt es sich zumeist um Polyselenidsalze wie  $[K(18\text{-Krone-6})]_2[Se_4]$ ,  $(enH)_2Se_2$  oder  $(enH)_2Se_6$ . Grüne Kristalle lassen auf  $[Cd(en)_3][Se_3]$  schließen und farblose Nadeln auf die Hydrate von  $CdSO_4$  oder  $K_2Se$ .<sup>[34]</sup>

In der nachfolgenden Tabelle 1 ist aufgeführt, wie die Feststoffe behandelt wurden und zu welchen Ergebnissen die Behandlung geführt hat.

*Tabelle 1: Für die nasschemische Extraktion von  $K_6CdSe_4$  und  $K_2Cd_3Se_4$  verwendete Lösungsmittel und Aussehen der Ansätze nach Beenden der Reaktionen.*

Nominelle Zusammensetzung des Feststoffs	Lösungsmittel	Aussehen Lösung und Feststoff
$K_6CdSe_4$	Methanol	Rote Lösung, gelber Feststoff
	Wasser	Rote Lösung, gelber Feststoff
	Methanol/Wasser 2:1	Rotbraun gefärbte Lösung, gelber Feststoff
$K_2Cd_3Se_4$	Methanol/Wasser 2:1	Rote Lösung, grünbrauner Feststoff

$K_6CdSe_4$  wurde zunächst mit Methanol (abs.) oder entsalztem und entgastem Wasser versetzt und das Gemisch jeweils für kurze Zeit gerührt. Die rote Farbe der Lösung, die dabei zu beobachten war rührt vermutlich von gelösten Polyseleniden. Die in Tabelle 1 aufgeführten, gelben Feststoffe wurden jeweils von der Lösung abgetrennt und zeigten beide im Verlauf des Trocknens eine Farbänderung von gelb über orangefarben, zu Rot, im Fall von Wasser schließlich schwarz. Beide Feststoffe wurden über Röntgenpulverdiffraktometrie (RPD) untersucht und zeigten neben Reflexen von **A** beide weiterhin Fremdreﬂexe.

Da sich das Produkt bei Waschen mit Wasser zu zersetzen schien, sich aber Verunreinigungen mit Methanol alleine nicht lösen ließen, wurden in einem weiteren Reaktionsansatz die Lösungsmittel gemischt. Der Feststoff wurde mehrere Male mit einem Gemisch aus Methanol und Wasser (Verhältnis 2:1) gewaschen. Es entstand eine rotbraune Lösung mit gelb gefärbtem Feststoff. Die Menge des Feststoffes hatte sich nach dem Waschen um 62 % verringert, daher wurde angenommen, dass sich zumindest ein Teil des Produktes in der Waschlösung befindet. Im Röntgenpulverdiffraktogramm des Feststoffes waren nach dem Waschen auch tatsächlich keine Reflexe zu sehen. Dies lässt darauf schließen, dass lediglich amorphe, unlösliche Abbauprodukte im Rückstand vorlagen, die nicht charakterisiert wurden. Die Waschlösungen wurden vereinigt und auf verschiedene Arten behandelt, um möglicherweise Produkt daraus zu isolieren.

Ein Teil der Waschlösung wurde mit THF überschichtet, ein zweiter Teil wurde unter vermindertem Druck stark in seinem Volumen reduziert und ein dritter Teil wurde mit Diethylether überschichtet. Nach kurzer Zeit bildeten sich in allen drei Versuchsansätzen farblose Nadeln, die über Einkristallstrukturanalyse als  $K_2Se \cdot 8H_2O$  identifiziert werden konnten.

Fazit: Es ist nicht gelungen, über die Methode des Waschens mit verschiedenen Lösungsmitteln, Verbindung **A** von bei der Synthese über Festkörperreaktion anfallenden Nebenprodukten zu befreien.

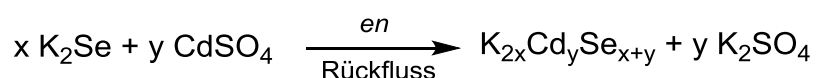
Das Feststoffgemisch  $K_2Cd_3Se_4$  wurde mehrmals mit einem Gemisch aus Methanol und Wasser (Verhältnis 2:1) gewaschen. Zunächst wurde eine rote Lösung mit grün-braunem Feststoff erhalten, welche bei weiterem Waschen zunehmend weniger gefärbt und schließlich farblos war, während der Feststoff seine Farbe nicht merklich veränderte. Ein Auswiegen des verbliebenen Feststoffes zeigte hier einen Gewichtsverlust von nur 21 %, was darauf schließen ließ, dass sich das Produkt größtenteils im festen Rückstand und nicht in der Waschlösung befand. Im Röntgenpulverdiffraktogramm waren Reflexe von **B** zu sehen, weiterhin waren jedoch auch Fremdreflexe vorhanden, die keinem

einzelnen Nebenprodukt zugeordnet werden konnten. Der Feststoff wurde daher viermal mit *en* gewaschen. Es bildete sich eine braune Lösung, die im Verlauf des Waschens zunehmend heller wurde und grünbraun gefärbter Feststoff. Eine erneute RPD-Messung nach dem Waschen zeigte nach wie vor Reflexe von Verunreinigungen neben dem Produkt. Um welche Nebenprodukte es sich bei den Verunreinigungen handelte, konnte nicht geklärt werden. Es ist wahrscheinlich, dass es sich um Zersetzungsprodukte der Edukte und der Zielverbindung handelt.

Fazit: Auch der Versuch Verbindung **B** frei von Nebenprodukten zu erhalten, ist über die Methode des Waschens mit Methanol und Wasser nicht gelungen.

### 3A.2 Nasschemische Synthese von **A** und **B** mit alternativer Quelle für Cadmium- oder Kaliumatome

Da eine Aufreinigung der Selenidocadmat-Verbindungen nach erfolgter Festphasenreaktion nicht glückte, wurde versucht, den Reaktionsweg zu verändern, um eine Bildung von unlöslichen Nebenprodukten von vornherein zu unterbinden. Dazu wurden zunächst die Edukte variiert und anstelle des binären CdSe als Edukt CdSO<sub>4</sub> mit K<sub>2</sub>Se gemäß Schema 7 zur Reaktion gebracht.



*Schema 7: Darstellung von **A** und **B** mit CdSO<sub>4</sub> als Quelle für Cd-Atome.*

Hier war geplant, K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> als Nebenprodukt zu erhalten, welches in einem nasschemischen Ansatz in der Reaktionslösung verbleiben sollte, während das gewünschte Produkt aus der Lösung ausfallen sollte. Nach erfolgter Reaktion und Aufarbeitung des Reaktionsproduktes wurden lediglich rote bis rotbraune Feststoffe erhalten, die in röntgenpulverdiffraktometrischen Untersuchungen keine Reflexe zeigten.

In einem weiteren Ansatz wurde K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Quelle für K-Atome verwendet. Dieses wurde zunächst in einer Festkörperreaktion wie in Schema 8 gezeigt mit CdSe und Se umgesetzt.



Schema 8: Darstellung von **B** mit  $\text{K}_2\text{CO}_3$  als Quelle für K-Atome.

Hierbei war beabsichtigt im Reaktionsverlauf  $\text{CO}_2$  zu erhalten, das dem Reaktionsgemisch als gasförmiges Nebenprodukt entweichen kann. Die Edukte  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , CdSe und Se wurden in eine Kieselglasampulle gegeben und unter Argonatmosphäre mit dem Sauerstoff/Methangasbrenner erhitzt, bis eine homogene Schmelze entstanden war. Nach dem Abkühlen wurde ein dunkelbrauner Feststoff erhalten, der über RPD untersucht wurde. Im Röntgenpulverdiffraktogramm waren Reflexe von **B** neben Fremdrelexen von CdSe und vermutlich Verbindungen, die Polyselenide enthalten, zu sehen. Um die entstandenen Nebenprodukte zu entfernen, wurde versucht, den Feststoff mit Methanol zu extrahieren. Der Feststoff wurde dazu auf eine Umkehrfritte gegeben, die auf einem mit Methanol gefüllten Kolben saß. Das Methanol wurde über einen Heizpilz erhitzt bis sich etwa die Hälfte auf der Fritte gesammelt hatte. Anschließend wurde der Heizpilz entfernt und die Fritte mit einem Heißluftgebläse erwärmt. Dieser Vorgang wurde vier Mal wiederholt. Nach der Extraktion war der Feststoff dunkelbraun. Im Röntgenpulverdiffraktogramm zeigten sich Reflexe des Produkts neben Fremdrelexen, die CdSe zugeordnet werden konnten.

In einem letzten, nasschemischen Ansatz wurde die in Schema 8 gezeigte Reaktion in Methanol als Reaktionsmedium durchgeführt. Dabei wurde analog zu oben beschriebener Extraktion vorgegangen. Es sollte erreicht werden, dass das gewünschte Produkt als unlöslicher Feststoff auf dem Frittenboden verbleibt, während sich lösliche Nebenprodukte direkt im Lösungsmittel anreichern. Es verblieb ein schwarzer Feststoff auf der Fritte, der im Anschluss methanolothermal extrahiert wurde. Die Zusammensetzung des Feststoffes konnte weder über RPD noch über elementanalytische Methoden geklärt werden.

Fazit: Eine Darstellung von **A** und **B** unter nasschemischen Bedingungen unter zu Hilfenahme leicht löslicher Edukte führt nicht zur Bildung der gewünschten Produkte. Eine Synthese aus binären Präkursoren oder den Elementen bei hohen Temperaturen scheint unumgänglich.

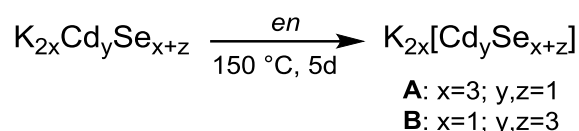
### 3A.3 Extraktion von A und B unter solvothermalen Bedingungen

Solvothermalreaktionen wurden sowohl in Stahlautoklaven als auch in Ampullen durchgeführt. Letzteres erfolgte, um die Dichtigkeit des Reaktionsgefäßes während der Reaktion zu gewährleisten. Tabelle 2 gibt einen Überblick über die durchgeführten Reaktionen.

Tabelle 2: Für die solvothermale Extraktion von  $K_6CdSe_4$  und  $K_2Cd_3Se_4$  verwendete Lösungsmittel und Aussehen der kristallinen Produkte nach Beenden der Reaktionen. Grün unterlegte Felder zeigen die Bildung neuer Verbindungen an.

Nominelle Zusammensetzung des Feststoffes	Lösungsmittel	Kristallfarbe und -form
$K_6CdSe_4$	<i>en</i>	Gelb (A)
	<i>en</i> + 18-Krone-6	Gelb, Plättchen (1)
	Methanol	-
	DMMP	Gelb
$K_2Cd_3Se_4$	<i>en</i>	Gelb, block (B)
	<i>en</i> + 18-Krone-6	-
	Methanol	-
	DMMP	Gelb

Für die solvothermale Extraktion der Festphasen der nominellen Zusammensetzungen  $K_6CdSe_4$  und  $K_2Cd_3Se_4$  wurden, wie in Schema 9 zu sehen, je 250 - 500 mg der Rohphasen in ein Rollrandglas mit 5 mL Fassungsvermögen gegeben, welches wiederum in einen mit Teflon-Inlay ausgekleideten Stahlautoklaven eingebracht wurde. Zu dem Feststoff wurden 2 mL Lösungsmittel gegeben, der Autoklav anschließend dicht verschlossen und im Ofen erhitzt. Nach dem Abkühlen wurden die Autoklaven unter Argonatmosphäre geöffnet und der Inhalt mit Hilfe eines Mikroskops untersucht.



Schema 9: Bedingungen für die solvothermale Extraktion der Feststoffgemische  $K_6CdSe_4$  und  $K_2Cd_3Se_4$ .

Wurde *en* als Lösungsmittel verwendet, so konnten zumeist gelbe, blockförmige Kristalle von **A** oder gelbe, plättchenförmige Kristalle von **B** neben grünem oder schwarzem Feststoff erhalten werden.

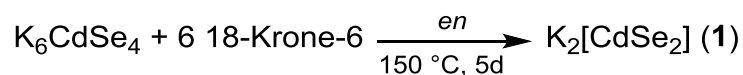
Der Zusatz einer stöchiometrischen Menge an 18-Krone-6 zum Reaktionsgemisch mit  $K_6CdSe_4$  führte zur Bildung Selenidocadmat-Salzes  $K_2[CdSe_2]$  (**1**), dessen Struktur nachfolgend erläutert wird.

Bei der Verwendung von Methanol als Lösungsmittel fiel beim Öffnen der Autoklaven vor allem ein deutlich intensiverer Geruch von  $H_2Se$  auf, der von der höheren Acidität von Methanol verglichen mit *en* herrührt. Weiterhin zeigte sich, dass sich vorrangig amorpher Feststoff bildete und keine kristallinen Produkte isolierbar waren.

Aus DMMP als Lösungsmittel konnten, wie auch aus *en*, gelbe Kristalle erhalten werden, die jedoch weitaus kleiner waren und nicht untersucht wurden. Außerdem befand sich neben den Kristallen ebenfalls amorpher Feststoff im Reaktionsgefäß.

### 3A.3.1 Synthese und Kristallstruktur von $K_2[CdSe_2]$ (**1**)

Verbindung **1** konnte gemäß Schema 10 aus einer solvothermalen Reaktion der Festphase mit der nominellen Zusammensetzung  $K_6CdSe_4$  mit stöchiometrischer Menge 18-Krone-6 in *en* erhalten werden.



Schema 10: Darstellung von **1**.

Das Reaktionsgemisch wurde, wie oben skizziert, in einem mit Teflon ausgekleideten Stahlautoklaven für fünf Tage bei  $150 \text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. **1** konnte in Form von gelben, blockförmigen Kristallen isoliert werden, die in der orthorhombischen Raumgruppe *Ibam* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle kristallisieren. Die Anionenstruktur von **1** lässt sich als Kette entlang der kristallographischen *c*-Achse beschreiben, die aus kantenverknüpften  $[CdSe_4]$ -Tetraedern gebildet wird. Die CdSe-Ketten verlaufen in  $\langle 001 \rangle$ -Richtung parallel zu den Kanten der Elementarzelle. Die Kaliumkationen liegen zwischen den Anionenketten und nehmen die Koordinationszahl sechs an. So ergibt sich ein Cd–Cd-Abstand von  $3,3318(6) \text{ \AA}$  zwischen den Ketten. Innerhalb der Anionenketten sind alle Cd–Se-Abstände mit  $2,6591(5)$  und  $2,6592(4) \text{ \AA}$  gleich, jedoch ein wenig kürzer als die Abstände in Verbindung **A** ( $2,6683(5) - 2,6714(7) \text{ \AA}$ ). Diese Beobachtung ist

bemerkenswert, da sich bislang gezeigt hat, dass der M–Se-Abstand kleiner ist als ein M– $\mu$ -Se-Abstand. Die Verbrückung durch die Selenliganden führt zu im Vergleich mit **A** weniger starken Wechselwirkungen mit den K<sup>+</sup> Gegenionen, was sich in der höheren Anzahl an Se...K Wechselwirkungen in **A** (7) zeigt (6 bei **1**) und bei **1** eine intensivere Cd–Se-Wechselwirkung zulässt. Weiterhin zeigen die Tetraeder-Einheiten mit Se–Cd–Se-Winkeln 102,4(1)° und 114,2(2)° eine stärkere Streckung in <001>-Richtung. In Abbildung 10 ist die Packung von **1** im Kristall zu sehen, Abbildung 11 zeigt die Ausrichtung der Anionenketten von **1** mit Blick entlang der kristallographischen *b*-Achse.

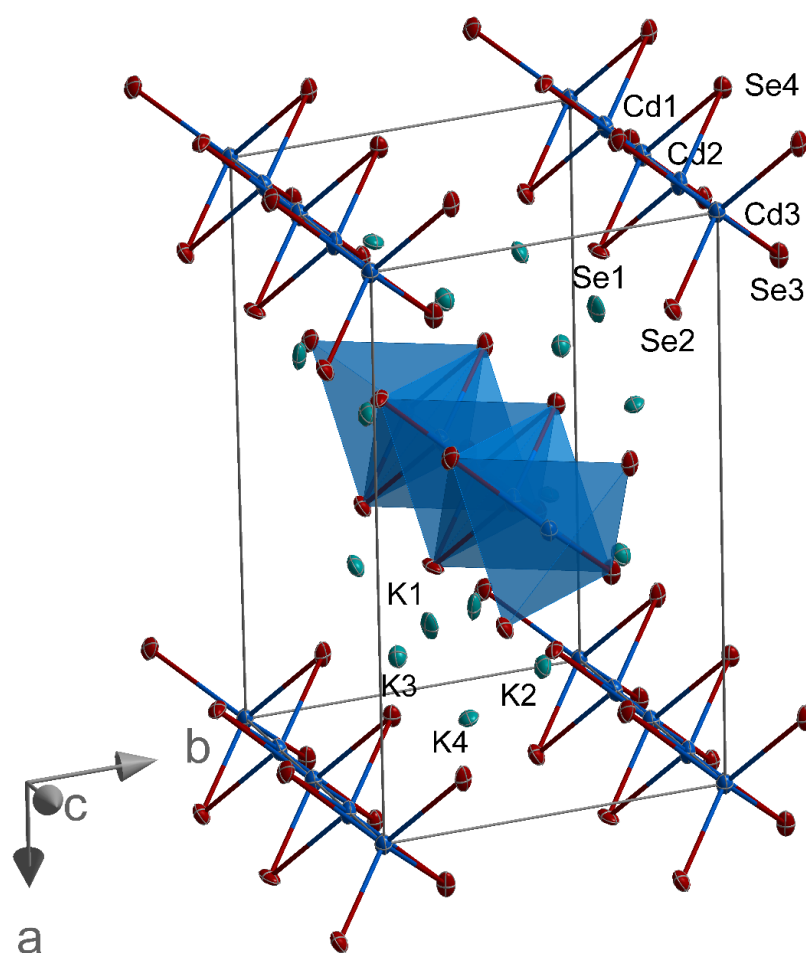


Abbildung 10: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **1**.



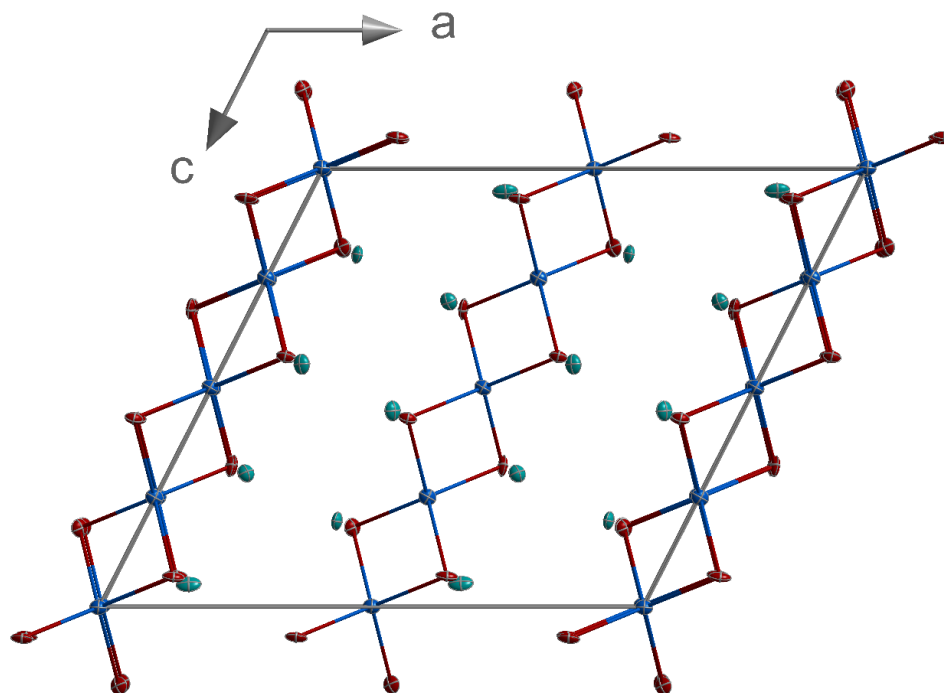


Abbildung 11: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **1**. Projektion entlang der kristallographischen *b*-Achse.

Welche Rolle der Zusatz von 18-Krone-6 bei der Bildung des Produktes spielte, konnte nicht geklärt werden. Es ist jedoch möglich, dass durch die Fähigkeit des Kronethers, Kaliumkationen zu komplexieren, die Reaktionsgeschwindigkeit bei der Bildung von **A** verringert wurde, sodass es möglich war,  $\mu$ -Se-Brücken auszubilden und zu Verbindung **1** zu gelangen.

Fazit: Die Extraktion von **A** und **B** unter solvothermalen Bedingungen führte auch unter Verwendung unterschiedlicher Lösungsmittel nicht zur Reindarstellung von **A** und **B**. Bei Zugabe von 18-Krone-6 zum Reaktionsgemisch konnte jedoch die neue Verbindung **1** erhalten werden.

### 3A.4 Solvothermale Synthese von **A** und **B** mit alternativer Quelle für Cadmium- oder Kaliumatome

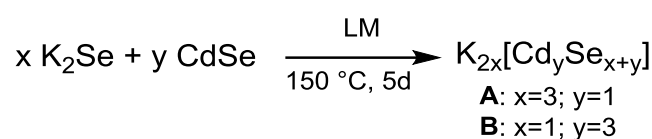
Neben der Extraktion der Rohphasen, die aus Festkörperreaktionen erhalten wurden, wurden Selenidocadmat-Verbindungen direkt aus solvothermalen Reaktion hergestellt. Hier wurde mit verschiedenen Edukten und Lösungsmitteln

gearbeitet. In Tabelle 3 sind alle Reaktionen, die durchgeführt wurden, sowie das Aussehen der kristallinen Produkte, aufgeführt.

Tabelle 3: Edukte und Lösungsmittel für die solvothermale Synthese von **A** und **B**, sowie das Aussehen der kristallinen Produkte.

Edukte	Lösungsmittel	Kristallfarbe und -form
<b>K<sub>2</sub>Se/CdSe 1:3</b>	<i>en</i>	Rot, Stab
	DMMP	Gelb, Block
<b>K<sub>2</sub>Se/CdSe 3:1</b>	<i>en</i>	gelbe Mikrokristalle
	DMMP	Hellgelb, Nadeln; grün, Nadel
<b>K<sub>2</sub>Se/CdSe 1:3</b> <b>18-Krone-6</b>	<i>en</i>	Grün, Nadel; gelb, Block; Farblos, Block,
<b>K<sub>2</sub>Se/CdSe 3:1</b> <b>18-Krone-6</b>	<i>en</i>	Rot Nadel; farblos, Nadel
<b>K<sub>2</sub>Se/CdSO<sub>4</sub> 4:1</b>	<i>en</i>	Rot Nadel; farblos, Nadel
	DMMP	Farblos, Nadel
	Methanol	-
<b>K<sub>2</sub>Se/CdSO<sub>4</sub> 4:3</b>	<i>en</i>	-
	DMMP	Farblos, Nadel
	Methanol	-
<b>K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/CdSe/Se</b>	<i>en</i>	Gelb, Block ( <b>B</b> )
	Methanol	-

Zunächst wurde, wie in Schema 11 gezeigt, analog zu den Festkörperreaktionen die Edukte K<sub>2</sub>Se und CdSe in unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen zur Reaktion gebracht.

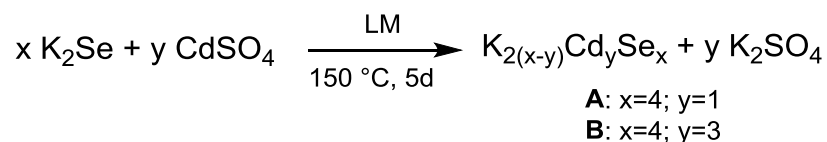


Schema 11: Darstellung von **A** und **B** unter solvothermalen Bedingungen.

Aus keiner der Solvothermalreaktionen von K<sub>2</sub>Se mit CdSe mit *en* als Lösungsmittel konnten Kristalle von **A** oder **B** erhalten werden. Es gelang lediglich die Darstellung bereits bekannter Polyselenid-Salze. Die Verwendung von DMMP führte zwar zur Bildung gelber Kristalle, doch lagen diese zum einen weiterhin neben nicht-kristallinem Feststoff, oder kristallinen Nebenprodukten vor, zum anderen waren sie zu klein, um diese über Einkristallstrukturanalyse charakterisieren zu können. Andere Methoden zur Charakterisierung wurden nicht angewendet.

Es zeigte sich, dass auch bei den oben beschriebenen Reaktionen keine Phasenreinheit der Produkte erreicht werden konnte. Wenn sich die gewünschten Selenidocadmat-Verbindungen bildeten, lagen sie immer neben schwer löslichem Feststoff oder kristallinen Nebenprodukten vor. Um die Bildung von (schwerlöslichen) Nebenprodukten zu minimieren, wurden die Cadmium- und Kaliumquellen variiert.

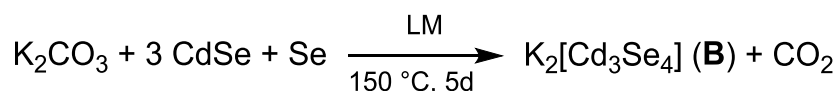
Analog zu den in Kapitel 3A.2 beschriebenen nasschemischen Syntheseansätzen wurden zunächst  $K_2Se$  mit  $CdSO_4$  gemäß Schema 12 in unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen zur Reaktion gebracht. Die Reaktion wurde hier ebenso mit unterschiedlichen Lösungsmitteln durchgeführt.



*Schema 12: Solvothermale Reaktion zur Darstellung von **A** und **B** mit  $CdSO_4$  als Quelle für Cd-Atome.*

Aus keiner der Syntheseansätze konnten Kristalle von **A** oder **B** erhalten werden. Auch hier gelang nur die Kristallisation bereits bekannter Polyselenidsalze oder des Edukts  $CdSO_4$ .

Weiterhin wurden, ebenfalls analog zu Kapitel 3A.2 solvothermale Reaktionen von  $K_2CO_3$  mit  $CdSe$  und  $Se$  in unterschiedlichen Stoffmengenverhältnissen durchgeführt, wie in Schema 13 dargestellt. Auch dabei kamen zwei verschiedene Lösungsmittel zum Einsatz



*Schema 13: Solvothermale Reaktion zur Darstellung von **B** mit  $K_2CO_3$  als Quelle für K-Atome.*

Aus *en* konnten aus allen Ansätzen unabhängig von der Eduktkonzentration gelbe, plättchenförmige Kristalle von **B** neben gelbem Feststoff erhalten werden.

Die Verwendung von Methanol führte lediglich zu Feststoffgemischen, die nicht charakterisiert wurden.

Fazit: Über den Weg der solvothermalen Synthese war es ebenfalls nicht möglich, die Verbindungen **A** und **B** in ausreichender Reinheit und Ausbeute herzustellen.

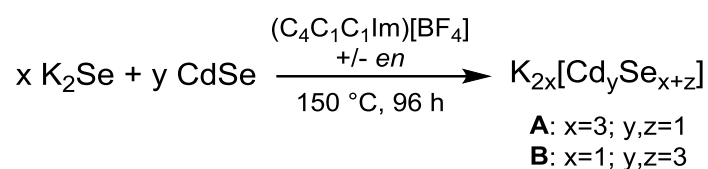
## DISKUSSION DER ERGEBNISSE TEIL A

Obwohl es unter solvothermalen Bedingungen möglich ist, auch schwerlösliche Stoffe in Lösung zu bringen, ist es unabhängig von den Ausgangsstoffen, nicht gelungen eine erfolgreiche Synthese der Selenidocadmate **A** und **B** durchzuführen.

## Teil B: Ionothermalreaktionen der Selenidocadmate **A** und **B**

### 3B.1 Reaktionen der Selenidocadmate **A** und **B** mit den Selenidostannaten $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})]_4[\text{SnSe}_4]$ (**C**) und $\text{K}_2[\text{Sn}_2\text{Se}_5]$ (**D**)

Über die Methode der Ionothermalsynthese sollten nun die Selenidocadmat-Verbindungen **A** und **B** aus IL dargestellt werden. Dazu wurden  $\text{K}_2\text{Se}$  und  $\text{CdSe}$  in den Stoffmengen-Verhältnissen 1:3 sowie 3:1 mit  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$  mit oder ohne *en* als Auxiliar in Duranglasampullen gegeben. In Schema 14 ist die ionothermale Syntheseroute zu **A** und **B** gezeigt.



Schema 14: Darstellung von **A** und **B** unter ionothermalen Bedingungen.

In allen Ampullen konnte nur röntgenamorphe Feststoffgemische in gelber IL erhalten werden, zum Teil mit mikrokristallinen, farblosen Anteilen. Keiner der Feststoffe wurde untersucht.

Es wurden Präkursorverbindungen mit unterschiedlichen Anionen-Substrukturen miteinander zur Reaktion gebracht, um neuartige, ternäre Anionennetzwerke herzustellen. Dazu sollten die tetraedrischen  $[\text{CdSe}_4]^{6-}$ -Anionen sowohl mit dem ebenfalls tetraederförmigen Anion aus der Verbindung  $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})]_4[\text{SnSe}_4]$  (**C**) als auch mit dem dreidimensionalen Anionen-Netzwerk aus der Verbindung  $\text{K}_2[\text{Sn}_2\text{Se}_5]$  (**D**) reagieren. Außerdem sollen auch die schichtartigen  $\infty^2\{[\text{Cd}_3\text{Se}_4]^{2-}\}$ -Anionen mit beiden Typen von Selenidostannat-Anionen zur Reaktion gebracht werden. Das Augenmerk lag dabei auf der Untersuchung des Reaktionsverhaltens von Anionenstrukturen verschiedener Dimensionalitäten miteinander.

Zunächst wurden Versuchsreihen angefertigt, bei der pro Reihe die Eduktverhältnisse variiert und die IL (+/- Auxiliar) sowie die Reaktionstemperatur und -dauer konstant gehalten wurden. Die Bedingungen, unter denen die folgenden Reaktionen durchgeführt wurden, sowie die Ergebnisse daraus, sind in Tabelle 4 aufgelistet.

## DISKUSSION DER ERGEBNISSE TEIL B

Tabelle 4: Einwaagen der Eduktgemische M1-M10, verwendete Auxiliare und Reaktionstemperaturen sowie das Aussehen der kristallinen Produkte. Grün unterlegte Felder zeigen die Bildung neuer Verbindungen an.

	<b>Edukt 1</b>	<b>Edukt 2</b>	<b>Menge mg/mg</b>	<b>Auxiliar</b>	<b>Reaktions- temperatur °C</b>	<b>Kristallfarbe und -form</b>
<b>M1</b>	A	D	10/50		150	-
				<i>en</i>	150	Orangefarben, Plättchen; rot, Plättchen
				DMMP	120	-
				H <sub>2</sub> O	120	-
				Methanol	120	Orangefarben, Plättchen
<b>M2</b>	A	D	20/40		150	-
				<i>en</i>	150	Orangefarben, Block; Rot, Plättchen (i)
<b>M3</b>	A	D	30/30		150	-
				<i>en</i>	150	Rot, Plättchen
				DMMP	120	-
				H <sub>2</sub> O	120	-
				Methanol	120	Gelb, Nadel (2)
<b>M4</b>	A	D	40/20		150	-
				<i>en</i>	150	-
<b>M5</b>	A	D	50/10		150	-
				<i>en</i>	150	-
				DMMP	120	Farblos, Nadel
				H <sub>2</sub> O	120	-
				Methanol	120	Gelb, Nadel (2)
<b>M6</b>	B	D	10/50		150	-
				<i>en</i>	150	-
				DMMP	120	Orangefarben, Plättchen
				H <sub>2</sub> O	120	Orangefarben, rautenförmiger Block
				Methanol	120	Orangefarben, Block
<b>M7</b>	B	D	20/40		150	-
				<i>en</i>	150	-
<b>M8</b>	B	D	30/30		150	-
				<i>en</i>	150	-
				DMMP	120	Orangefarben, Plättchen
				H <sub>2</sub> O	120	-

				Methanol	120	Orangefarben, Blöcke
<b>M9</b>	B	D	40/20		150	-
				<i>en</i>	150	-
<b>M10</b>	B	D	50/10		150	-
				<i>en</i>	150	-
				DMMP	120	-
				H <sub>2</sub> O	120	Farblos, Nadeln
				Methanol	120	-

In der ersten Versuchsreihe wurde  $(C_4C_1C_1Im)[BF_4]$  verwendet, da aus dieser IL in Vorarbeiten<sup>[28, 30, 31]</sup> die meisten und diversesten Selenidostannat-Verbindungen erhalten werden konnten. Da sich in früheren Arbeiten zum „Zeoball“-Salz<sup>[31, 35]</sup> gezeigt hatte, dass sich die Kristallqualität und Menge durch den äquimolaren Zusatz von Chlorid-Ionen in Form von  $(C_4C_1C_1Im)Cl$  verbessern lässt, wurde dies auf das vorliegende Reaktionssystem übertragen. Es wurde daher im Folgenden sowohl mit einer 1:1 Mischung beider ILs sowie nur mit  $(C_4C_1C_1Im)Cl$  gearbeitet. Alle Versuchsreihen bei 150 °C wurden sowohl mit als auch ohne Zusatz von *en* durchgeführt. Aus den Reaktionen, die chloridhaltige IL enthielten wurden keine kristallinen Produkte erhalten. In entsprechende Reaktionen bei 120 °C und 180 °C konnten ebenfalls keine Kristallbildung beobachtet werden.

War den Reaktionen in  $(C_4C_1C_1Im)[BF_4]$  kein *en* zugesetzt worden, so wurde nach der Reaktion lediglich röntgenamorpher gelber oder orangefarbener Feststoff erhalten. Die IL war zumeist gelb verfärbt und in manchen Fällen fest. Bei Anwesenheit von *en* konnte neben gelbem, orangefarbenem und schwarzem Feststoff auch ein mikrokristallin aussehender roter Feststoff beobachtet werden. Außerdem lagen in fast allen Ampullen orangefarbene, nadel- oder plättchenförmige Kristalle vor, die über Einkristallstrukturanalyse alle als die bereits bekannte Verbindung  $(C_4C_1C_1Im)_4[Sn_6Se_{14}]$ <sup>[29]</sup> identifiziert werden konnten. Bei den Reaktionen von M1 und M2 konnten neben den orangefarbenen Kristallen sehr kleine, rote quadratische Plättchen beobachtet werden. Eine Einkristallstrukturanalyse gestaltete sich als sehr schwierig, da die Kristalle Reflexe mit nur sehr geringer Intensität zeigten. Es war dennoch möglich, eine Elementarzelle zu bestimmen. Diese zeigte die gleichen Zellparameter, wie eine von C. DONSBACH synthetisierte Selenidomerkurat-Verbindung

## DISKUSSION DER ERGEBNISSE TEIL B

$(C_4C_1C_1Im)_4[Hg_2Sn_2Se_4]$ ,<sup>[36]</sup> was zu der Vermutung führte, dass es sich hier um ein isostrukturelles Produkt handelte, dessen Anion neben Zinn und Selen auch Cadmium beinhaltet. Eine Untersuchung der Kristalle mittels Mikro-Röntgenfluoreszenzanalyse ( $\mu$ -RFA) ergab eine Elementzusammensetzung von Cd:Sn:Se von 1:1:2 und stützte damit diese Vermutung. Somit wäre es gelungen, aus der Kombination des molekularen  $[CdSe_4]^{6-}$ -Anions aus **A** mit dem dreidimensional ausgedehnten  $\infty^3\{[Sn_2Se_5]^{2-}\}$ -Präkursor aus **D** eine Verbindung  $(C_4C_1C_1Im)_4[Cd_2Sn_2Se_4]$  (**i**) mit ternärem Selenidometallat-Anion zu erhalten. Um diese These, zu belegen wurden im weiteren Verlauf der Arbeit verschiedene Reaktionsparameter variiert, um die Kristallqualität zu verbessern und eine Strukturaufklärung durchführen zu können. Die folgenden Tabellen 5-7 listen alle Reaktionen und das Aussehen der kristallinen Produkte auf, die zur Optimierung der Kristallqualität und Ausbeute von **i** durchgeführt wurden.

Tabelle 5: Einwaagen der Edukte, verwendete Auxiliare und ILs sowie das Aussehen der kristallinen Produkte

Edukte	Menge mg/mg	IL	Auxiliar	Kristallfarbe und -form
<b>A</b> /SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	10/50	(C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im)[BF <sub>4</sub> ]	- <i>en</i>	- -
	30/30		- <i>en</i>	- Farblos, Nadel
	50/10		- <i>en</i>	- Farblos, Nadel
<b>B</b> /SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	10/50	(C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im)[BF <sub>4</sub> ]	- <i>en</i>	- -
	30/30		- <i>en</i>	- -
	50/10		- <i>en</i>	- -

Aus keinem dieser Ansätze wurden Kristalle von **i** erhalten.

Die Bildung schon bekannter Verbindungen, die Selenidostannat-Anionen enthalten, sollte gehindert werden, indem **A** und **B** nicht mehr als Quelle für Se-Atome zur Verfügung standen. Daher wurden in einer weiteren Versuchsreihe die Verbindungen **C** und **D** mit Cadmium-Salzen zur Reaktion gebracht. In Tabelle 6 sind alle Reaktionen und das Aussehen der kristallinen Produkte dieser Versuchsreihe aufgeführt.



Tabelle 6: Einwaagen der Edukte, verwendete Auxiliare und ILs sowie das Aussehen der kristallinen Produkte. Grün unterlegte Felder zeigen die Bildung neuer Verbindungen an.

<b>Edukte</b>	<b>Menge mg/mg</b>	<b>IL</b>	<b>Auxiliar</b>	<b>Kristallfarbe und - form</b>
<b>C/CdCl<sub>2</sub></b>	50/10	(C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im)[BF <sub>4</sub> ]	- <i>en</i> Methanol	- Orangerot, Plättchen Farblos, Nadel
	30/30		- <i>en</i> Methanol	- - -
	10/50		- <i>en</i> Methanol	Farblos, Nadel - -
<b>C/CdOAc</b>	50/10	(C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im)[BF <sub>4</sub> ]	- <i>en</i> Methanol	- Orangefarben, Plättchen Farblos, Nadel
	30/30		- <i>en</i> Methanol	- - -
	10/50		- <i>en</i> Methanol	- - -
<b>C/Cd(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>	50/10	(C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im)[BF <sub>4</sub> ]	- <i>en</i> Methanol	- Farblos, Nadel Farblos, Nadel
	30/30		- <i>en</i> Methanol	- Farblos, Nadel -
	10/50		- <i>en</i> Methanol	- Farblos, Nadel -
<b>C/CdCO<sub>3</sub></b>	50/10	(C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im)[BF <sub>4</sub> ]	- <i>en</i> Methanol	- Rot, Plättchen (i) Farblos, Nadel
	30/30		- <i>en</i> Methanol	- - Farblos, Nadel
	10/50		- <i>en</i> Methanol	- - Farblos, Nadel
<b>D/CdCl<sub>2</sub></b>	50/10	(C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im)[BF <sub>4</sub> ]	- <i>en</i> Methanol	- Farblos, Nadel -
	30/30		- <i>en</i>	- -

## DISKUSSION DER ERGEBNISSE TEIL B

			Methanol	-
	10/50		- <i>en</i> Methanol	Farblos, Nadel - -
<b>D</b> /CdOAc	50/10	(C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im)[BF <sub>4</sub> ]	- <i>en</i> Methanol	- Farblos, Nadel -
	30/30		- <i>en</i> Methanol	- - -
	10/50		- <i>en</i> Methanol	- Orangefarben, Block -
<b>D</b> /Cd(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	50/10	(C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im)[BF <sub>4</sub> ]	- <i>en</i> Methanol	- Orangefarben, Block Orangerot, Plättchen
	30/30		- <i>en</i> Methanol	Farblos, Nadel Farblos, Nadel -
	10/50		- <i>en</i> Methanol	- Farblos, Nadel -
<b>C</b> /CdCO <sub>3</sub>	50/10	(C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im)[BF <sub>4</sub> ]	- <i>en</i> Methanol	- Orangefarben, Block Farblos, Nadel
	30/30		- <i>en</i> Methanol	- - Farblos, Nadel
	10/50		- <i>en</i> Methanol	- - Farblos, Nadel

Schlussendlich wurde in einer letzten Versuchsreihe der Einfluss verschiedener IL-Kationen und -Anionen auf das Produktbildungsverhalten von **2** untersucht. Die dafür durchgeführten Reaktionen, sowie das Aussehen der kristallinen Produkte sind in Tabelle 7 zu sehen.

Tabelle 7: Reaktionen von M2 in Mischreihen mit verschiedener ILs, verwendete Auxiliare, sowie das Aussehen der kristallinen Produkte

Edukt-Gemisch	IL	Menge mg/mg	Auxiliar	Kristallfarbe
M2	(C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im)[BF <sub>4</sub> ]/ (C <sub>Benzyl</sub> C <sub>1</sub> Im)[BF <sub>4</sub> ]	450/50	- <i>en</i> Methanol	- Orangefarben, gelb Orangefarben
		400/100	- <i>en</i> Methanol	- Orangefarben Orangefarben
		350/150	- <i>en</i> Methanol	- Orangefarben Orangefarben
		300/200	- <i>en</i> Methanol	- Orangefarben Orangefarben
		250/250	- <i>en</i> Methanol	- Orangefarben Farblos
		200/300	- <i>en</i> Methanol	- Orangefarben -
		150/350	- <i>en</i> Methanol	- Orangefarben -
		100/400	- <i>en</i> Methanol	- Orangefarben -
		50/450	- <i>en</i> Methanol	- Orangefarben -
M2	(C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im)[BF <sub>4</sub> ]/ (C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im)[BF <sub>4</sub> ]	450/50	- <i>en</i> Methanol	Orangefarben Orangefarben Orangefarben
		400/100	- <i>en</i> Methanol	Orangefarben Orangefarben Orangefarben
		350/150	- <i>en</i> Methanol	Orangefarben Orangefarben Orangefarben
		300/200	- <i>en</i> Methanol	Orangefarben Orangefarben Orangefarben
		250/250	- <i>en</i>	Orangefarben Orangefarben

## DISKUSSION DER ERGEBNISSE TEIL B

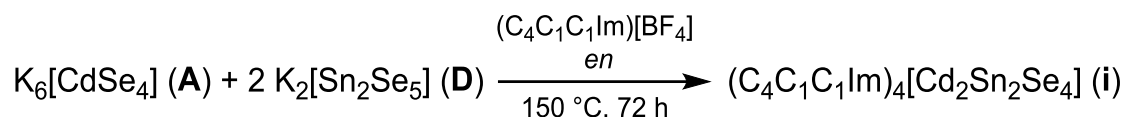
			Methanol	Orangefarben
		200/300	- <i>en</i> Methanol	Orangefarben Orangefarben Orangefarben
		150/350	- <i>en</i> Methanol	Orangefarben Orangefarben Orangefarben
		100/400	- <i>en</i> Methanol	Orangefarben Orangefarben Orangefarben
		50/450	- <i>en</i> Methanol	Orangefarben Orangefarben Orangefarben
M2	(C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im)[BF <sub>4</sub> ]/ (C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im)Br	450/50	- <i>en</i> Methanol	- Orangefarben, rot -
		400/100	- <i>en</i> Methanol	- Orangefarben, rot -
		350/150	- <i>en</i> Methanol	- Orangefarben, rot -
		300/200	- <i>en</i> Methanol	- Orangefarben, rot -
		250/250	- <i>en</i> Methanol	- Orangefarben, rot -
		200/300	- <i>en</i> Methanol	- Orangefarben, rot -
		150/350	- <i>en</i> Methanol	- Orangefarben, rot -
		100/400	- <i>en</i> Methanol	- Orangefarben, rot -
		50/450	- <i>en</i> Methanol	- Orangefarben, rot -
M2	(C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im)[BF <sub>4</sub> ]/ (C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im)I	450/50	- <i>en</i> Methanol	- Orangefarben, rot -
		400/100	- <i>en</i> Methanol	- Orangefarben, rot -

		350/150	- <i>en</i> Methanol	- Orangefarben, rot -
		300/200	- <i>en</i> Methanol	- Orangefarben, rot -
		250/250	- <i>en</i> Methanol	- Orangefarben, rot -
		200/300	- <i>en</i> Methanol	- Orangefarben, rot -
		150/350	- <i>en</i> Methanol	- Orangefarben, rot -
		100/400	- <i>en</i> Methanol	- Orangefarben, rot -
		50/450	- <i>en</i> Methanol	- Orangefarben, rot -

Alle orangefarbenen Kristalle, besaßen unterschiedlichen Habitus von blockförmig über rautenförmig zu plättchenartig. Da aufgrund der Farbe und der Habitus angenommen wurde, dass es sich bei all diesen Kristallen um bekannte Verbindungen handelte, wurde beispielhaft für jeden Habitus ein Kristall untersucht. Bei allen handelte es sich um die Verbindung  $(C_4C_1C_1Im)_4[Sn_6Se_{14}]^{[29]}$ . Kristalle mit roter Färbung waren zumeist sehr klein und wurden daher nicht untersucht, ebenso wenig wie farblose Kristalle.

### 3B.1.1 Synthese des Salzes $(C_4C_1C_1Im)_4[Cd_2Sn_2Se_4]$ (i) und vorgeschlagene Struktur des Anions $[Cd_2Sn_2Se_4]^{4-}$ (ia) im Kristall

Verbindung i wurde, wie in Schema 15 gezeigt, aus der Reaktion M2 in  $(C_4C_1C_1Im)[BF_4]$  mit Zusatz von *en* bei 150 °C in Form roter, quadratischer Plättchen erhalten.



Schema 15: Darstellung von Verbindung *i*.

*i* kristallisiert in der orthorhombischen Raumgruppe *Pmma* mit acht Formeleinheiten pro Elementarzelle. Für die Struktur des Anions in *i* kann an dieser Stelle nur ein Vorschlag gemacht werden, der auf einer von C. DONSBACH vorgeschlagenen Struktur basiert:<sup>[36]</sup> Die Abmessungen der Elementarzelle von  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_4[\text{Hg}_2\text{Sn}_2\text{Se}_4]$  sind der von *i* so ähnlich, dass von einer homologen Verbindung ausgegangen wird, obgleich eine Strukturanalyse infolge des schlechten Datensatzes nicht gelang. Liegt eine Verbindung isostrukturell zu  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_4[\text{Hg}_2\text{Sn}_2\text{Se}_4]$  vor, so wird die Anionenstruktur aus zweidimensionalen Schichten aus eckenverknüpften  $[(\text{Cd}/\text{Sn})\text{Se}_4]$ -Tetraedern gebildet. Dabei sind immer vier Tetraeder-Einheiten zu einem T2-Supertetraeder verbunden, welche wiederum über gemeinsame Ecken zu Schichten verknüpft sind, die parallel zur *ab*-Ebene angeordnet sind. In Abbildung 12 links ist ein Ausschnitt einer der Schichten zu sehen, Abbildung 12 rechts zeigt die Anordnung der Schichten in der Elementarzelle. Die Kationen sind aller Wahrscheinlichkeit nach zwischen den Schichten lokalisiert.

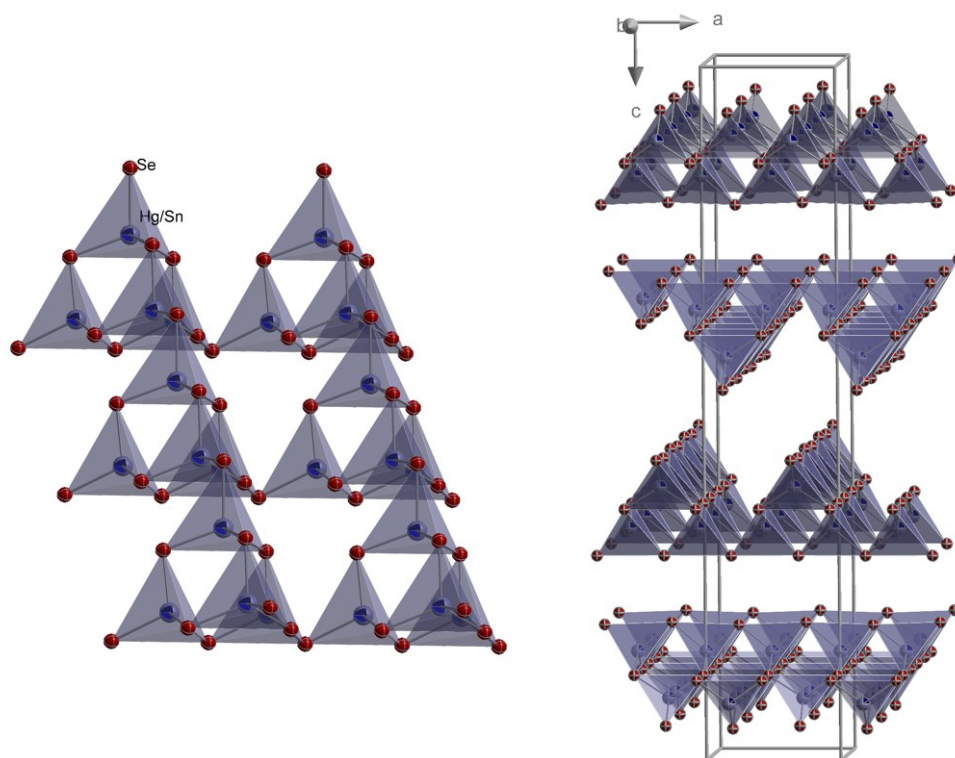
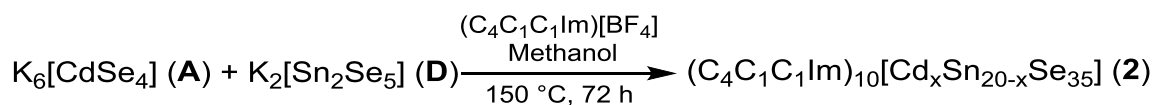


Abbildung 12: Links: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $(C_4C_1C_1Im)_4[Hg_2Sn_2Se_4]$ , das zu Verbindung **1** isostrukturell sein sollte; rechts: Anordnung der Anionen von  $(C_4C_1C_1Im)_4[Hg_2Sn_2Se_4]$  in der Elementarzelle.

### 3B.1.2 Synthese und Kristallstruktur von $(C_4C_1C_1Im)_{10}[Cd_xSn_{20-x}Se_{35}]$ (**2**)

Wie in Tabelle 4 zu sehen ist, wurde in einer weiteren Versuchsreihe bei  $T = 120\text{ °C}$  die Art des zugesetzten Auxiliars variiert. Die Reaktionen wurden alle in  $(C_4C_1C_1Im)[BF_4]$  durchgeführt. Die orangefarbenen Kristalle wurden über Einkristallstrukturanalyse als die bekannte Verbindung  $(C_4C_1C_1Im)_4[Sn_6Se_{14}]$ <sup>[29]</sup> identifiziert, während es sich bei den farblosen Kristallen um kristallisierte IL handelt. Einzig die Einkristallstrukturanalyse der gelben Kristalle aus den Reaktionen von M3 und M5 mit Zusatz von Methanol zeigten die Bildung der neuen Verbindung  $(C_4C_1C_1Im)_{10}[Cd_xSn_{20-x}Se_{35}]$  (**2**) gemäß Schema 16.



Schema 16: Darstellung von Verbindung **2**.

Verbindung **2** kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe  $P\bar{3}$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Anion  $[\text{Cd}_x\text{Sn}_{20-x}\text{Se}_{35}]^{10-}$  ist ein T4-artiger Cluster. Dem Ladungsausgleich dienen vermutlich die Kationen der IL, die durch die Differenzfourieranalyse allerdings nicht lokalisierbar waren. Das Clusteranion ist aus insgesamt 20  $[\text{MSe}_4]$ -Tetraedern ( $\text{M} = \text{Cd}, \text{Sn}$ ) aufgebaut, die über ihre Ecken zu dem in Abbildung 13 gezeigten T4-Supertetraeder verknüpft sind. Aufgrund der sehr ähnlichen Elektronenzahlen von Cd und Sn ist es im Rahmen der Strukturaufklärung nicht möglich, deren Zuordnung auf den Metallatombitionen vorzunehmen. Die Abstände der Cd/Sn-Atome zu den endständigen Se-Atomen betragen  $2,2511(1) \text{ \AA}$ , während die Cd/Sn–Se-Abstände im Inneren des Moleküls mit  $2,5117(2) - 2,6182(2) \text{ \AA}$  naturgemäß ein wenig länger sind. In  $\langle 010 \rangle$ -Richtung sind die Cluster um  $49,456^\circ$  gegeneinander verkippt, in  $\langle 001 \rangle$ -Richtung um  $17,534^\circ$ . Aufgrund der geringen Qualität des Datensatzes konnte die Position der Kationen in der Elementarzelle nicht bestimmt werden. In Abbildung 13 ist ein T4-artiges Anion von **2** dargestellt, Abbildung 14 zeigt die Anordnung der Anionen in der Elementarzelle.

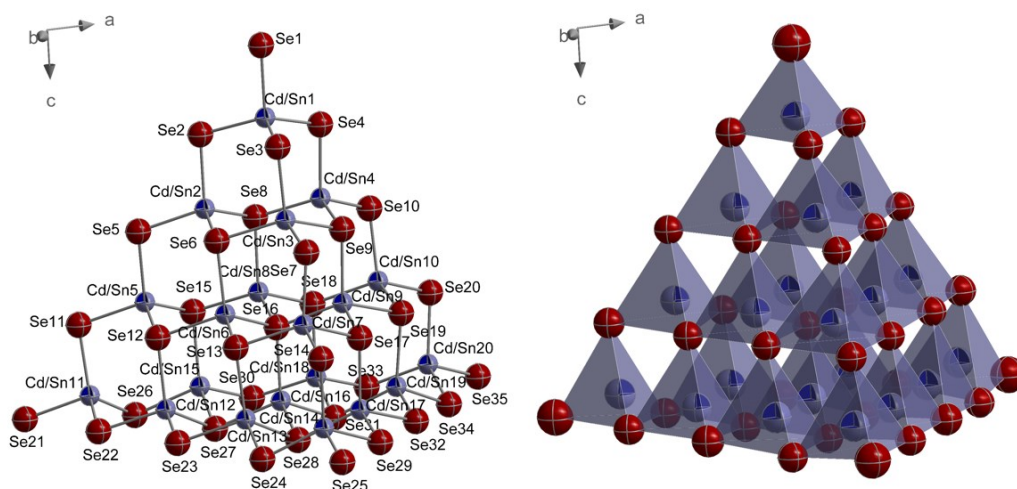


Abbildung 13: Molekülstruktur des Anions in **2**. Links: Nummerierung aller symmetrieunabhängiger Atome; rechts: Polyeder zur Veranschaulichung der Struktur des Anions.



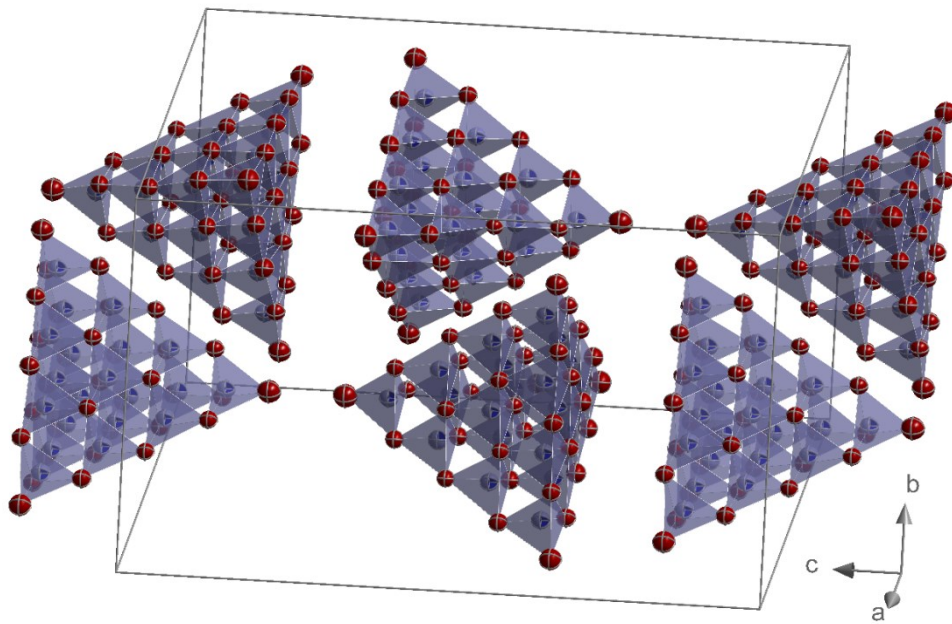


Abbildung 14: Anordnung der Anionen von **2** in der Elementarzelle.

Das Vorliegen isolierter T4-Cluster in Anionen-Substrukturen findet man nicht oft in der Chemie der Chalkogenidometallate. Durch ihre vergleichsweise hohe negative Ladung sind sie schwierig zu stabilisieren, doch gelang es Wu *et al.* erstmals 2010.<sup>[37]</sup> Häufiger ist ihr Vorkommen als Bausteine in ausgedehnet Netzwerken.

Fazit: Auch über ionothermale Synthese erfolgte keine Reindarstellung von **A** und **B**. Die Reaktionen von **A** und **B** mit den Selenidostannat-Verbindungen **C** und **D** führte zur Bildung zweier neuer Verbindungen **i** und **2**, die in ihrem Anionen jeweils sowohl Sn- als auch Cd-Atome enthalten. Die Struktur des Anions in **i** konnte bislang nicht aufgeklärt werden. Die Molekülstruktur des Anions von **2** wurde hingegen zweifelsfrei bestimmt, wenngleich auf den Metallatompositionen mittels Röntgenstrukturanalyse die Positionen der Sn- und Cd-Atome nicht unterschieden werden konnten.

### 3B.2 Reaktionen der Selenidocadmate **A** und **B** sowie des Selenidostannats **D** mit Selenidowolframaten

Im Rahmen der Bachelorarbeit von P. DEHLER sollte die Chemie der Selenidometallate auf entsprechende komplexe Anionen mit Atomen des

Übergangsmetalls Wolfram übertragen werden. Daher sollten zunächst die bereits literaturbekannte Selenidowolframat-Verbindung  $K_2[WSe_4]$  hergestellt und daran ionothermale Umsetzungen durchgeführt werden. Dazu wurde  $K_2Se$  mit W und Se in einer Kieselglasampulle mithilfe eines Sauerstoff/Methangasbrenners bei 1300 – 1500°C zur Reaktion gebracht, wie in Schema 17 gezeigt.

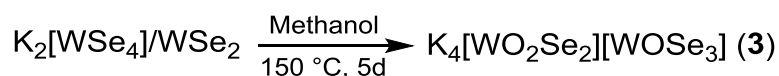


Schema 17: Darstellung des Feststoffgemisches  $K_2[WSe_4]/WSe_2$ .

Nach dem Abkühlen wurde der Feststoff fein gemörsert und über RPD untersucht. Es zeigte sich, dass ein Gemisch aus  $K_2WSe_4$  und  $WSe_2$  entstanden war. Über solvothermale Extraktion sowie in mehreren nasschemischen Ansätzen wurde das Gemisch aufbereitet.

### 3B.2.1 Synthese und Kristallstruktur von $K_4[WO_2Se_2][WSe_3]$ (3)

Aus der solvothermalen Reaktion mit Methanol als Lösungsmittel konnten rote Kristalle isoliert werden, die als  $K_4[WO_2Se_2][WSe_3]$  (3) identifiziert wurden. Die Reaktionsgleichung ist in Schema 18 gezeigt. Bislang ist noch unklar, woher die Sauerstoff-Liganden der Wolframat-Anionen kommen, es wäre möglich, dass sie entweder aus im Methanol gelösten Spuren von Sauerstoff stammen, oder dass infolge der Undichtigkeit des Autoklaven während des Abkühlvorgangs Sauerstoff in das Reaktionsgefäß gelangte.



Schema 18: Darstellung von 3.

3 kristallisiert in Form roter Blöcke in der orthorhombischen Raumgruppe *Pnma* mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die W-Atome im Anion sind jeweils tetraedrisch von ihren Liganden umgeben. Eines der W-Atome trägt zwei O- und zwei Se-Liganden, während das andere einen O- und drei Se-Liganden trägt. Beide W-Atome besitzen somit die Oxidationsstufe +VI. Die insgesamt vierfach negative Ladung wird durch vier  $K^+$ -Kationen ausgeglichen, die zwischen den Anionen angeordnet sind. Die W–Se Abstände innerhalb der Anionen betragen

2,287(1) – 2,499(8) Å und überstrecken damit im Vergleich mit  $K_2[WSe_4]$  einen größeren Bereich (2,3050(7) – 2,3266(9) Å).<sup>[38]</sup> Die W–O-Abstände betragen 1,590(5) – 1,733(7) Å und sind im Vergleich mit den W–O-Abständen in  $K_2[WO_4]$  (1,76 – 1,80 Å)<sup>[39]</sup> insgesamt ein wenig kürzer. Größere W–Se-Abstände korrelieren mit kleineren W–O-Abständen, da es hier zu einer Konkurrenz um die Orbitale am W-Atom kommt. Die beiden W-Atome haben einen Abstand von 5,522(2) Å zueinander. Jedes K-Atom ist mit K–Se-Abständen von 3,4894(1) – 3,7667(1) Å von sieben Se-Atomen und mit K–O-Abständen von 2,8376(1) und 2,8591(1) Å von zwei O-Atomen umgeben, während die Se-Atome von jeweils fünf K-Atomen umgeben sind, und die O-Atome von drei (O1) oder vier (O2, O3) K-Atomen umgeben sind, und die O-Atome von drei (O1) oder vier (O2, O3) K-Atomen umgeben sind, und die O-Atome von drei (O1) oder vier (O2, O3) K-Atomen umgeben sind. Die Se-Atome bilden also mehr Wechselwirkungen zu den K-Atomen aus, als die O-Atome, was sich größeren Bindungsabständen niederschlägt. Abbildung 15 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur des Anions von **3**, in Abbildung 16 ist die Packung der Kationen und Anionen von **3** im Kristall zu sehen.

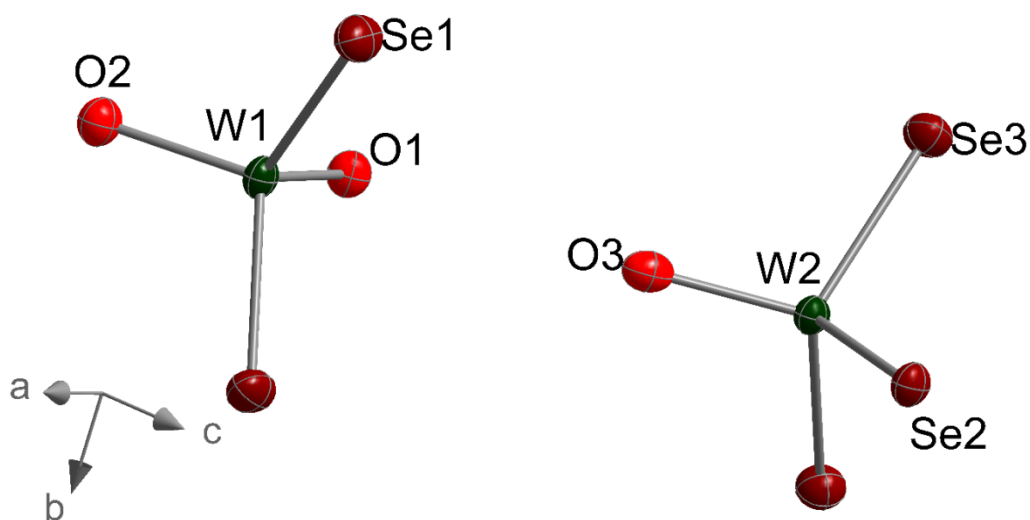


Abbildung 15: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **3**.

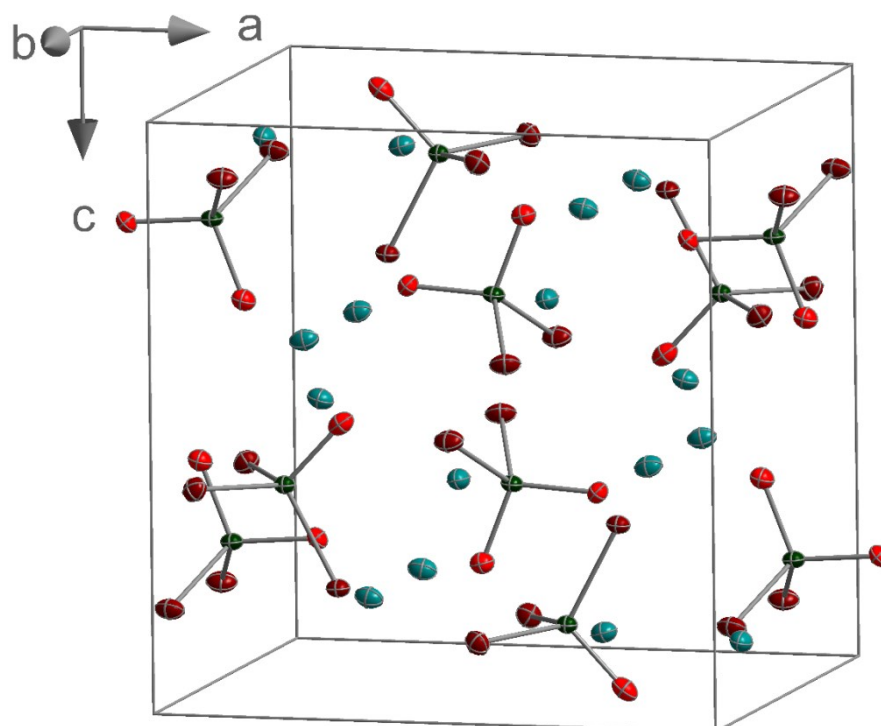
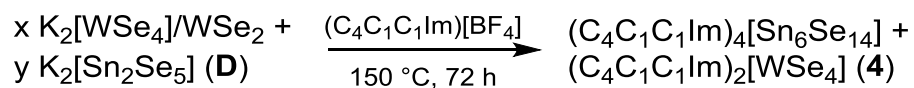


Abbildung 16: Packung der Anionen und Kationen von **3** in der Elementarzelle.

### 3B.2.2 Synthese und Kristallstruktur von $(C_4C_1C_1Im)_2[WSe_4]$ (**4**)

Da eine Aufreinigung des Selenidowolframat-Produktgemisches zur Reindarstellung von  $K_2[WSe_4]$  nicht erfolgreich war, wurde dieses wie vorliegend weiter verwendet. In einem ersten Ansatz wurde das Wolframat-Gemisch mit **D** in verschiedenen Stoffmengenverhältnissen zusammengebracht und mit  $(C_4C_1C_1Im)[BF_4]$  erhitzt. In Schema 19 ist dieser Reaktionsverlauf dargestellt.



Schema 19: Darstellung von **4**.

Es konnten aus allen Ansätzen orangefarbene nadelförmige Kristalle der bekannten Verbindung  $(C_4C_1C_1Im)_4[Sn_6Se_{14}]$ <sup>[29]</sup> in tieferer IL erhalten werden. Da keine anderen Kristalle und kein anderer Feststoff gebildet wurden, schien die Wolfram-Spezies komplett in der IL gelöst vorzuliegen. Daher wurden die Ampullen zunächst gedreht, um Kristalle und IL voneinander zu trennen. Die recht viskose IL wurde im Folgenden auf unterschiedliche Art und Weise behandelt. Ein Teil

wurde aus den Ampullen entfernt und mit THF überschichtet oder in Methanol gelöst und mit THF unterschichtet. Ein anderer Teil verblieb unbehandelt in der Ampulle. Während sich aus den Über- bzw. Unterschichtungsansätzen keine Kristalle bildeten, konnten nach einigen Monaten aus der unbehandelten IL rote Kristalle isoliert werden. Über Einkristallstrukturanalyse wurden diese als  $(C_4C_1C_1Im)_2[WSe_4]$  (**4**) identifiziert.

Verbindung **4** kristallisiert in Form roter Blöcke in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das W-Atom ist auch hier tetraedrisch von seinen vier Se-Liganden umgeben und besitzt damit die Oxidationsstufe +VI. Die zweifach negative Gesamtladung wird durch zwei  $(C_4C_1C_1Im)^+$ -Kationen ausgeglichen. Die W–Se-Abstände sind mit 2,310(1) – 2,324(1) Å nahezu gleich lang. Mit Se–W–Se-Winkeln von 108,48(4) – 110,47(4) ° bildet das Anion ein nahezu ideales Tetraeder. Die Se-Liganden Se1 und Se2 bilden Wasserstoffbrücken zu den H-Atomen der Imidazoliumringe und der Alkylketten der Kationen aus. In Abbildung 17 ist die Struktur von **4** im Kristall zu sehen, Abbildung 18 zeigt die Packung der Anionen und Kationen von **4** in der Elementarzelle.

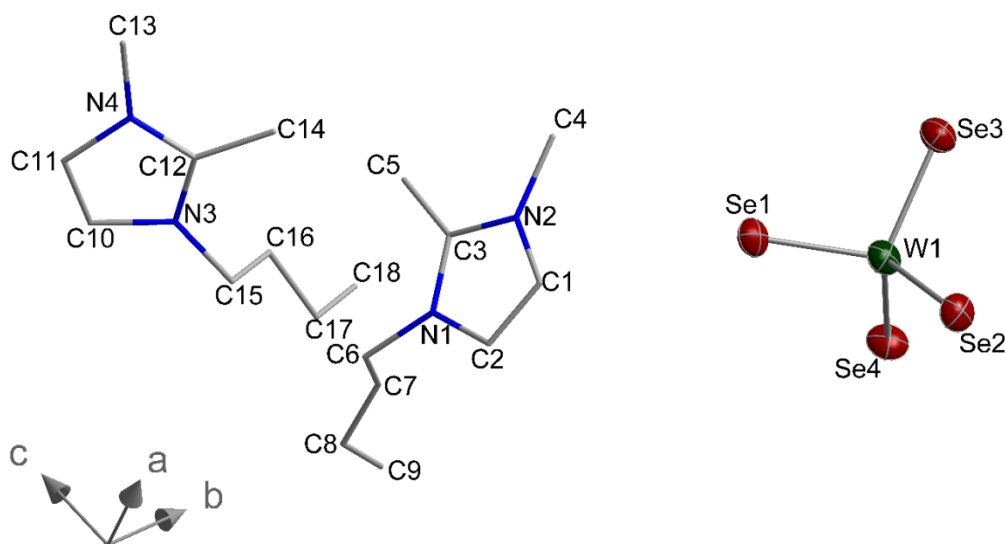


Abbildung 17: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **4**.

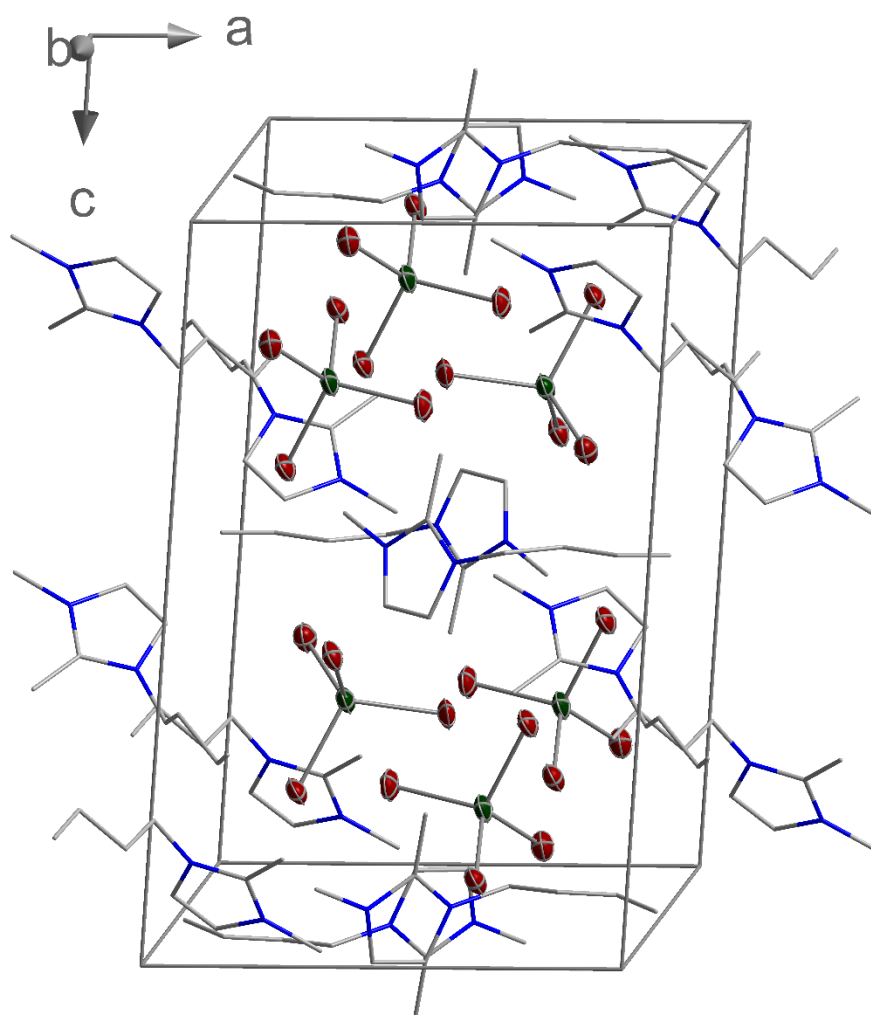


Abbildung 18: Packung der Anionen und Kationen von **4** in der Elementarzelle.

Erhitzte man nur das  $K_2[WSe_4]/WSe_2$ -Gemisch in  $(C_4C_1C_1Im)[BF_4]$ , erhielt man mit und ohne Auxiliar eine tiefrote, viskose Lösung und schwarzen Feststoff. Bisher ist es noch nicht gelungen, in dieser IL-Lösung eine Wolframat-Spezies nachzuweisen oder daraus zu kristallisieren. Möglicherweise begünstigt **D** die Bildung von **4** und ist daher als Se-Quelle in der Reaktion notwendig.

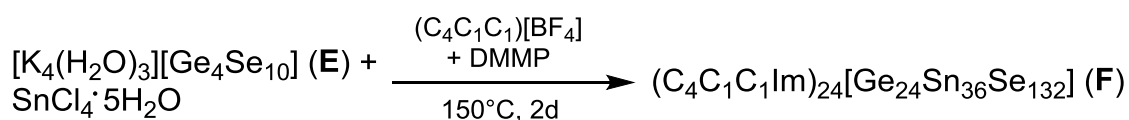
Abschließend wurde das  $K_2[WSe_4]/WSe_2$ -Gemisch in verschiedenen Stoffmengenverhältnissen mit  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$  in  $(C_4C_1C_1Im)[BF_4]$  umgesetzt. Dabei wurde sowohl die Zugabe von Auxiliar (kein Auxiliar, *en*, Methanol) variiert, als auch die Reaktionstemperatur (120 °C, 150 °C). Es konnten sowohl bei 120 °C als auch bei 150 °C verschiedene kristalline Feststoffe erhalten werden, welche

jedoch nicht einkristallin waren oder bereits bekannte Selenidostannat-Anionen enthielten.

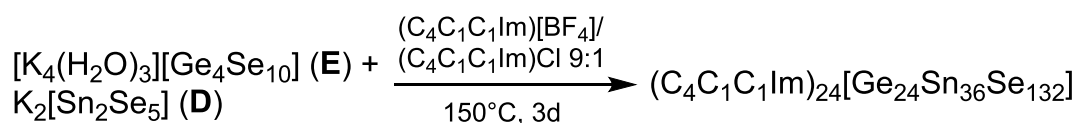
Fazit: Die Synthese von  $K_2[WSe_4]$  über Hochtemperatur-Reaktion mit anschließender solvothermaler Extraktion ist nicht gelungen. Es lag ein Gemisch aus  $K_2[WSe_4]$  und  $WSe_2$  vor, aus welchem nach der solvothermalen Reaktion Verbindung **3** hergestellt wurde. Das Anion in **3** besitzt W-Atome von denen je eines zwei O- und zwei Se-Liganden besitzt, während das andere von einem O- und drei Se-Liganden umgeben ist. Die ionothermale Reaktion des Wolframat-Gemisches mit **D** führte zur Bildung von Verbindung **4**. Bisläng konnte kein kristallines Produkt erhalten werden, in dessen Anion sowohl Sn- als auch W-Atome zu finden sind.

## Teil C: Variation und Erweiterung der Synthese von Salzen des „Zeoball“-Anions $[\text{Ge}_{24}\text{Sn}_{36}\text{Se}_{132}]^{24-}$

In diesem Teil werden die Ergebnisse diskutiert, die aus Reaktionen erhalten wurden, denen die Synthese von Salzen des „Zeoball“-Anions zugrunde lag. Von S. SANTNER war die Synthese von Salzen des „Zeoball“-Anions dahingehend optimiert worden, dass man nun verschiedene Varianten davon weitestgehend phasenrein herzustellen vermag. Dennoch ließen diese Optimierungsversuche weiterhin Raum für Verbesserungen. Es wurde ein Syntheseweg ausgewählt, bei dessen Produkten in der Einkristallstrukturanalyse neben dem „Zeoball“-Anion auch die IL-Kationen verfeinert werden konnten.<sup>[31, 35]</sup> Dies war insofern nötig, als unter anderem untersucht werden sollte, ob es möglich ist, Kationen auszutauschen. Während in der ursprünglich etablierten Synthese von LIN *et al.* wie in Schema 20 gezeigt 56 mg  $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$  (**E**) mit 42 mg  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  in 500 mg  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$  mit 50  $\mu\text{L}$  DMMP umgesetzt wurden,<sup>[30]</sup> wurde in der optimierten Variante **D** als Quelle für Sn-Atome verwendet, wie in Schema 21 zu sehen ist. Außerdem wurde die Reaktion in einem IL-Gemisch von 450 mg  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$  und 50 mg  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})\text{Cl}$  ohne den Zusatz von DMMP durchgeführt. Die Reaktionsdauer betrug 48 h – 72 h bei 150 °C.



Schema 20: Synthese des „Zeoball“-Salzes gemäß Literatur.<sup>[30]</sup>



Schema 21: Optimierte Synthese des „Zeoball“-Salzes.<sup>[35]</sup>

Bevor mit den eigentlichen Reaktionen begonnen wurde, wurde zunächst versucht, die vorliegende „Zeoball“-Synthese noch weiter zu optimieren. Da die ersten Synthesen den Eindruck erweckten, als hätten die Edukte nicht vollständig miteinander reagiert, wurde untersucht welchen Einfluss die Position des Eduktgemisches in der Ampulle auf die Produktbildung hat. Außerdem wurde getestet, inwiefern die Abkühlrate des Ofens für die Kristallbildung



ausschlaggebend ist. Dafür wurden parallel zwei Versuchsreihen angefertigt, bei denen die Ampullen wie folgt befüllt wurden:

i: erst beide ILs, dann beide Edukte

ii: erst  $(C_4C_1C_1Im)[BF_4]$ , dann beide Edukte, dann  $(C_4C_1C_1Im)Cl$

iii: erst beide Edukte, dann beide ILs.

Die erste Versuchsreihe wurde in einem Ofen mit Temperaturprogramm erhitzt, das nach schnellem Aufheizen auf 150 °C und 48 h Tempern bei dieser Temperatur mit einer Abkühlrate von 1 °C/h auf Raumtemperatur abkühlte. Die zweite Versuchsreihe wurde in einem Ofen erhitzt, der nach schnellem Aufheizen auf 150 °C und 96 h Tempern bei dieser Temperatur das Heizen dann vollständig abstellte. Nach dem Abkühlen wurden beide Versuchsreihen optisch begutachtet. Es zeigte sich, dass die meisten, größten und saubersten Kristalle erhalten wurden, wenn sich die Edukte zwischen beiden ILs befanden (Ansatzreihe ii). Es fiel auf, dass in den Ampullen aus der Versuchsreihe im zweiten Ofen die IL komplett trüb war, während sie in den Ampullen aus dem ersten Ofen immer noch klar vorlag. Da die Ampullen im ersten Ofen in einem Reagenzglashalter aus Metall erhitzt wurden, während sie im zweiten Ofen in einem Sandbad steckten, wurde angenommen, dass sich das Sandbad selbst im Ofen zu stark erhitzte und damit die IL in den Ampullen zersetzt wurde. In einer zweiten Ansatzreihe im zweiten Ofen wurden die Ampullen daher in einem Becherglas stehend erhitzt und nach dem Abkühlen war auch hier die IL klar. Die meisten Kristalle konnten hier ebenfalls aus Ansatzreihe ii erhalten werden. Außerdem schien die Kristallqualität hier besser als nach langsamem Abkühlen.

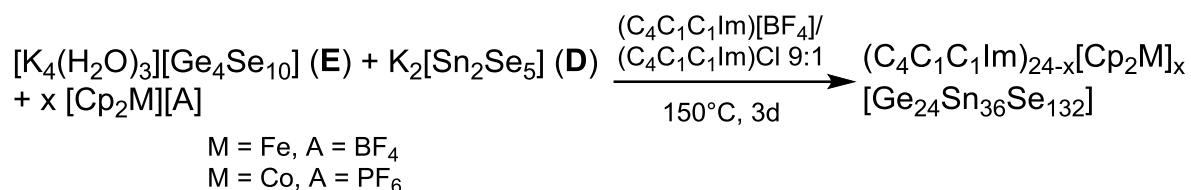
### 3C.1 Reaktionen in Gegenwart von Metalloceniumsalzen

Schon seit Entdeckung der „Zeoball“-Struktur, ist das Bestreben groß, kleine Moleküle in den Hohlraum des sphärischen Anions einzulagern. Es sollte nun versucht werden, hier im Austausch von einem oder mehreren IL-Kationen, kationische Übergangsmetallkomplexe in das Zeoball-Anion einzubringen. Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Metallocenium-Salze Ferrocenium Tetrafluoroborat,  $[Cp_2Fe][BF_4]$ , sowie Cobaltocenium Hexafluorophosphat,

## DISKUSSION DER ERGEBNISSE TEIL C

[Cp<sub>2</sub>Co][PF<sub>6</sub>], verwendet. Die Metallocenium-Salze wurden dafür dem Reaktionsgemisch für die „Zeoball“-Synthese von Anfang an beigemischt weil das fertige gebildete „Zeoball“-Salz sehr schlecht löslich ist.

Dem Eduktgemisch wurden [Cp<sub>2</sub>Fe][BF<sub>4</sub>] oder [Cp<sub>2</sub>Co][PF<sub>6</sub>] in verschiedenen Mengenanteilen beigemischt und die Reaktion anschließend, wie in Schema 22 gezeigt, unter den zuvor beschriebenen Bedingungen durchgeführt.



Schema 22: Synthesepfad für die Darstellung von „Zeoball“-Salzen unter Zugabe von Metalloceniumsalzen.

Die Synthesen von „Zeoball“-Salzen in Gegenwart von Metalloceniumsalzen und das Aussehen der kristallinen Produkte der ersten Versuchsreihen sind in Tabelle 8 aufgelistet und werden im Folgenden erläutert.

Tabelle 8: Menge zugesetzter Metalloceniumsalze in Reaktionen gemäß Schema 22 und Aussehen der kristallinen Produkte. Grün unterlegte Felder zeigen die Bildung neuer Verbindungen an.

Metalloceniumsalz	Menge in mg	Kristallfarbe und -form
[Cp <sub>2</sub> Fe][BF <sub>4</sub> ]	10	Rot, Block
	30	wenige Blöcke, rot; gelb, Nadel
	50	wenige Blöcke, rot; gelb, farblos, Nadel
[Cp <sub>2</sub> Co][PF <sub>6</sub> ]	10	Rot, Oktaeder (ii)
	30	-
	50	-

In den Ampullen, die [Cp<sub>2</sub>Fe][BF<sub>4</sub>] enthielten, befand sich nach der Reaktion am Boden der Ampullen immer schwarzer und manchmal zudem orangefarbener Feststoff. Es hatten sich rote und gelbe, nadelförmige Kristalle gebildet, die überstehende IL war orangefarben, sehr viskos und sie wurde mit steigendem [Cp<sub>2</sub>Fe][BF<sub>4</sub>] Gehalt fest. Die roten Kristalle enthielten bekannte Varianten des „Zeoball“-Salzes. Die gelben nadelförmigen Kristalle wurden nicht charakterisiert.

In den Ampullen, in denen [Cp<sub>2</sub>Co][PF<sub>6</sub>] zugegeben worden war, entstand am Boden der Ampullen brauner, roter und orangefarbener Feststoff. Nur in den Reaktionsansätzen mit 10 mg [Cp<sub>2</sub>Co][PF<sub>6</sub>] bildeten sich rote oktaederförmige

Kristalle, welche über Einkristallstrukturanalyse untersucht wurden. Es wurde eine Elementarzelle bestimmt, deren Abmessungen auf ein neues „Zeoball“-Salz  $(C_4C_1C_1Im)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$  (ii) ( $a = 26,6 \text{ \AA}$ ;  $c = 61,5 \text{ \AA}$ ;  $\gamma = 120^\circ$ ;  $V = 37760,5 \text{ \AA}^3$ ) schließen lassen. Eine Strukturaufklärung wurde aufgrund des schlechten Datensatzes jedoch nicht durchgeführt.

Eine  $\mu$ -RFA-Messung der Kristalle zeigte einen Atomanteil von 1,57 % Cobalt, was zunächst die Vermutung zuließ, dass Cobalt in der Verbindung vorhanden ist. In welcher Form der Einschluss stattfand, konnte allerdings nicht geklärt werden. Da in der Kristallstrukturanalyse kein Cobalt detektiert werden konnte, handelte es sich wahrscheinlich eher um Oberflächenanhaftungen auf dem Kristall. Auffällig bei allen Reaktionsgemischen war die grüne Farbe der überstehenden IL. Dies lässt auf die Bildung von  $CoCl_2$  oder komplexen Chloridokobaltaten schließen, welche wasserfrei allesamt eine blaue Farbe aufweisen und in der gelblich verfärbten IL gelöst eine grüne Farbe hervorrufen würden. Diese Vermutung konnte bislang jedoch nicht analytisch bestätigt werden.

Da bei der Bildung des Zeoball-Anions die Imidazolium-Kationen der IL offenbar für den Ladungsausgleich bevorzugt werden, wurde in einer weiteren Versuchsreihe mit  $[Cp_2Fe][BF_4]$  zunächst keine IL verwendet. Da  $[Cp_2Fe][BF_4]$  jedoch mit  $178^\circ C$  einen relativ hohen Schmelzpunkt besitzt, musste das Reaktionsgemisch auf mindestens  $180^\circ C$  erhitzt werden. Da der Inhalt der Ampulle nach Abkühlen des Ofens optisch nicht den Anschein einer erfolgreichen Reaktion machte, wurde der Ansatz noch einmal auf  $210^\circ C$  erhitzt. Nach Abkühlen wurde ein festes, blauschwarzes Gemisch erhalten, aus dem sich keine Kristalle isolieren und keine sonstigen charakterisierbaren Bestandteile finden ließen. Auch der Zusatz von 50 mg oder 125 mg  $(C_4C_1C_1Im)[BF_4]$  sowie die Zugabe von Auxiliaren führten nur zur Bildung von orangefarbenen Kristallen, die als Ferrocen identifiziert wurden, das der thermischen Behandlung nach Reduktion standgehalten hatte.

Um weiterhin den Einbau von Imidazolium-Kationen zu verhindern und den Einbau von Metallocenium-Kationen zu begünstigen, wurde eine Versuchsreihe mit  $(C_4C_1Pyr)[BF_4]$  durchgeführt. Dazu wurde auch hier  $[Cp_2Fe][BF_4]$  oder  $[Cp_2Co][PF_6]$  in verschiedenen Mengen dem Zeoball-Eduktgemisch hinzugefügt.

Zusätzlich wurden 250 mg  $(C_4C_1Pyr)[BF_4]$  zugefügt und das Gemisch mit oder ohne DMMP für 72h bei 150 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen konnten in den Ansätzen mit dem Cobaltocenium-Salz keine kristallinen Produkte gefunden werden. In allen Fällen befand sich am Boden der Ampullen brauner und roter Feststoff, die überstehende IL war in allen Ampullen braun und fest.

Aus den Reaktionen mit dem Ferrocenium-Salz und DMMP dagegen konnten aus den Ansätzen mit Zugabe von 10 mg Ferrocenium-Salz sowie aus Ansätzen mit Zugabe von 60 mg Ferrocenium-Salz rote Kristalle isoliert werden, die zwei neue Elementarzellen zeigten, deren Abmessungen Rückschluss auf neue „Zeoball“-Salze  $(C_4C_1Pyr)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$  (iii) ( $a = 49,9 \text{ \AA}$ ;  $b = 28,8 \text{ \AA}$ ;  $c = 48,8 \text{ \AA}$ ;  $\beta = 109,9^\circ$ ;  $V = 66013,6 \text{ \AA}^3$ ) und  $(C_4C_1Pyr)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$  (iv) ( $a = 29,1 \text{ \AA}$ ;  $c = 68,6 \text{ \AA}$ ;  $\gamma = 120^\circ$ ,  $V = 50353,6 \text{ \AA}^3$ ) zulassen. Eine Strukturaufklärung war aufgrund der geringen Qualität des Datensatzes jedoch nicht möglich.

In allen Reaktionsansätzen ohne DMMP entstand lediglich schwarzer und gelber Feststoff, die überstehende IL war auch hier fest.

Generell gilt für die Ansätze, aus denen Kristalle des „Zeoball“-Salzes erhalten werden konnten, dass das Metallocenium-Salz nur in geringen Mengen von etwa 10 mg vorlag. Bei Zusatz von größeren Mengen (bis 60 mg), konnte keine Kristallbildung mehr beobachtet werden. In diesem Fall scheinen bevorzugt Redoxreaktionen im Reaktionssystem abzulaufen, die die Bildung des Zeoball-Salzes unterdrücken. Eine Ausnahme bildet die Reaktion unter Verwendung von  $[Cp_2Fe][BF_4]$  und DMMP in  $(C_4C_1Pyr)[BF_4]$ .

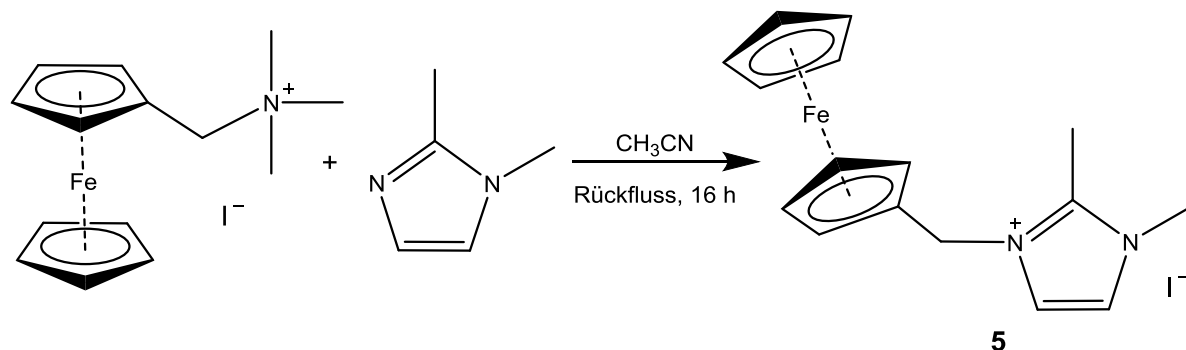
Im Rahmen der Bachelorarbeit von H. NUßHÄR wurden einige Parameter an dem hier beschriebenen Reaktionssystem verändert. Zum einen wurde das Reaktionsverhalten bei Verwendung weiterer ILs untersucht und zum anderen wurde auch  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$  als Quelle für Sn-Atome verwendet. Neben DMMP wurde außerdem auch *en* als Auxiliar eingesetzt. Auch hier zeigte sich, dass eine Bildung des Zeoball-Salzes nur bei sehr geringer Menge an Metallocenium-Salz möglich war.

Weiterhin wurde die Synthese in sogenannten Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids (TAAILs, siehe Kapitel 3C.6) durchgeführt. Die Bildung eines Zeoball-Salzes wurde hier nur bei der IL mit  $n=12$  und  $R=Br$  und 1 mg  $[CoCp_2][PF_6]$  beobachtet.

Ein Einbau des Metalloceniumkations konnte auch hier in keiner Reaktion beobachtet werden.

### 3C.1.1 Darstellung von (Cp<sub>2</sub>FeC<sub>1</sub>C<sub>1</sub>Im)<sup>+</sup>I<sup>-</sup> (**5**)

In einem letzten Versuchsansatz wurde 1-(Ferrocenylmethyl)-2,3-dimethylimidazolium-iodid (**5**) hergestellt. In dieser IL tritt Ferrocen direkt als Substituent am Imidazolium-Grundbaustein auf, was den Einbau des Metallocens in die Verbindung erzwingen sollte. Die Synthese erfolgte nach modifizierter Literaturvorschrift durch H. NUßHÄR. Die Synthese erfolgte, wie in Schema 23 gezeigt, ausgehend von Ferrocenylmethyl-(trimethylammonium)iodid, welches mit einem leichten Überschuss 1,2-Dimethylimidazol in Acetonitril zur Reaktion gebracht wurde.<sup>[40, 41]</sup> Nach Extraktion aus DCM und Trocknen der organischen Phase wurde die IL als orangefarbenes Pulver erhalten. Zur vollständigen Charakterisierung wurde das Pulver wieder in DCM gelöst, aus einer Überschichtungsreaktion mit Ethylacetat kristallisiert und über Einkristallstrukturanalyse untersucht.



Schema 23: Darstellung von **5**.

**5** kristallisiert in Form orangefarbener Blöcke in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das IL-Kation wird aus einem Dimethylimidazolring gebildet, der an der ersten Stickstoffposition einen Ferrocenyl-Rest trägt. Die dadurch generierte positive Ladung wird durch ein Iodidanion ausgeglichen. Die Anionen bilden mit den Wasserstoffatomen des Imidazolrings Wasserstoffbrücken aus. In der Elementarzelle ordnen sich die Kationen und Anionen gemäß dem Packungsmuster AB an, welches dem NaCl-Typ entspricht. In Abbildung 19 ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **5**

## DISKUSSION DER ERGEBNISSE TEIL C

dargestellt, Abbildung 20 zeigt die Anordnung der Anionen und Kationen von **5** in der Elementarzelle.

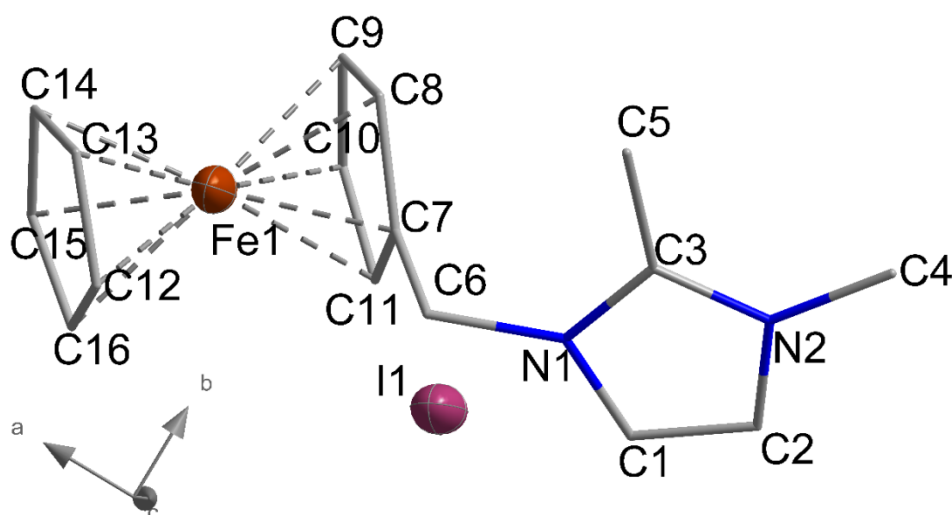


Abbildung 19: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **5**.

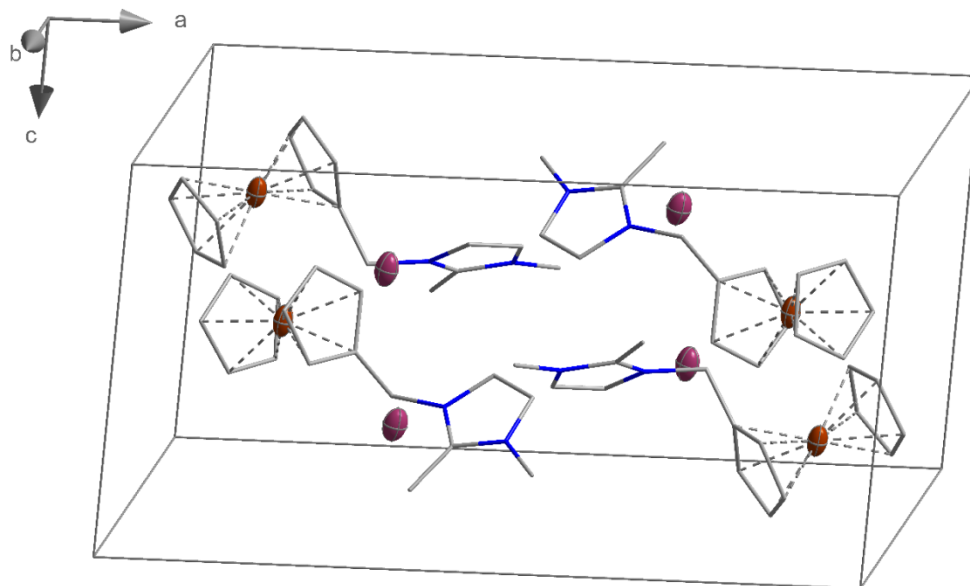


Abbildung 20: Packung der Anionen und Kationen von **5** in der Elementarzelle.

Über eine Schmelzpunktanalyse wurde ein Schmelzbereich zwischen 181 – 182 °C festgestellt. Somit ist Verbindung **5** nach moderner Definition keine IL, wird im Folgenden aber dennoch wie eine behandelt.

### 3C.1.2 Darstellung von $(\text{Cp}_2\text{FeC}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$ (**5a**)

Etwa die Hälfte von Verbindung **5** wurde weiterhin mit  $\text{Na}[\text{BF}_4]$  in Methanol umgesetzt. Nach Extraktion mit DCM wurde Verbindung **5a** in Form eines orangefarbenen Feststoffes erhalten. Dieser wurde anschließend auch aus einer Überschichtungsexperiment mit Ethylacetat kristallisiert und die Kristalle mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht. Es zeigte sich hier, dass die Iodid-Anionen nur zu einem Drittel durch Tetrafluoroborat-Anionen ersetzt wurden, sodass auf jede Anionenposition im Kristall zu einem Drittel mit einem  $[\text{BF}_4]^-$ -Anion und zu zwei Dritteln mit einem Iodid-Anion besetzt ist. Die partielle Umsalzung setzte den Schmelzbereich allerdings um ca.  $5^\circ\text{C}$  auf  $175 - 177^\circ\text{C}$  herab.

**5a** kristallisiert ebenfalls in Form orangefarbener Blöcke in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die Anionen und Kationen in **5a** ordnen sich wie für **5** beschrieben in der Elementarzelle an. In Abbildung 21 ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **5a** zu sehen.

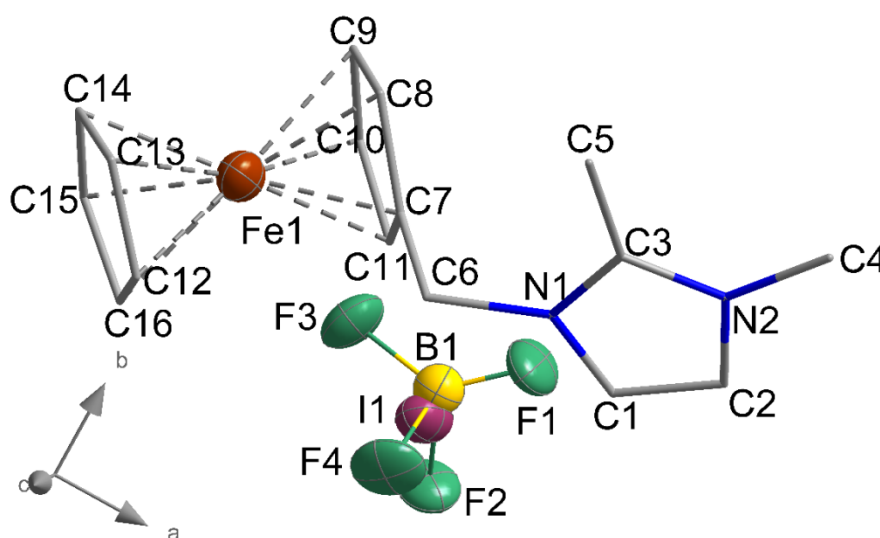


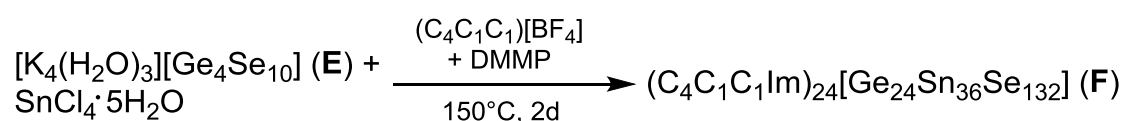
Abbildung 21: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **5a**.

Aufgrund des hohen Schmelzpunktes der ILs **5** und **5a** waren Reaktionen mit ihnen als Reaktionsmedium bislang nicht erfolgreich. Nach Abkühlen der Ampullen konnten nur feste, amorphe Rückstände in den Ampullen erhalten werden, welche sich nicht charakterisieren ließen.

Fazit: Der Zusatz von Metallocenium-Salzen führt nicht zu einem Kationenaustausch im „Zeoball“-Salz, dennoch wurden drei neue Varianten des „Zeoball“-Salzes erhalten (ii-iv). Generell fiel auf, dass die Bildung von Kristallen des „Zeoball“-Salzes nur stattfand, wenn in den Ampullen wenig Metallocenium-Salz zugegen war. Eine größere Menge führte zu Redoxreaktionen mit der IL, sodass eine erfolgreiche „Zeoball“-Bildung nicht mehr möglich war. Die Darstellung einer IL **5**, die einen Ferrocen-Substituenten am Imidazoliumring trägt war erfolgreich, Ionothermalreaktionen gelangen damit bisher nicht.

### 3C.2 Reaktionen in Gegenwart von $MCl_4$ ( $M=Ti, Zr, Ge, Sn$ )

Aus Vorarbeiten in der Arbeitsgruppe DEHNEN sind eine Vielzahl unterschiedlicher „Zeoball“-Salze mit Anionen der Zusammensetzung  $[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]^{24-}$  bekannt.<sup>[30, 31]</sup> Um die Produktvielfalt hinsichtlich der Elementzusammensetzung des Anions zu erweitern wurde angestrebt, Atome von elektronenärmeren Übergangsmetallen wie Ti oder Zr anstelle der Atome der Hauptgruppenmetalle Ge und Sn in das sphärische Anion einzubauen. Außerdem sollte untersucht werden, ob binäre sphärische Anionen mit nur einer Atomsorte auf den Ge- und Sn-Positionen darstellbar sind. Dazu wurden binäre Selenidometallat-Präkursoren mit dem jeweiligen Metall(IV)Chlorid umgesetzt und dabei in Mischungsreihen das Eduktverhältnis variiert. Grundlage für diese Studie ist die in Schema 24 gezeigte Reaktionsgleichung.



Schema 24: Synthese des „Zeoball“-Salzes gemäß Literatur.<sup>[30]</sup>

Außerdem wurden die Reaktionen in unterschiedlichen ILs durchgeführt. In Tabelle 9 sind die Reaktionen sowie das Aussehen der kristallinen Produkte zusammengefasst.

Tabelle 9: In den Reaktionsansätzen 1-28 verwendete Edukte und ILs, sowie das Aussehen der kristallinen Produkte. Grün unterlegte Felder zeigen die Bildung neuer Verbindungen an.

Nr.	Edukt 1	Edukt 2	IL	Kristallfarbe und -form
1	E	GeCl <sub>4</sub>	$(C_4C_1C_1Im)[BF_4]/Cl$	-
2			$(C_2C_1Im)[B(CN)_4]$	-



3			(C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im)[BF <sub>4</sub> ]/Cl	-
4			(C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Im)[BF <sub>4</sub> ]/Cl	-
5		TiCl <sub>4</sub>	(C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im)[BF <sub>4</sub> ]/Cl	-
6			(C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Im)[B(CN) <sub>4</sub> ]	Gelb, Nadel ( <b>6</b> )
7			(C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im)[BF <sub>4</sub> ]/Cl	Farblos, Nadel
8			(C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Im)[BF <sub>4</sub> ]/Cl	
9		ZrCl <sub>4</sub>	(C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im)[BF <sub>4</sub> ]/Cl	-
10			(C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Im)[B(CN) <sub>4</sub> ]	Orangefarben, Nadel
11			(C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im)[BF <sub>4</sub> ]/Cl	Gelb, Block, Gelb, Nadel ( <b>6</b> )
12			(C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Im)[BF <sub>4</sub> ]/Cl	
13	<b>D</b>	SnCl <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O	(C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im)[BF <sub>4</sub> ]/Cl	
14			(C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Im)[B(CN) <sub>4</sub> ]	
15			(C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im)[BF <sub>4</sub> ]/Cl	
16			(C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Im)[BF <sub>4</sub> ]/Cl	
17		GeCl <sub>4</sub>	(C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im)[BF <sub>4</sub> ]/Cl	Orangefarben, Block
18			(C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Im)[B(CN) <sub>4</sub> ]	-
19			(C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im)[BF <sub>4</sub> ]/Cl	Orangefarben, Plättchen
20			(C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Im)[BF <sub>4</sub> ]/Cl	-
21		TiCl <sub>4</sub>	(C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im)[BF <sub>4</sub> ]/Cl	-
22			(C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Im)[B(CN) <sub>4</sub> ]	
23			(C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im)[BF <sub>4</sub> ]/Cl	Orangefarben, Block
24			(C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Im)[BF <sub>4</sub> ]/Cl	
25		ZrCl <sub>4</sub>	(C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im)[BF <sub>4</sub> ]/Cl	Orangefarben, Nadel
26			(C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Im)[B(CN) <sub>4</sub> ]	-
27			(C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> Im)[BF <sub>4</sub> ]/Cl	Orangefarben, Plättchen
28			(C <sub>2</sub> C <sub>1</sub> Im)[BF <sub>4</sub> ]/Cl	

Sämtliche kristalline Produkte, die aus den Ansatzreihen 1 – 28 erhalten wurden, erinnerten in Farbe und Habitus an bereits bekannte Selenidostannat- oder Selenidogermanat-Salze und wurden daher nur stichprobenartig mittels Einkristallstrukturanalyse untersucht. Der erste Eindruck wurde dabei bestätigt. Einzige Ausnahme bildete die Reaktion aus Ansatz 11. Die gelben, nadelförmigen Kristalle wurden als (C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Im)<sub>6</sub>[Ge<sub>8</sub>Se<sub>19</sub>] (**6**) identifiziert.

### 3C.2.1 Synthese und Kristallstruktur von (C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Im)<sub>6</sub>[Ge<sub>8</sub>Se<sub>19</sub>] (**6**)

Die Reaktion von **E** mit 10 µL TiCl<sub>4</sub> in (C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Im)[B(CN)<sub>4</sub>] mit DMMP führte zur Bildung von gelben, nadelförmigen Kristallen. Mittels Einkristallstrukturanalyse konnte die Verbindung (C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Im)<sub>6</sub>[Ge<sub>8</sub>Se<sub>19</sub>] (**6**) identifiziert werden. **6** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c* mit vier Formeleinheiten in der Elementarzelle.

Das Anion  $[\text{Ge}_8\text{Se}_{19}]^{6-}$  wird zum Ladungsausgleich von sechs IL-Kationen umgeben und besteht aus zwei adamantanartigen  $[\text{Ge}_4\text{Se}_9]$ -Bausteinen, die über eine  $\mu$ -Se-Brücke verbunden sind. In der Elementarzelle sind die Anionen in  $\langle 001 \rangle$ -Richtung ausgerichtet. Aufgrund von Fehlordnungen können die Positionen der Kationen nicht bestimmt werden. Die Ge–Se-Abstände innerhalb der Adamantan-Einheiten betragen 2,3387 – 2,4127 Å, die zu den terminalen Se-Atomen sind mit 2,2437 – 2,2590 Å naturgemäß ein wenig kürzer. Betrachtet man im Vergleich dazu ein  $[\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]^{4-}$ -Anion, wie es im Edukt vorliegt, so stellt man fest, dass die Bindungslängen hier im Mittel mit 2,236 für  $d(\text{Ge}-\text{Se}_{\text{innen}})$  und 2,108 für  $d(\text{Ge}-\text{Se}_{\text{term}})$  kürzer sind als in Verbindung **6**.<sup>[42]</sup> Der Ge–Se-Abstand zum verbrückenden Se-Atom misst 2,3744 Å. In Abbildung 22 ist das  $[\text{Ge}_8\text{Se}_{19}]^{6-}$ -Anion der Verbindung dargestellt, Abbildung 23 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur.

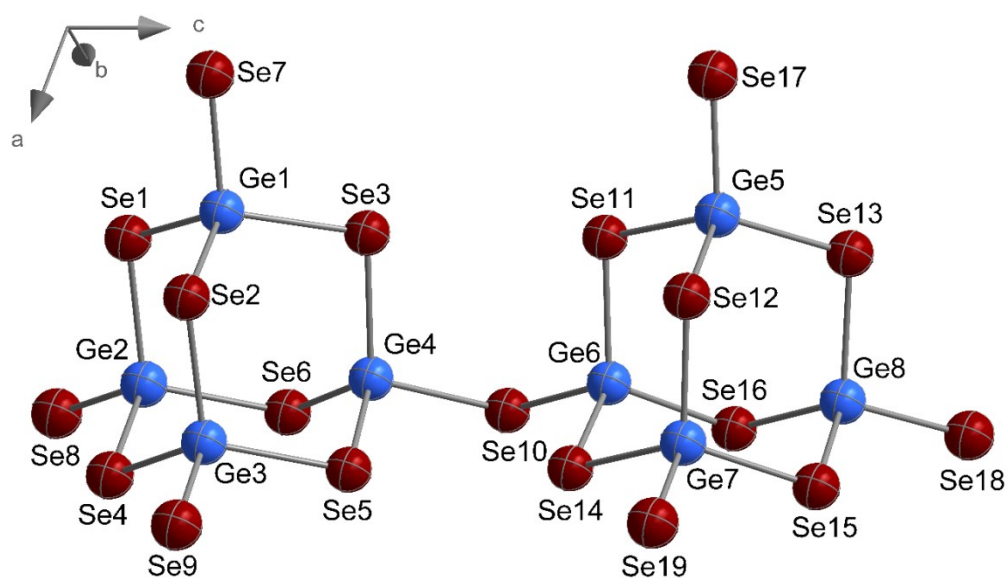


Abbildung 22: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **6**.

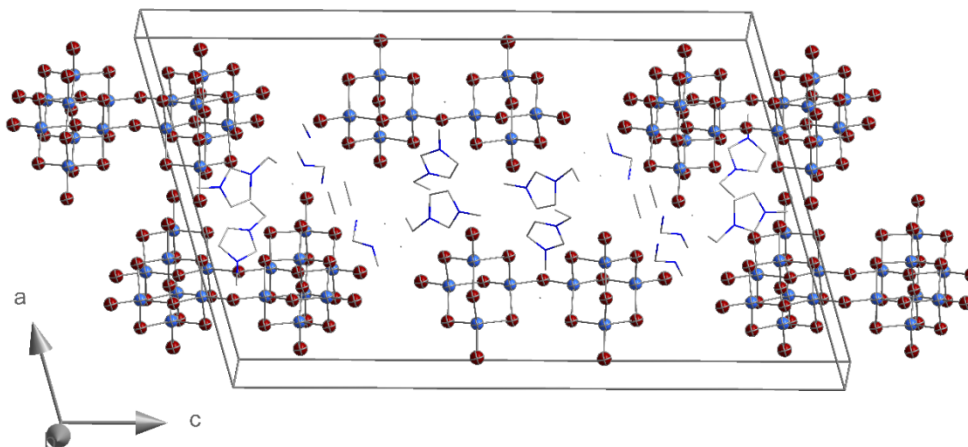


Abbildung 23: Packung der Anionen und 1/3 der Kationen sowie Fragmente der Kationen von **6** in der Elementarzelle.

Um die Frage zu klären, ob  $\text{TiCl}_4$  bei der Bildung von **6** irgendeine Rolle spielt, wurde die Reaktion ohne  $\text{TiCl}_4$  durchgeführt. Es konnten auch hier gelbe Kristalle erhalten werden. Diese wurden über Einkristallstrukturanalyse, Röntgenpulverdiffraktometrie und  $\mu$ -RFA untersucht und konnten ebenfalls als Verbindung **6** identifiziert werden. In diesem Reaktionsansatz befand sich im Gegensatz zu den anderen Ampullen außerdem kein andersfarbiger Feststoff. Der Einsatz von  $\text{TiCl}_4$  ist demnach für die Bildung des Anions in Verbindung **6** nicht notwendig. Es fiel allerdings auf, dass bei Zugabe von  $\text{TiCl}_4$  zusätzlich zu gelben Kristallen und gelbem Feststoff auch schwarzer Feststoff am Boden der Ampulle zu sehen war, der auf eine von  $\text{TiCl}_4$  begünstigte Zersetzung des Reaktionsgemisches hindeutet. Offenbar ist die Lewis-Acidität von  $\text{TiCl}_4$  zu hoch für einen kontrollierten Einbau in die Selenidotetrelat-Strukturen.

Die gleiche Reaktion wurde in  $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]/\text{Cl}$  durchgeführt, wobei die Bildung von **6** nicht beobachtet wurde. In einem weiteren Versuch wurde die Reaktion mit  $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})[\text{BH}(\text{CN})_3]$  und  $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}(\text{CN})_3]$  wiederholt. Wurde  $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})[\text{BH}(\text{CN})_3]$  als IL verwendet, erfolgte die Bildung von **6**. Aus der Reaktion mit  $(\text{C}_2\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}(\text{CN})_3]$  dagegen konnte nur amorpher, schwarzer Feststoff erhalten werden. Das Vorliegen der im Vergleich zu  $[\text{BF}_4]^-$  sterisch anspruchsvolleren und zudem lewis-basischeren Anionen  $[\text{B}(\text{CN})_4]^-$  oder  $[\text{BH}(\text{CN})_3]^-$  scheint die

Produktbildung zu begünstigen. Auch die vergleichsweise höhere Reaktivität der Fluorid-Ionen gegenüber den Edukten spielt vermutlich eine Rolle, wie aus Vorarbeiten von S. SANTNER abzuleiten ist.<sup>[31, 43]</sup>

### 3C.2.2 Synthese und Kristallstruktur von $(C_4C_1C_1Im)_2[TiCl_6]$ (7)

Auffällig bei allen in Tabelle 9 durchgeführten Synthesen war, dass eine Reaktion der Edukte miteinander schon bei Zugabe des sehr reaktiven Metallchlorides zu beobachten war. Es wurden daher entsprechende IL-Salze der Zusammensetzung  $[Kat]_2[MCl_6]$  hergestellt, mit einem typischen IL-Kation  $[Kat]^+$ . Nach literaturbekanntem Vorgehen wurde  $(C_4C_1C_1Im)Cl$  in DCM gelöst und zu einer Lösung aus  $TiCl_4$  oder  $GeCl_4$  in DCM gegeben.<sup>[44, 45]</sup> Das Gemisch wurde für 16 h bei Raumtemperatur gerührt und das Volumen anschließend stark reduziert.

Aus der Reaktion mit Titan wurde schnell ein gelber Feststoff erhalten, welcher aus einem Überschichtungsexperiment mit Diethylether auch kristallisiert werden konnte. Die Charakterisierung erfolgte hier neben Einkristallstrukturanalyse auch über IR und RPD.

Verbindung **7** kristallisiert in Form gelber Blöcke in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Anion ist ein  $[TiCl_6]^{2-}$ -Oktaeder, dem Ladungsausgleich dienen zwei  $(C_4C_1C_1Im)^+$ -Kationen. In der Elementarzelle ordnen sich die Anionen und Kationen gemäß einem  $AB_2$ -Packungsmuster an, welches an den  $CaF_2$ -Typ erinnert. Die Imidazolium-Kationen bilden Wasserstoffbrückenbindungen zu den Chlorid-Liganden der Anionen aus. Die Ti-Cl-Bindungen sind zwischen 2,3263(7) und 2,3670(9) Å lang. Im zweikernigen Anion von  $(C_4C_1C_1Im)[Ti_2Cl_9]$ , findet man für die terminalen Ti-Cl-Bindungen Längen von 2,19 – 2,23 Å und für die Bindungen zu verbrückenden Cl-Atomen Bindungslängen von 2,47 – 2,52 Å.<sup>[44]</sup> In Verbindung **7** liegen die Werte der Ti-Cl-Abstände erwartungsgemäß genau zwischen den Literaturwerten. Die Abstände von den Cl-Atomen zu den jeweils nächsten Wasserstoffatomen betragen 2,7523(9) bis 2,8162(8) Å und liegen damit genau im erwarteten Bereich (2,66 – 2,89 Å für  $[Ti_2Cl_9]$ <sup>[44]</sup>). Die Bindungswinkel weisen eine Größe zwischen 89,30(3) und 90,70(3) Å sowie 180,00(3) ° auf. Die Anionen bilden somit nahezu ideale Oktaeder. In Abbildung 24 ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur

dargestellt, Abbildung 25 zeigt die Packung der Anionen und Kationen in der Elementarzelle.

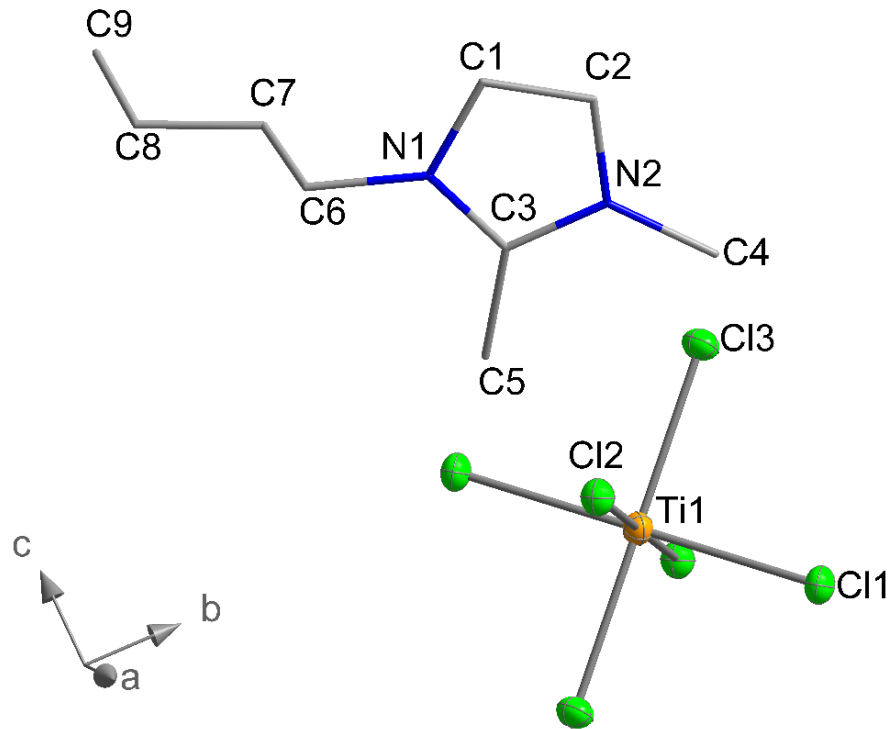


Abbildung 24: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 7.

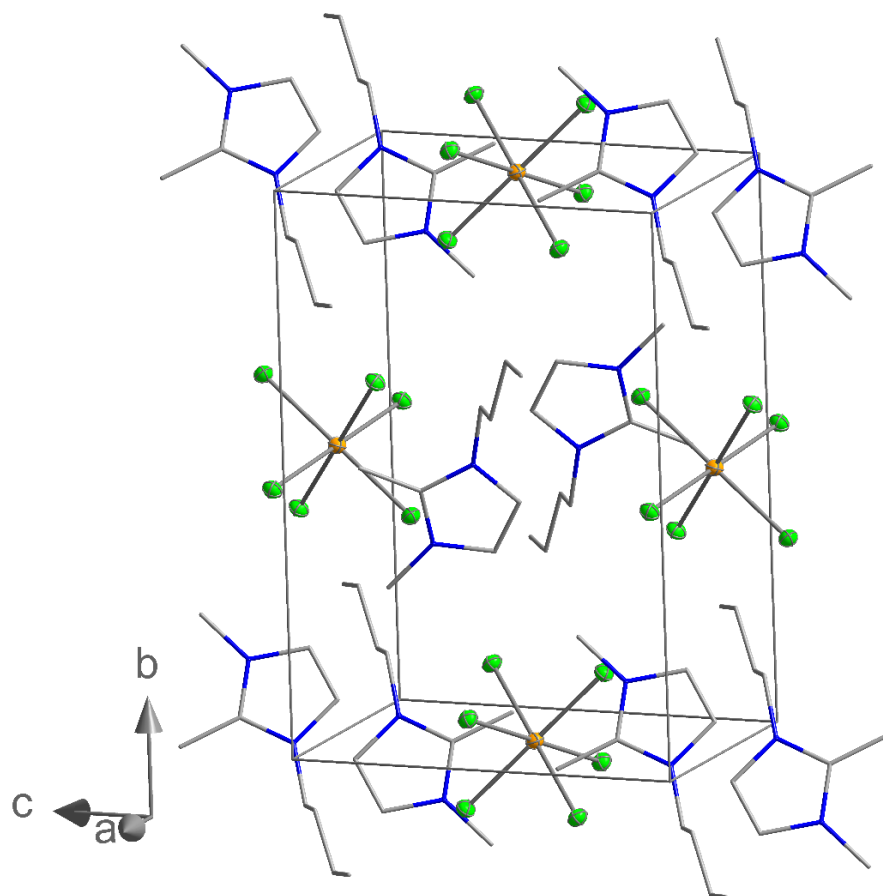


Abbildung 25: Packung der Anionen und Kationen von **7** in der Elementarzelle.

Aus der Reaktion mit  $\text{GeCl}_4$  wurde eine farblose Lösung erhalten, aus der sich bei Volumenreduktion ein farbloser, voluminöser Feststoff bildete, welcher nicht charakterisiert wurde.

Die in Tabelle 9 beschriebenen Reaktionsansätze wurden nun unter Verwendung von **7** in  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1)[\text{BF}_4]/\text{Cl}$  wiederholt, doch konnten hier nur in wenigen Fällen kristalline Produkte gefunden werden. Es entstand in allen Reaktionen ein gelber, amorpher Feststoff, zum Teil zusammen mit farblosen Nadeln, oder wenige orangefarbene, blockförmige Kristalle. Eine röntgenographische Untersuchung der Kristalle ergab keinen brauchbaren Datensatz. Die überstehende IL war in allen Ansätzen gelb verfärbt und sehr viskos bis fest.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{THF}$  als Edukt eingesetzt. Hierbei handelt es sich um einen gelben Feststoff, der sich in der Handhabung leichter

erwies als  $\text{TiCl}_4$ , aber eine höhere Reaktivität zeigte als  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1)_2[\text{TiCl}_6]$ . Schon bei der Zugabe von  $\text{TiCl}_4 \cdot \text{THF}$  zu **E** färbte sich dieses orangefarben. Nach der Reaktion waren keine kristallinen Produkte zu erkennen.

Fazit: Der Einbau von Übergangsmetallkationen in das „Zeoball“-Anion durch die Verwendung von  $\text{MCl}_4$  ( $\text{M} = \text{Ti}, \text{Zr}$ ) war nicht erfolgreich. Es wurde Verbindung **6** erhalten, bei deren Untersuchung sich zeigte, dass die Verwendung von  $\text{TiCl}_4$  bei der Synthese nicht notwendig war, sondern die Bildung von **6** abhängig vom Anion der verwendeten IL war. Um im weiteren Verlauf der Studien die Reaktivität von  $\text{MCl}_4$  herabzusetzen, wurde erfolgreich das Salz **7** hergestellt, das sich aber in der Synthese schließlich als zu reaktionsträger erwies und keine Bildung des „Zeoball“-Salzes stattfand.

### **3C.3 Behandlung des „Zeoball“ Salzes $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_{24}[\text{Ge}_{24}\text{Sn}_{36}\text{Se}_{132}]$ (F) mit $\text{Br}_2$ in Cyclohexan**

Analog zu dem in der Literatur vorgestellten Einschluss von  $\text{I}_2$  in Salze des „Zeoball“-Anions (vgl. Kapitel 1.4),<sup>[30]</sup> sollten entsprechende Versuche mit  $\text{Br}_2$  in Cyclohexan gemacht werden.

Es wurde zunächst eine  $\text{Br}_2$ -Cyclohexan-Lösung hergestellt, in der die Kristalle des „Zeoball“-Salzes **F** für 180 Minuten gerührt wurden ( $\text{ZBT-Br}_2$ ). Es konnte eine Farbveränderung der Lösung von orangefarben zu hell rot-braun beobachtet werden, außerdem war durch Auswiegen vor und nach der Durchführung des Versuches eine Zunahme der Masse der Kristalle um ca. 6% feststellbar.

Die anschließende Behandlung mit Ethanol führte analog zu den Experimenten mit  $\text{I}_2$  nach 180 Minuten zu einer leichten Farbveränderung der Lösung, was auf das Freisetzen von  $\text{Br}^-$  und die Bildung von  $\text{Br}_3^-$  hindeutet. Die hier stattfindenden Prozesse wurden über UV/Vis-Spektroskopie verfolgt. Es zeigt sich während des Einlagerungsprozesses eine deutliche Abnahme des Absorptionsmaximums bei 415 nm, wie in Abbildung 26 links zu sehen ist.

## DISKUSSION DER ERGEBNISSE TEIL C

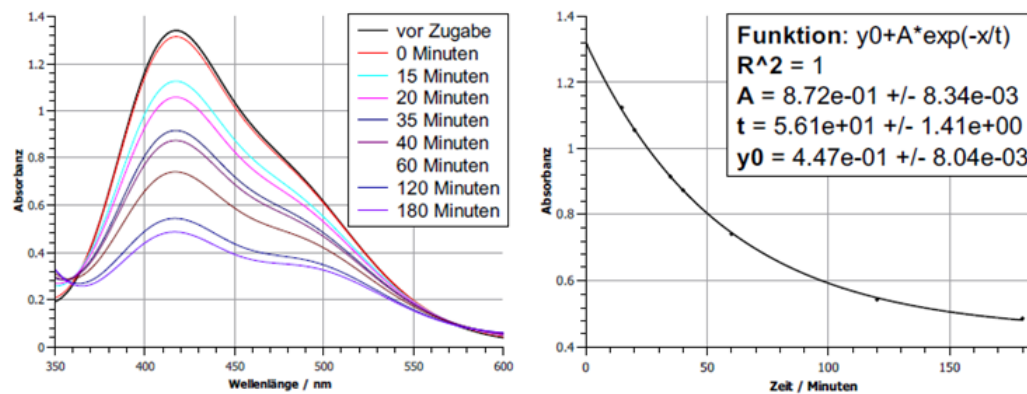


Abbildung 26: Links: Absorptionsspektren ( $\lambda = 350 - 600 \text{ nm}$ ) einer Lösung von  $\text{Br}_2$  in Cyclohexan ( $c(\text{Br}_2) = 0,5 \text{ mol/L}$ ), in der Kristalle von F für 180 Minuten gerührt wurden. Rechts: zeitlicher Verlauf des Absorptionsmaximums.

Bei der anschließenden Freisetzung von  $\text{Br}^-$  und  $\text{Br}_3^-$  lassen sich drei Absorptionsmaxima bei 227 nm, 266 nm und 309–316 nm beobachten, wie in Abbildung 27 links dargestellt. Auch zeigt sich hier eine Farbveränderung der Kristalle.

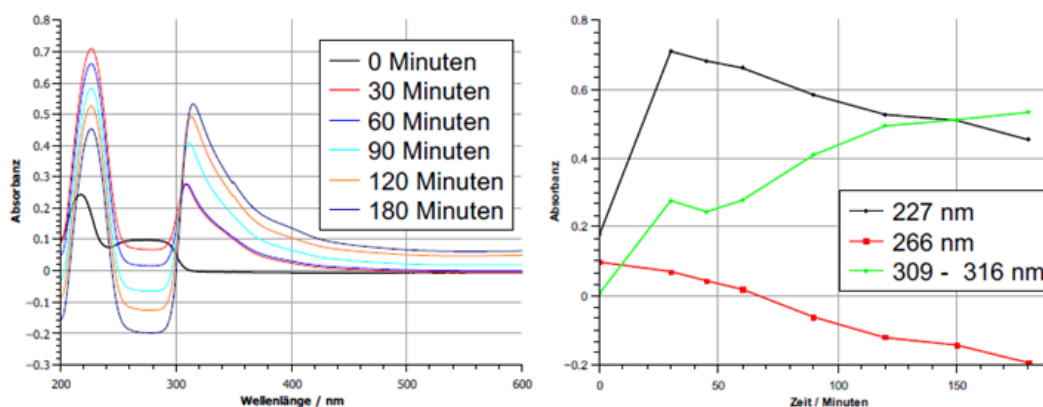


Abbildung 27: Links: Absorptionsspektrum ( $\lambda = 200 - 600 \text{ nm}$ ) von Ethanol bei Freisetzung von  $\text{Br}^-$  und Bildung von  $\text{Br}_3^-$ . Rechts: Zeitlicher Verlauf des Absorptionsmaximums.

In einer thermogravimetrischen Untersuchung der Kristalle lässt sich im Vergleich mit unbehandelten ZBT-Kristallen ein um 4,2%-Punkte größerer Masseverlust der  $\text{ZBT} \cdot \text{Br}_2$ -Kristalle feststellen. In Abbildung 28 ist die Auftragung der prozentualen Massenanteile in Abhängigkeit der Temperatur bei der thermogravimetrischen Analyse zu sehen.



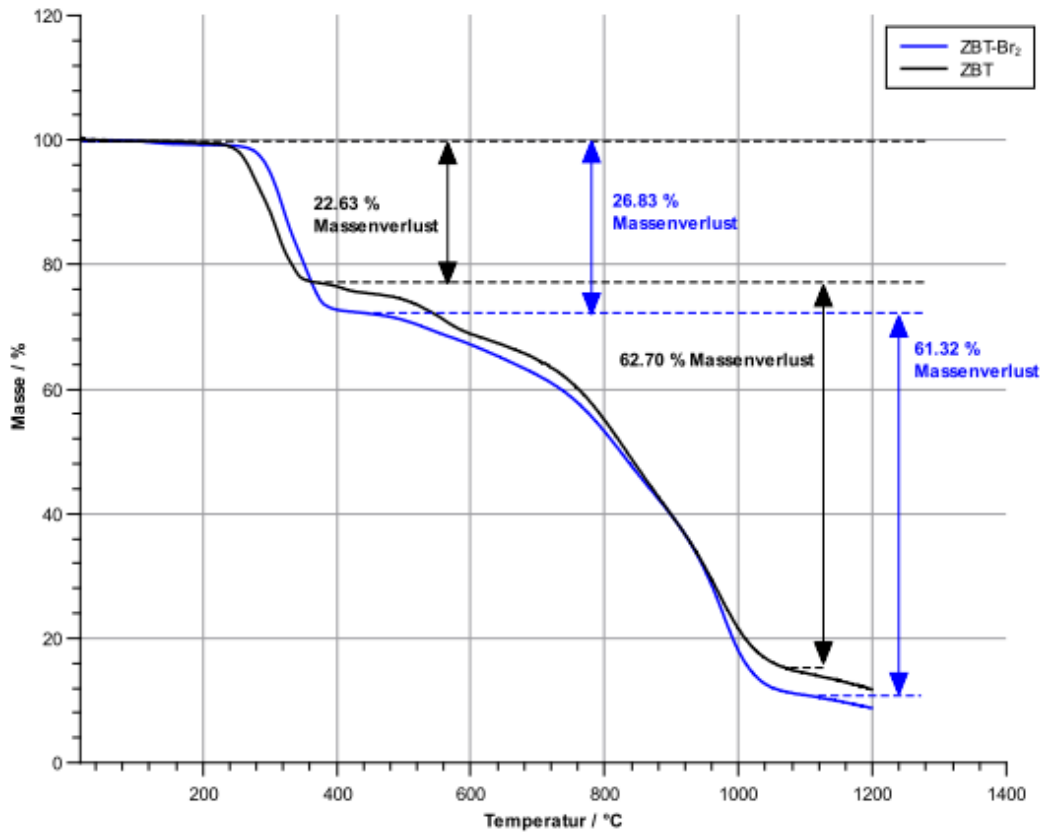


Abbildung 28: Auftragung der prozentualen Massenanteile in Abhängigkeit von der Temperatur bei der thermogravimetrischen Analyse von ZBT und ZBT·Br<sub>2</sub> mit einer Heizrate von 20 °C/min..

Im Rahmen der Messgenauigkeit stimmt dieser Wert mit der Massenzunahme nach der Behandlung der ZBT-Kristalle mit Brom-Cyclohexan-Lösung überein.<sup>[46]</sup>

Fazit: Der Einschluss von Br<sub>2</sub> in das „Zeoball“-Anion und das anschließende Freisetzen von Br<sup>-</sup> und die Bildung von Br<sub>3</sub><sup>-</sup> wurden erfolgreich durchgeführt und über UV/Vis-Spektroskopie sowie über TGA-Analysen verifiziert.

### 3C.4 Untersuchung des Einflusses von (C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>Im)Br<sub>9</sub> auf die Synthese von „Zeoball“-Salzen

In einer weiteren Untersuchung wurde die von S. HASENSTAB-RIEDEL bereit gestellte IL (C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>Im)Br<sub>9</sub> zur Synthese verwendet. Bei Verwendung nur dieser sehr reaktiven IL bei Zugabe von DMMP eine Reaktion farbloser Nebel. Es wird vermutet, dass entweder das Amin oxidiert wurde oder, dass die in der Ampulle befindliche Verbindung **D** Zinnoxid bildete. Während der Reaktion im Ofen konnte

in den Ampullen die Bildung brauner Dämpfe beobachtet werden. Nach der Reaktion lag die IL optisch unverändert flüssig und tief rotbraun vor. Am Boden der Ampullen befand sich schwarzer, farbloser und orangefarbener, amorpher Feststoff. Nach einigen Tagen konnte die Bildung von roten, orangefarbenen nadelförmigen und gelben würfelförmigen Kristallen beobachtet werden. Bei der Öffnung der Ampulle trat wiederum eine heftige Reaktion auf, die IL schäumte dabei stark auf. Eine röntgenographische Untersuchung der Kristalle war nicht erfolgreich.

### 3C.4.1 Synthese und Kristallstruktur von $(C_4C_1C_1Im)_2[SnBr_6]$ (**8**)

Aufgrund der hohen Reaktivität von  $(C_6C_1Im)Br_9$  wurde die IL in weiteren Untersuchungsreihen nur als Zusatz in verschiedenen Mengenanteilen zu Reaktionsansätzen zur Darstellung von „Zeoball“-Salzen gegeben. Nach der Reaktion befand sich am Boden der Ampullen erneut schwarzer und roter amorpher Feststoff. Die überstehende IL war in allen Fällen flüssig und orange bis braunrot gefärbt. In den Ampullen mit höherem  $(C_6C_1Im)Br_9$ -Anteil konnten schwarze Fasern, sowie gelbe und farblose Kristalle gefunden werden. Die farblosen Kristalle wurden untersucht und konnten als  $(C_4C_1C_1Im)_2[SnBr_6]$  (**8**) identifiziert werden.

**8** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die oktaedrischen  $[SnBr_6]^{2-}$ -Anionen und die Kationen ordnen sich in der Elementarzelle gemäß einer  $AB_2$ -Packung an, welche einem  $CaF_2$ -Strukturtyp entspricht. Die Sn-Br-Bindungsabstände liegen im Bereich von 2,5648(9) – 2,6346(11) Å. Die Br-Sn-Br Bindungswinkel liegen im nahezu idealen Bereich von 88,70(3) – 91,30(3)°. In Abbildung 29 ist ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **8** gezeigt, Abbildung 30 zeigt die Packung der Anionen und Kationen von **8** in der Elementarzelle.

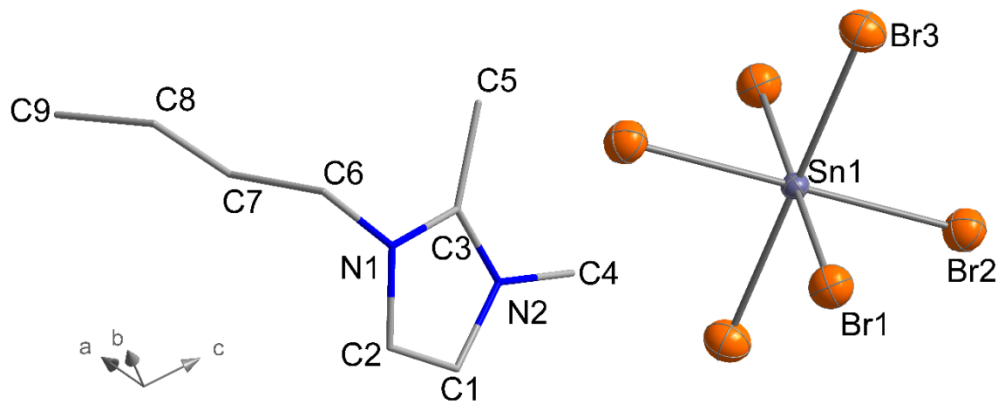


Abbildung 29: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **8**.

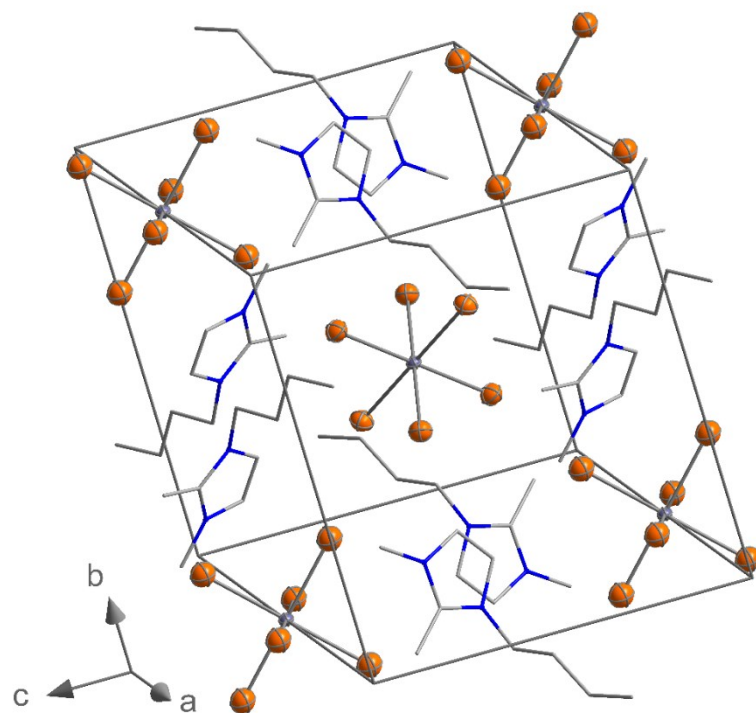


Abbildung 30: Packung der Anionen und Kationen von **8** in der Elementarzelle.

Das beschriebene  $[\text{SnBr}_6]^{2-}$ -Anionenmotiv ist seit den 80er Jahren zum Beispiel aus Ammoniumsalzen bekannt.<sup>[47, 48]</sup> Laut Literatur erfolgte die Darstellung

nasschemisch, während die hier vorliegende Verbindung, wie zuvor bereits von der AG KROSSING, unter ionothermalen Bedingungen hergestellt wurde.

Fazit: Aus der Umsetzung in  $(C_6C_{1Im})Br_9$  wurde aufgrund der hohen Reaktivität der IL kein „Zeoball“-Salz erhalten. Die Verwendung von kleinen Mengen  $(C_6C_{1Im})Br_9$  als Zusatz führte zur Bildung von **8**.

### 3C.5 Untersuchung des Einflusses von bikationischen ILs auf die Synthese von „Zeoball“-Salzen

Schon in der Dissertation von S. SANTNER wurde der Einsatz von ILs mit zwei kationischen Endgruppen untersucht. Im Rahmen der Bachelorarbeit von T. WASSERMANN wurden diese Untersuchungen erneut aufgegriffen. Ziel war es, die Frage zu klären, ob und wie ein IL-Bikation mit einer  $C_8$ -Kette zwischen beiden Imidazolium-Enden mit den „Zeoball“-Anionen interagiert. Weiterhin bestand die Hoffnung, dass sich größere Kationen im Kristall besser ausordnen und in der Strukturanalyse sichtbar werden. Zunächst wurde nach literaturbekannter Vorschrift 1,8-Bis(1,2-dimethylimidazol-3-yl)octan-bromid (BiCat-IL1) dargestellt<sup>[49]</sup> und nach Umsalzung auch als Tetrafluoroborat-Salz (BiCat-IL2) erhalten und eingesetzt. Eine schematische Wiedergabe von BiCat-IL1 ist in Abbildung 31 zu sehen. Aufgrund der hohen Schmelzpunkte der ILs wurden die Reaktionen bei 210 °C durchgeführt. Aus keiner der Reaktionen konnten kristalline Produkte erhalten werden.

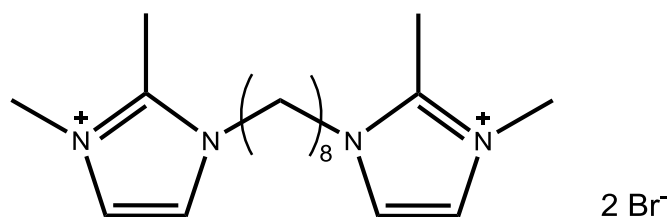


Abbildung 31: Schematische Darstellung von BiCat-IL1

Weiterhin wurde 1,8-Bis(1-Butylimidazol-yl)octan-bromid<sup>[50]</sup> (BiCat-IL3) mit  $NaBF_4$  umgesetzt um zusätzlich BiCat-IL4 zu bilden. Reaktionen wurden anschließend in beiden ILs durchgeführt. Abbildung 32 zeigt eine schematische Darstellung von BiCat-IL3.

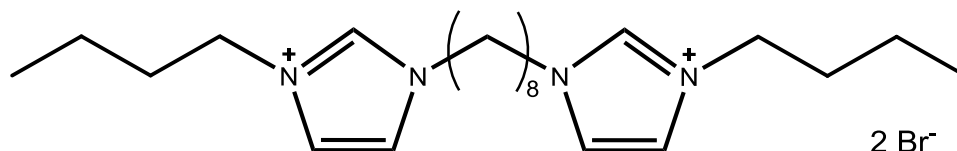


Abbildung 32: Schematische Darstellung von BiCat-IL3.

Die BiCat-IL3 oder 4 wurden entweder in Reinform verwendet oder in geringen Mengen dem IL-Gemisch (C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>Im)[BF<sub>4</sub>]/Cl zugesetzt. Nach den Reaktionen lag in allen Ampullen ein schwarzer amorpher Feststoff vor. Zusätzlich konnten in allen Ampullen wenige Kristalle gefunden werden. Die Ansatzreihen und das Aussehen der kristallinen Produkte sind in den nachfolgenden Tabellen 10 - 12 zusammengefasst.

Tabelle 10: Reaktionen unter Zugabe verschiedener Mengen von BiCat-IL3 und Aussehen der kristallinen Produkte.

[K <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ][Ge <sub>4</sub> Se <sub>10</sub> ] + K <sub>2</sub> [Sn <sub>2</sub> Se <sub>5</sub> ] + 450 mg (C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im)[BF <sub>4</sub> ] + 50 mg (C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im)Cl		
Nr.	BiCat-IL3 /mg	Kristallfarbe und -form
1	10	Rot, Block
2	20	Rot, Block; rot, Plättchen
3	30	Rot, Block; rot, Plättchen
4	40	Rot, Block
5	50	Rot, Block
6	60	Rot, Block; rot, Plättchen
7	70	Rot, Block
8	80	Rot, Block; rot, Plättchen
9	90	Rot, Block; gelb, Plättchen
10	100	Rot, Block

Tabelle 11: Reaktionen unter Zugabe verschiedener Mengen von BiCat-IL3 und Aussehen der kristallinen Produkte. Grün unterlegte Felder zeigen die Bildung neuer Verbindungen an.

[K <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ][Ge <sub>4</sub> Se <sub>10</sub> ] + K <sub>2</sub> [Sn <sub>2</sub> Se <sub>5</sub> ] + 450 mg (C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im)[BF <sub>4</sub> ] + 50 mg (C <sub>4</sub> C <sub>1</sub> C <sub>1</sub> Im)Cl + DMMP		
Nr.	BiCatIL-3 /mg	Kristallfarbe und -form
11	10	Orangefarben, Block
12	20	-
13	30	-
14	40	-
15	50	-
16	60	-
17	70	Orangefarben, Block (9)
18	80	-
19	90	Orange-farben, Block

20	100	-
----	-----	---

Tabelle 12: Reaktionen in BiCat-IL 3 und BiCat-IL4 und Aussehen der kristallinen Produkte. Grün unterlegte Felder zeigen die Bildung neuer Verbindungen an.

[K <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ][Ge <sub>4</sub> Se <sub>10</sub> ] + K <sub>2</sub> [Sn <sub>2</sub> Se <sub>5</sub> ]				
Nr.	BiCat-IL3 /mg	BiCat-IL4 /mg	DMMP / $\mu$ L	Kristallform und -farbe
21	250	-	50	Orangefarben, Block
22	250	-	-	Rot, Block (10)
23	-	250	50	-
24	-	250	-	Rot, Block (10)
25	125	125	50	Rot, Block (10)
26	125	125	-	-

Die Kristalle aus Ansatz 7 wurden röntgenographisch untersucht. Das Volumen der Elementarzelle im kubischen Kristallgitter ( $a = 40,1 \text{ \AA}$ ;  $V = 64547,51 \text{ \AA}^3$ ) lässt Vermutung auf das „Zeoball“-Salz zu. Eine vollständige Einkristallstrukturanalyse wurde hier nicht durchgeführt, da aufgrund der Zellparameter auf ein bekanntes „Zeoball“-Salz geschlossen wurde.<sup>[35]</sup>

Bei der röntgenographischen Untersuchung der orangefarbenen Blöcke aus Ansatz 11 wurde eine für das „Zeoball“-Salz bereits bekannte Elementarzelle mit kubischem Kristallgitter ( $a = 38,9 \text{ \AA}$ ;  $V = 59200 \text{ \AA}^3$ ) gefunden.<sup>[35]</sup> Eine vollständige Einkristallstrukturanalyse wurde hier daher nicht durchgeführt.

Aus Ansatz 17 konnten orangefarbene Blöcke isoliert werden, die sich augenscheinlich in ihrer Form und Farbigkeit nur geringfügig von denen aus den anderen Reaktionen unterschieden. Die Einkristallstrukturanalyse zeigte das Vorliegen der Verbindung (Kat)<sub>4</sub>[Sn<sub>7</sub>Se<sub>16</sub>] (**9**) und bestätigte damit diesen Eindruck.

Die Einkristallstrukturanalyse der roten Kristalle aus den Ansätzen 22, 24 und 25 zeigte in allen Fällen die gleiche Elementarzelle, die auf eine neue „Zeoball“-Verbindung (C<sub>4</sub>ImC<sub>8</sub>ImC<sub>4</sub>)<sub>14</sub>[Ge<sub>18</sub>Sn<sub>42</sub>Se<sub>134</sub>] (**10**) schließen lässt.

### 3C.5.1 Synthese und Kristallstruktur von (Kat)<sub>4</sub>[Sn<sub>7</sub>Se<sub>16</sub>] (**9**)

Verbindung **9** kristallisiert in Form orangefarbener Blöcke in der tetragonalen Raumgruppe  $P4_32_12$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Anion der Verbindung wird aus einem dreidimensional ausgedehnten Netzwerk gebildet, das

aus  $\mu$ -Se-verbrückten  $[\text{Sn}_3\text{Se}_4]$ -Defektheterokubaneinheiten besteht. Die verbrückten Defektheterokubaneinheiten bilden Schichten entlang der kristallographischen  $a$ -Achse, welche durch weitere verbrückte Defektheterokubaneinheiten fischgrätenartig miteinander zu einem Netzwerk verknüpft werden. Die Verbrückung der Defektheterokubaneinheiten erfolgt über zwei Arten. Zum einen werden Ketten aus  $\mu$ -Se-verbrückten Defektheterokubanen gebildet, welche zum anderen untereinander über  $[\text{SnSe}_4]$ -Tetraeder-Einheiten verbunden werden. In Abbildung 33 ist ein Ausschnitt aus dem Netzwerkverband zu sehen, Abbildung 34 zeigt die Verknüpfung der Einheiten zum Netzwerk. Die Sn–Se-Bindungen der zwei  $\mu$ -Se-Brücken sind dabei jeweils in blau dargestellt, die Sn–Se-Bindungen der  $[\text{SnSe}_4]$ -Einheiten wurden jeweils gelb eingefärbt.

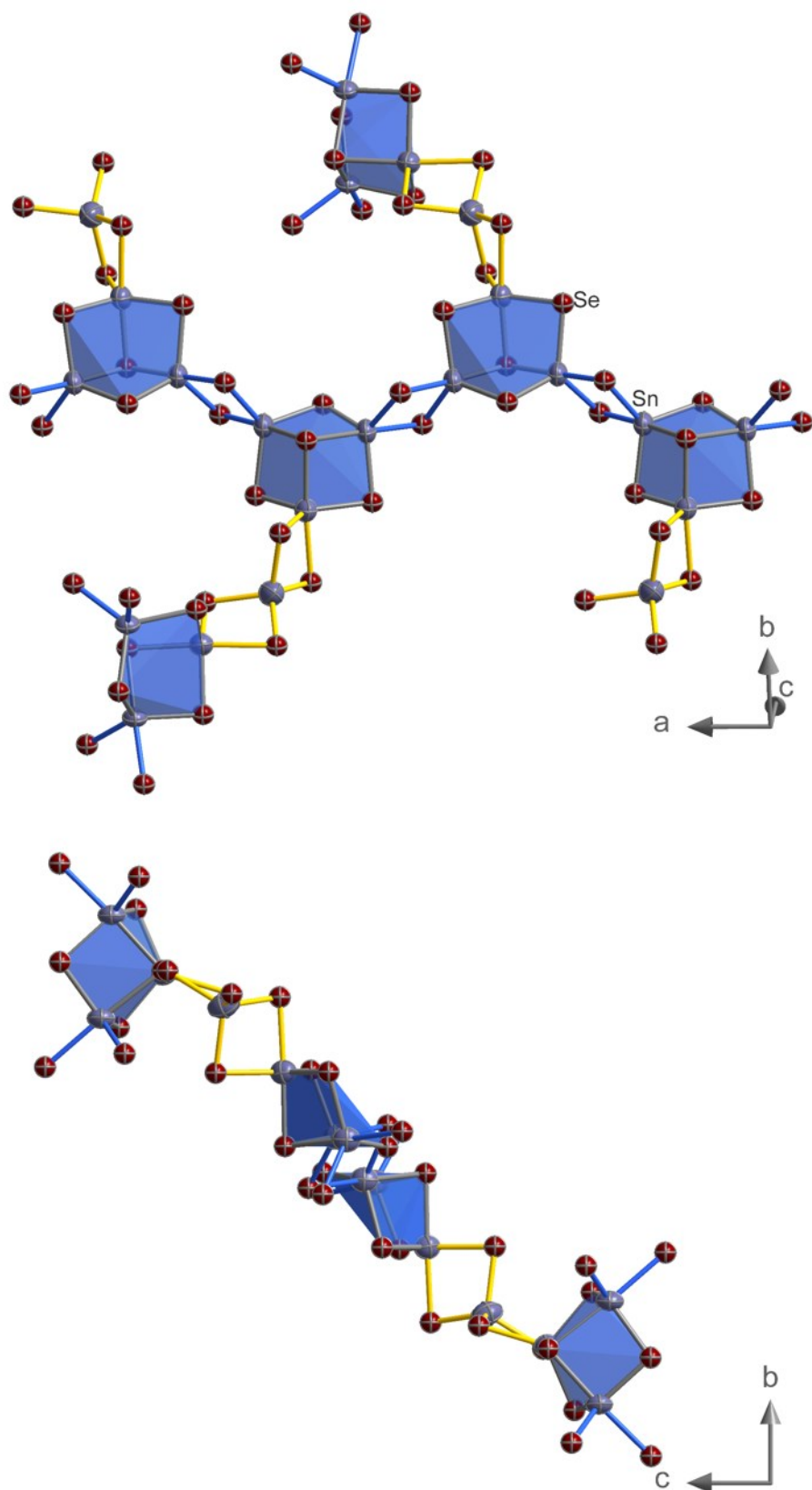


Abbildung 33: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von 9. Oben: Blau eingefärbt sind die  $\mu$ -Se-  
verbrückten Defektheterokubaneinheiten, gelb eingefärbt sind die [SnSe<sub>4</sub>]-Einheiten. Unten:  
Projektion des gleichen Ausschnitts entlang der kristallographischen a-Achse.



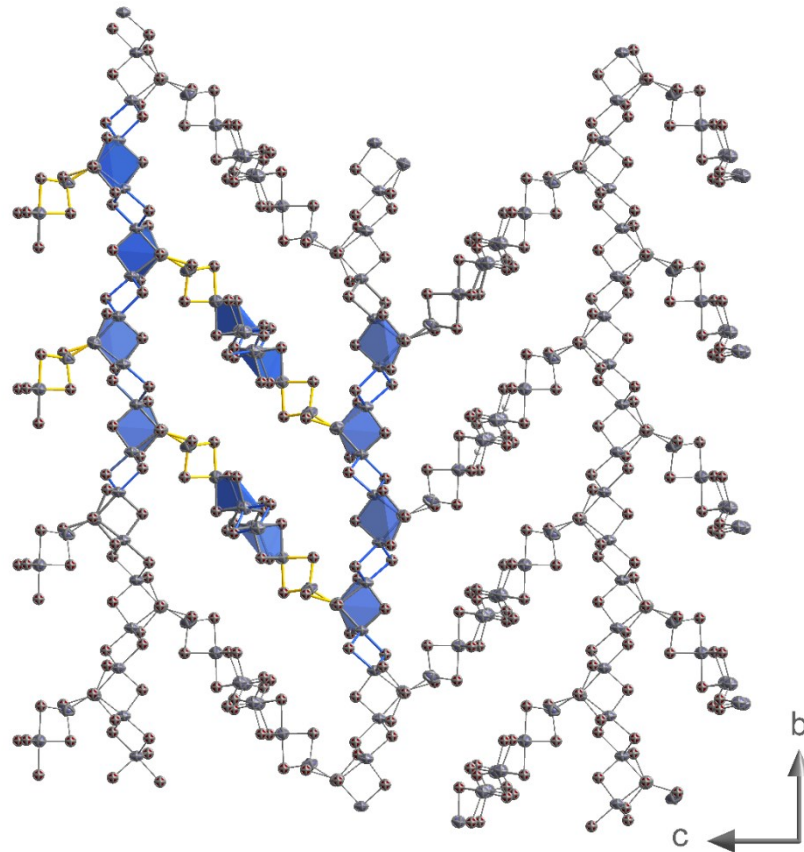


Abbildung 34: Ausschnitt aus dem Anionennetzwerk von **9** mit Blick entlang der kristallographischen *a*-Achse. Blau eingefärbt sind die  $\mu$ -Se-verbrückten Defektheterokubaneinheiten, gelb eingefärbt sind die  $[\text{SnSe}_4]$ -Einheiten.

Das Anion besitzt eine vierfach negative Ladung. Welche Kationen dem Ladungsausgleich dienen, konnte bislang nicht geklärt werden, der Vergleich mit bekannten anionischen Netzwerken<sup>[27, 28]</sup> legt nahe, dass es sich dabei um  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})^+$ -Kationen, die Kationen der BiCat-IL oder ein Gemisch der beiden handelt. Innerhalb der Defektheterokuban-Einheiten nehmen die Sn–Se-Abstände Werte zwischen 2,5379 Å und 2,8303 Å an, während die Sn–Se-Abstände der  $\mu$ -Se-Brücken zwischen 2,5101 Å und 2,6974 Å betragen. In der verbrückenden  $[\text{SnSe}_4]$ -Einheit betragen die Sn–Se-Abstände innerhalb des Tetraeders 2,4173 Å bis 2,4894 Å, die Sn–Se-Bindungen zu den Defektheterokubaneinheiten sind mit 2,5645 Å und 2,7326 Å naturgemäß ein wenig länger.

### 3C.5.2 Synthese und Kristallstruktur von $(\text{C}_4\text{ImC}_8\text{ImC}_4)_{14}[\text{Ge}_{18}\text{Sn}_{42}\text{Se}_{134}]$ (**10**)

Verbindung **10** kristallisiert in der kubischen Raumgruppe  $Pa\bar{3}$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Anion in **10** ist wie die bisher bekannten

„Zeoball“-Anionen in **F** aus  $[\text{Ge}_3\text{Se}_9]$ - (SBU-1) und  $[\text{Sn}_3\text{Se}_7]$ -Einheiten (SBU-2) aufgebaut, die im Unterschied zur Struktur von **F** aber nicht zu diskreten Dimer-Einheiten verbrückt vorliegen. Die Ge-Atome in SBU-1 sind tetraedrisch von Se-Atomen umgeben und die Ge–Se-Abstände betragen 2,3201(2) – 2,480(1) Å, während die Sn–Se-Abstände an den fünffach koordinierten Sn-Atomen in SBU-2 Werte von 2,5002(1) – 2,8229(2) Å annehmen. SBU-1 liegt in **10** sechsmal vor, SBU-2 14-mal. Zwölf der vorliegenden 14 SBU-2-Einheiten sind zick-zack-artig über  $\mu$ -Se-Brücken zu einem Ring verknüpft, die verbleibenden zwei SBU-2-Bausteine sowie die sechs SBU-1-Bausteine sind ober- und unterhalb dieses Ringes angeordnet. Die Verknüpfung erfolgt über gemeinsame  $\mu$ -Se-Atome. Um den Aufbau des Anions von **10** besser verständlich zu machen, wurde die Struktur vereinfacht und die  $[\text{Ge}_3]$ - beziehungsweise  $[\text{Sn}_3]$ -Einheiten als Dreiecke dargestellt (Abb. 35a und 35b),  $\mu$ -Se-Brücken zwischen den SBU-2-Bausteinen werden in Abbildung 35c durch eine graue, gestrichelte Linie repräsentiert. Betrachtet man die Mittelpunkte der Dreiecke, so zeigt sich, dass die SBU-1-Einheiten auf den Ecken eines stark verzerrten Oktaeders sitzen, in Abbildung 35c in Rot dargestellt, und die Bausteine der SBU-2 ein Polyeder bilden, das aus sechs Trapezen und 12 Dreiecken besteht, in Abbildung 35c in Gelb dargestellt. Während die Baueinheiten in **F** eine Pseudo- $T_h$ -Symmetrie einnehmen, nehmen sie in **10** eine Pseudo- $D_{3d}$ -Symmetrie an.

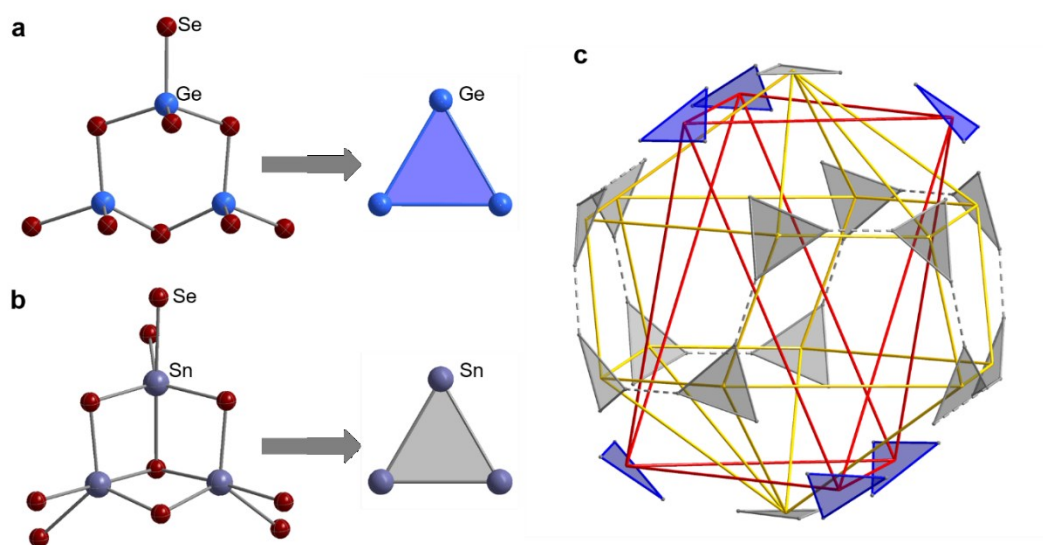


Abbildung 35: (a, b) vereinfachte Darstellung der Untereinheiten des Anions in **10**; (a)  $[\text{Ge}_3\text{Se}_9]$  (SBU-1); (b)  $[\text{Sn}_3\text{Se}_7]$  (SBU-2); (c) Anordnung der sechs SBU-1- und 14 SBU-2-Einheiten im Anion in **10**.

Der äußere Durchmesser des Anions in **10** beträgt unter Berücksichtigung der Van-der-Waals-Radien der äußeren Atome 24,3 Å, der Hohlraum im Inneren des Anions hat einen offenen Durchmesser von 11,6 Å. In **F** beträgt der äußere Durchmesser des Anions unter Berücksichtigung der Van-der-Waals-Radien der äußeren Atome 23,9 Å, während der innere offene Durchmesser ebenfalls 11,6 Å beträgt. Wie auch **F** besitzt das Anion in **10** 12 Fensteröffnungen. Die Durchmesser betragen 4,85 – 6,22 Å und 5,08 – 5,84 Å, während sie in **F** 5,6 – 6,2 Å und 7,9 – 8,8 Å betragen. Das Anion in **10** ist insgesamt ein wenig größer und besitzt eine höhere negative Ladung, als das Anion in **F**.<sup>[30]</sup> Größenunterschied beider Anionen könnte mit den verschiedenen Verknüpfungsmodi der Untereinheiten zusammen hängen. Betrachtet man die Anordnung der Baueinheiten genauer, so kann man durch weitere Vereinfachung der Struktur auch in **10** eine strukturelle Verwandtschaft zum kleinsten Fulleren  $C_{20}$  erkennen, wie in Abbildung 36 zu sehen ist.

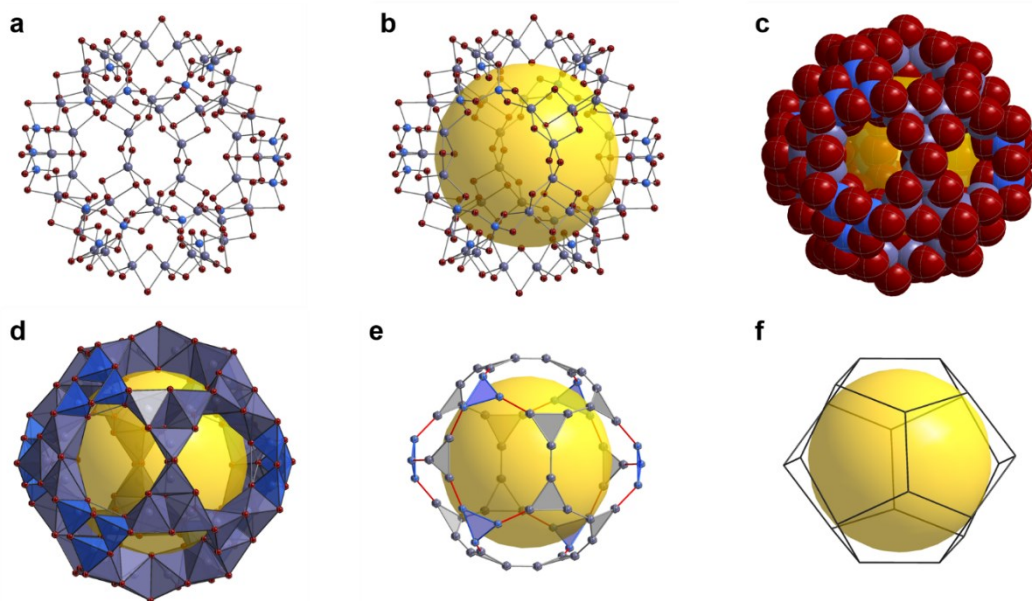
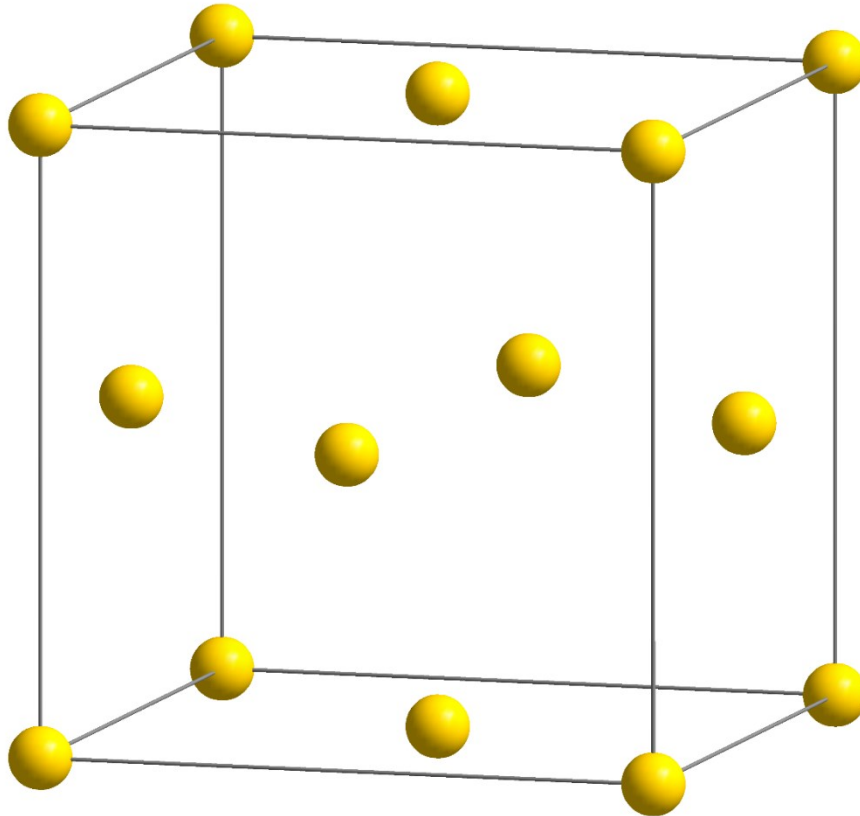


Abbildung 36: (a) Anionenstruktur von **10**; (b) Repräsentation des Hohlraumes im Inneren des Anions. Die gelbe Kugel besitzt einen Durchmesser von 11,6 Å, was dem kleinsten gemessenen Abstand gegenüberliegender Se-Atome entspricht; (c) Kalottenmodell des Anions in **10**; (d) Veranschaulichung der Anionenstruktur von **10** durch Polyeder; (e) Vereinfachung der Polyederdarstellung zum verzerrten Pentagon-Dodekaederstumpf mit sechs  $[Ge_3]$ -Dreiecken (blau) und 10  $[Sn_3]$ -Dreiecken (grau); (f) weitere Vereinfachung zum Pentagondodekaeder indem nur noch die Schwerpunkte der  $[Ge_3]$ - und  $[Sn_3]$ -Dreiecke betrachtet werden.

Betrachtet man nun die Lage Schwerpunkte der Anionen in der Elementarzelle, so zeigt sich, dass diese sich zu einer kubisch flächenzentrierten Packung zusammenfinden. Zwischen diesen sind die Kationen angeordnet, im Gegensatz

zum NaCl-Typ allerdings nicht in einer 1:1-Verteilung. In Abbildung 37 ist die Packung der Anionen in **10** in der Elementarzelle gezeigt.



*Abbildung 37: Packung der Anionen in **10** in der Elementarzelle. Zur besseren Übersicht werden nur die Anionenschwerpunkte betrachtet.*

Über Einkristallstrukturanalyse konnten die dem Ladungsausgleich dienenden Kationen weder identifiziert noch lokalisiert werden, doch liegt die Vermutung nahe, dass es sich hier um die Kationen der IL handelt. Diese Vermutung liegt darin begründet, dass zum einen im Reaktionsgemisch neben  $K^+$ -Kationen keine anderen Kationen zur Verfügung standen und zum anderen in der Vergangenheit stets die Kationen der eingesetzten ILs die negative Ladung des Zeoball-Anions ausglich.

Fazit: Die Synthesen 1-20, in denen die BiCat-ILs lediglich als Zusatz verwendet wurden, resultierten zumeist in der Bildung bereits bekannter „Zeoball“-Salze.

Einzig aus Reaktion 17 wurde die neue Verbindung **9** erhalten. Wurden die BiCat-ILs als solche zur Reaktion verwendet, konnte das neue „Zeoball“-Salz **10** erhalten werden.

### 3C.6 Untersuchung des Einflusses von Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids (TAAILs) auf die Synthese von „Zeoball“-Salzen

In Kooperation mit der AG STRASSNER (TU Dresden) wurden Reaktionen mit TAAILs durchgeführt. Diese ILs tragen am Imidazolium-Ring einen Phenyl-Substituenten, welcher wiederum unterschiedlich durch einen Rest R substituiert ist. Dieser Substituent, sowie das gewählte Gegenion, hat signifikanten Einfluss auf den Schmelzpunkt der IL. Hier sollte nun auch der Einfluss des Substituenten auf die Reaktivität untersucht werden. Weiterhin war erwünscht, dass sich die Kationen mit dem  $\pi$ -System besser im Kristall ausordnen, beziehungsweise mit dem schweren Bromid-Substituent in der Einkristallstrukturanalyse detektierbar sind. Von der AG STRASSNER wurden 23 unterschiedliche TAAILs bereitgestellt. Es wurde sowohl die Länge der Alkylkette, als auch der Substituent am Phenylring variiert, während als Gegenion immer Bis-(Trifluormethan)-sulfonimid ( $\text{NTf}_2^-$ ) verwendet wurde. Abbildung 38 zeigt schematisch den allgemeinen Aufbau der TAAILs, in Tabelle 13 sind die Reaktionsansätze sowie die Form und Farbe kristalliner Produkte aufgelistet.

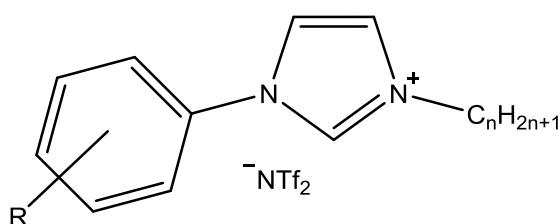
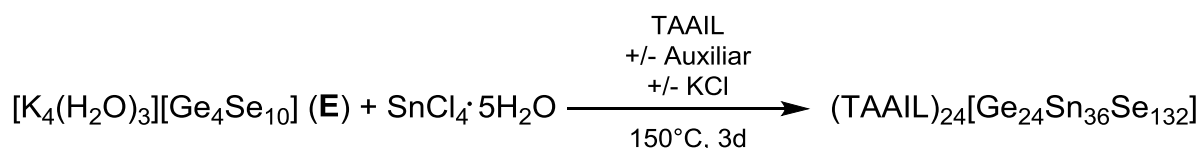


Abbildung 38: Schematische Darstellung eines TAAIL-Moleküls. R = 4-Me, 2-Me, 4-OMe, 2-OMe, 4-Br; n = 2, 4, 6, 8, 10, 12.

Reaktionen in TAAILs wurden gemäß Schema 25 durchgeführt.



Schema 25: Darstellung von „Zeoball“-Salzen in TAAILs.

## DISKUSSION DER ERGEBNISSE TEIL C

Tabelle 13: Verwendete ILs, Auxiliare und Aussehen der kristallinen Produkte. Grün unterlegte Felder zeigen die Bildung neuer Verbindungen an.

Nr.		IL	Auxiliar	Kristallfarbe und -form
1	n = 4	R = 4-Me	DMMP	Orangefarben, Block
2			DMMP + KCl	Orangefarben, Block (12)
3			en + KCl	-
4		R = 2-Me	DMMP	Gelb, Block; orangefarben, Block
5			DMMP + KCl	Gelb, Nadel; orangefarben, Block
6			en + KCl	Gelb, Nadel
7		R = 4-OMe	DMMP	Orangefarben, Block
8			DMMP + KCl	Gelb, Nadel; Orangefarben, Block
9			en + KCl	-
10		R = 2-OMe	DMMP	-
11			DMMP + KCl	-
12			en + KCl	-
13		R = 4-Br	DMMP	Orangefarben, rautenförmiger Block (11)
14			DMMP + KCl	Orangefarben, Block (13)
15			en + KCl	Gelb, Nadel; orangerot, Block
16	n = 6	R = 4-Me	DMMP	Gelb, Nadel; rot, Block
17			DMMP + KCl	-
18			en + KCl	-
19		R = 2-Me	DMMP	Orangefarben, Block
20			DMMP + KCl	-
21			en + KCl	Gelb, Nadel (VI)
22		R = 4-OMe	DMMP	Orangefarben, Block
23			DMMP + KCl	-
24			en + KCl	Gelb, Nadel
25		R = 2-OMe	DMMP	-
26			DMMP + KCl	-
27			en + KCl	Gelb, Nadel
28		R = 4-Br	DMMP	Gelb, Nadel

29			DMMP + KCl	-	
30			<i>en</i> + KCl	Gelb, Nadel; orangefarben, Block	
31	n = 8	R = 4-Me	DMMP	-	
32			DMMP + KCl	Orangefarben, Block	
33			<i>en</i> + KCl	-	
34		R = 2-Me	DMMP	-	
35			DMMP + KCl	-	
36			<i>en</i> + KCl	Farblos, Block	
37		R = 2-OMe	DMMP	Gelb, Nadel; rot, Block	
38			DMMP + KCl	-	
39			<i>en</i> + KCl	Gelb, Nadel	
40		R = 4-Br	DMMP	Gelb, Nadel	
41			DMMP + KCl	-	
42			<i>en</i> + KCl	Farblos, Nadel; orangefarben, Block	
43		n = 10	R = 4-Me	DMMP	-
44				DMMP + KCl	-
45			<i>en</i> + KCl	-	
46	R = 4-OMe		DMMP	-	
47			DMMP + KCl	-	
48			<i>en</i> + KCl	-	
49	R = 2-OMe		DMMP	Gelb, Nadel	
50			DMMP + KCl	-	
51			<i>en</i> + KCl	Orangefarben, Block	
52	R = 4-Br		DMMP	-	
53			DMMP + KCl	-	
54			<i>en</i> + KCl	-	
55	n = 12	R = 4-Me	DMMP	Orangerot, Block (14)	
56			DMMP + KCl	-	
57			<i>en</i> + KCl	-	
58		R = 2-Me	DMMP	Orangefarben, Block	
59			DMMP + KCl	-	
60			<i>en</i> + KCl	-	

## DISKUSSION DER ERGEBNISSE TEIL C

61		R = 4- OMe	DMMP	-
62			DMMP + KCl	-
63			<i>en</i> + KCl	-
64		R = 2- OMe	DMMP	-
65			DMMP + KCl	-
66			<i>en</i> + KCl	-
67		R = 4-Br	DMMP	-
68			DMMP + KCl	-
69			<i>en</i> + KCl	Farblos, Nadel

Es zeigte sich, dass Produkte, in deren Anionen sowohl Sn- als auch Ge-Atome zu finden waren, alle aus TAAILs mit einem C<sub>4</sub>-Rest am Imidazoliumring, sowie einem Substituenten am C<sub>4</sub>-Atom im Phenylring auskristallisierten. Ob die Zugabe von KCl zu einer merklichen Verbesserung der Kristallqualität oder Produktvielfalt führte kann nicht geklärt werden, da nicht alle kristallinen Produkte röntgenographisch untersucht wurden. Einzig in den Reaktionen 13 und 14 kann man einen Unterschied feststellen. So bildet sich bei Abwesenheit von KCl **11**, während die Zugabe von KCl zur Bildung von **13** führt.

Wurde *en* als Auxiliar verwendet, so wurde zumeist die Bildung von sehr kleinen gelben bis orangeroten Kristallen beobachtet. Die orangeroten Kristalle waren aufgrund ihrer geringen Größe für eine röntgenographische Untersuchung ungeeignet. Eine Einkristallstrukturanalyse der gelben, nadelförmigen Kristalle zeigte die Bildung von  $(enH_2)(enH)_2[Ge_4Se_{10}]$  (**VI**). Die Verbindung war von S. SANTNER im Rahmen ihrer Doktorarbeit bereits beschrieben worden.<sup>[35]</sup> Es handelt sich um ein Salz des Edukt-Anions mit neuem Gegenion.

In einer weiteren Versuchsreihe wurde **D** als Quelle für Sn-Atome verwendet. Dies führte in allen Fällen zur Bildung von farblosem, gelbem und orangefarbenem amorphem Feststoff und sehr kleinen hellgelben Kristallen, die jedoch nicht röntgenographisch untersucht wurden. Die Bildung von „Zeoball“-Salzen konnte hier nur in einem Reaktionsansatz beobachtet werden. Aufgrund der schlechten Qualität des Datensatzes war eine Strukturaufklärung jedoch nicht möglich.



### 3C.6.1 Synthese und Kristallstruktur von $[\text{Ph}_{4-\text{Br}}\text{C}_4\text{Im}]_{24}[\text{Ge}_{24}\text{Sn}_{36}\text{Se}_{132}](11)$

**11** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Im Kristall ordnen sich die Anionen in hexagonalen Schichten parallel zur  $ab$ -Ebene an und bilden mit den Anionen der nächsten Elementarzellen in  $\langle 001 \rangle$ -Richtung die Schichtfolge ABA. Die Anionen finden sich somit zu einer hexagonal dichtesten Packung zusammen, die Kationen sind dazwischen angeordnet. Als Gegenionen liegen höchstwahrscheinlich die Kationen der IL vor. In Abbildung 39 ist die Packung der Anionen in der Elementarzelle zu sehen, zur besseren Übersicht, werden in Abbildung 40 nur die Schwerpunkte der Anionen betrachtet.

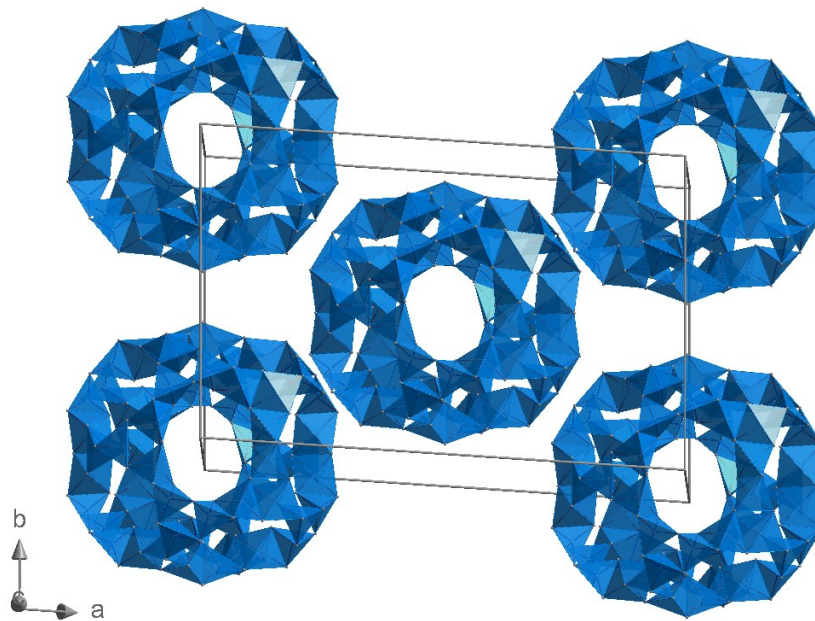


Abbildung 39: Packung der Anionen von **11** in der Elementarzelle.

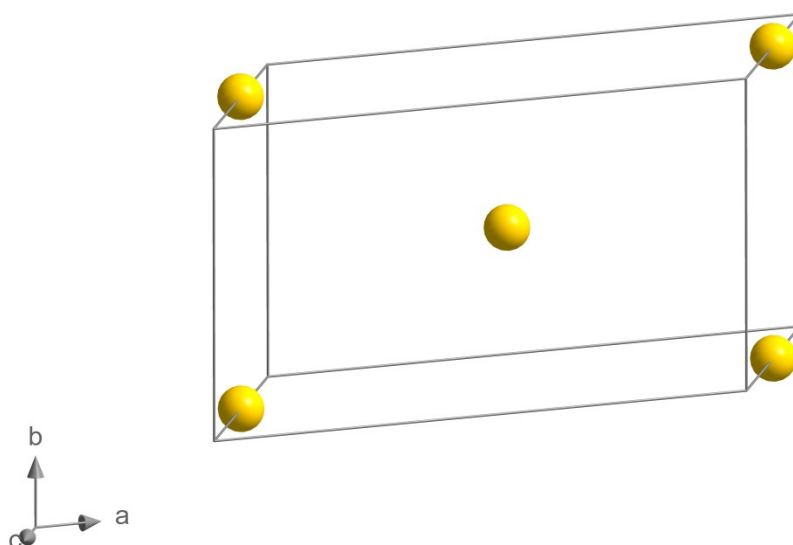


Abbildung 40: Packung der Anionen in **11** in der Elementarzelle. Zur besseren Übersicht werden nur die Anionenschwerpunkte betrachtet.

### 3C.6.2 Synthese und Kristallstruktur von $[\text{Ph}_{4-\text{Me}}\text{C}_4\text{Im}][\text{DMMPH}][\text{Ge}_{0,9}\text{Sn}_{2,1}\text{Se}_7]$ (**12**)

**12** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Zunächst wurde angenommen, dass es sich um ein Salz des bereits bekannten  $[\text{Sn}_3\text{Se}_7]^{2-}$ -Anions mit neuem Gegenion handelt, doch eine  $\mu$ -RFA-Messung wies auf die Anwesenheit von elf Atom-% Germanium im Anion hin. Die Einkristallstrukturanalyse zeigte dann eine Mischbesetzung von Sn und Ge auf einer Position. Diese spiegelt sich auch bei der Betrachtung der Sn/Ge–Se Bindungsabstände wider. Während die Sn–Se Bindungsabstände 2,495(1) – 2,891(2) Å betragen, so sind die Sn/Ge–Se-Bindungsabstände mit 2,280(2) – 2,409(2) Å ein wenig kleiner. Das Anion wird aus eindimensionalen Strängen gebildet. Diese sind aus verzerrten  $[\text{Ge}_{0,9}\text{Sn}_{2,1}\text{Se}_7]$ -Defektheterokubaneinheiten aufgebaut, die über  $\mu$ -Se-Brücken verknüpft sind. Innerhalb der Defektheterokuban-Einheiten nehmen die Se–Sn–Se-Winkel Werte von 98,213(2)° und 118,232(2)° an, während die Se–Sn–Se-Winkel der  $\mu$ -Se-Brücken 99,624(1)° und 102,033° betragen. Der Sn–Se–Sn-Winkel innerhalb der Defektheterokuban-Einheit ist 99,932(2)° groß, während die Sn–Se–Sn-Winkel

der  $\mu$ -Se-Brücken Werte von  $87,197(1)^\circ$  und  $88,480(1)^\circ$  annehmen. Die Se–Sn/Ge–Se-Winkelweiten betragen  $110,901(2)^\circ$  und  $119,908(1)^\circ$ , während die Sn/Ge–Se–Sn-Winkel  $88,239(1)^\circ$  und  $93,281(1)^\circ$  groß sind. Die Anionenstränge sind in  $\langle 010 \rangle$ -Richtung ausgerichtet. Als Ladungsausgleich dienen pro Anion ein IL-Kation sowie ein protoniertes DMMP-Molekül. Dabei liegen die [DMMPH]<sup>+</sup>-Kationen entlang der kristallographischen *c*-Achse zwischen den Anionensträngen, während die IL-Kationen entlang der kristallographischen *a*-Achse zwischen den Anionensträngen angeordnet sind. Abbildung 41 zeigt die asymmetrische Einheit von **12**. In Abbildung 42 ist die Packung der Anionen und Kationen im Kristall zu sehen.

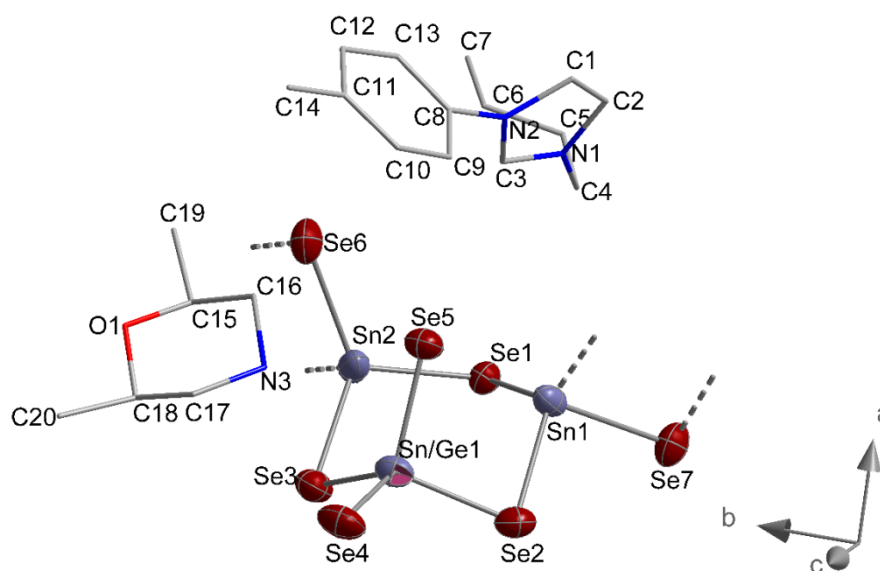


Abbildung 41: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **12**.

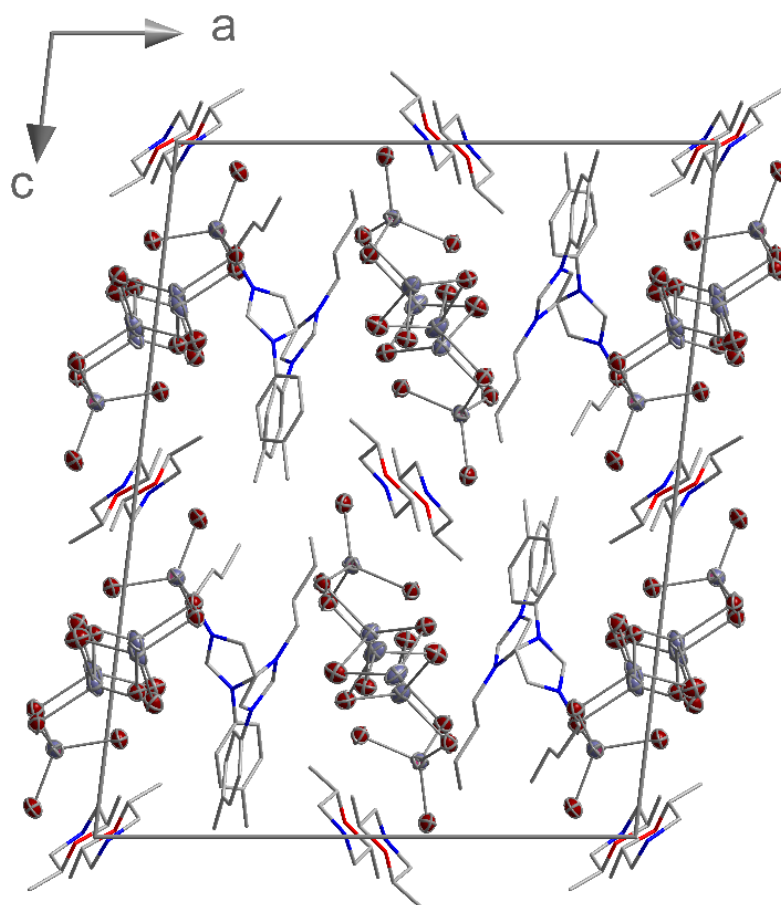


Abbildung 42: Packung der Anionen und Kationen von **12** in der Elementarzelle. Projektion entlang der kristallographischen *b*-Achse.

Bislang sind nicht viele Verbindungen mit ternären Ge/Sn/Se-Anionen bekannt, die aus ionothermaler Synthese erhalten wurden. In der AG Dehnen wurden neben den „Zeoball“-Salzen noch zwei Verbindungen mit entsprechenden ternären Anionen hergestellt, wobei das Anion  $[\text{Ge}_{0,83}\text{Sn}_{3,17}\text{Se}_{9,06}]^{2-}$  eine ausgedehnte Schichtstruktur bildet, während das Anion  $[\text{Ge}_4\text{SnSe}_{10}]^{2-}$  aus über  $\text{Sn}^{2+}$ -Ionen verknüpften Doppelsträngen besteht.<sup>[28]</sup>

### 3C.6.3      **Synthese**                      **und**                      **Kristallstruktur**                      **von** **[Ph<sub>4</sub>-BrC<sub>4</sub>Im][DMMPH][GeSn<sub>2</sub>Se<sub>7</sub>] (13)**

**13** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe *Pc* mit zwei Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Anion besteht aus  $[\text{GeSn}_2\text{Se}_7]$ -Defektheterokubaneinheiten, die über  $\mu$ -Se-Brücken zu Strängen verknüpft sind. Die Topologie des Anions entspricht der des Anions von **12**. In **13** jedoch sind die Defektheterokuban-

Einheiten weniger stark verzerrt, was sich in den Bindungslängen und vor allem -winkeln zeigt. So betragen die Abstände der Sn–Se-Bindungen innerhalb der Defektheterokubaneinheiten 2,5135(2) – 3,0944(2) Å und die der Ge–Se-Bindungen 2,2947(2) – 2,4130(1) Å. Die Se–Sn–Se-Winkel innerhalb der Untereinheiten sind zwischen 87,341(6) ° und 113,618(7) ° groß, während sie in den  $\mu$ -Se-Brücken Werte von 92,360(6) ° - 122,708(8) ° annehmen. Die Se–Ge–Se-Winkel sind 112,047(8) ° und 118,899(9) ° groß und die Ge–Se–Sn-Winkel 80,508(6) ° - 92,416(7) °. Die Anionenketten sind in  $\langle 010 \rangle$ -Richtung ausgerichtet. Dem Ladungsausgleich dienen die Kationen der IL sowie protonierte DMMP-Moleküle, welche sich zwischen den Anionenketten befinden. Bislang wurden pro asymmetrischer Einheit nur drei IL-Kationen sowie ein DMMP-Anion vollständig lokalisiert. Die verbleibenden Kationen liegen nur als Fragmente vor; die Zahl von je einem Kation jeder Sorte pro Formeleinheit ist jedoch zweifelsfrei. Abbildung 43 zeigt einen Ausschnitt aus der Kristallstruktur des Anions von **13**, in Abbildung 44 ist die Packung der Anionen und Fragmente der Kationen im Kristall abgebildet.

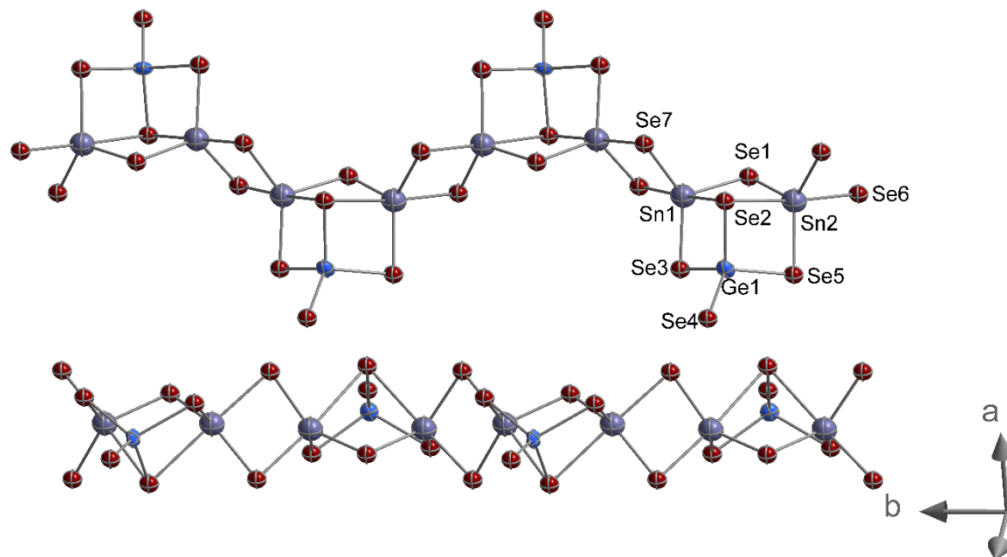


Abbildung 43: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **13**.

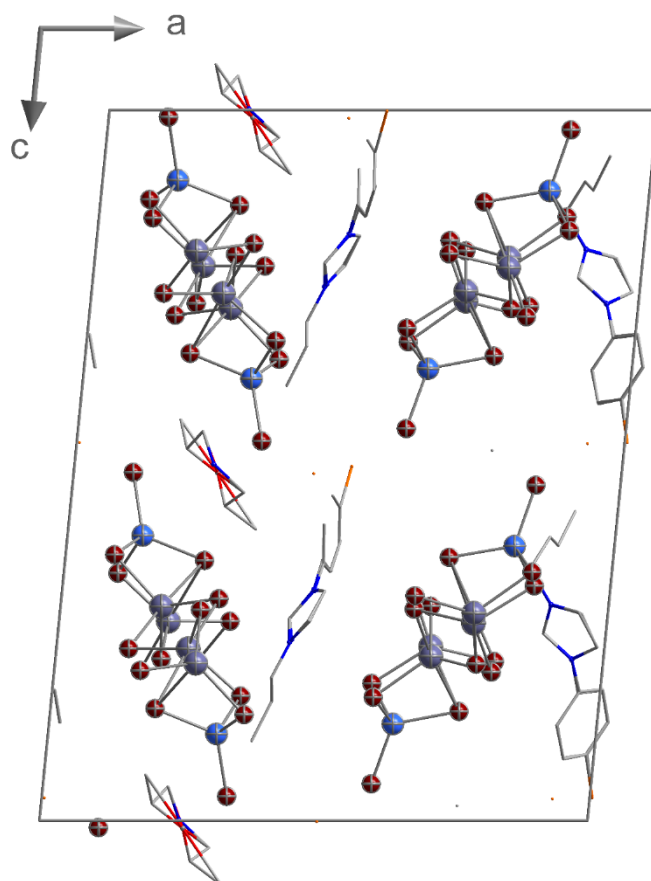


Abbildung 44: Packung der Anionen und Fragmente der Kationen von **13** in der Elementarzelle. Projektion entlang der kristallographischen *b*-Achse.

### 3C.6.4 Synthese und Kristallstruktur von $K_2[Sn_3Se_7]$ (**14**)

**14** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  mit vier Formeleinheiten pro Elementarzelle. Das Anion besteht aus einer Schicht  $\mu$ -Se-verbrückter Defektheterokubaneinheiten, dem Ladungsausgleich dienen die  $K^+$ -Kationen. Ein Polymorph der gleichen Verbindung, jedoch in hexagonaler Raumgruppe kristallisiert, wurde bereits von S.SANTNER beschrieben.<sup>[43]</sup> Während in der Publikation von S. SANTNER vermutet wurde, dass der höhere sterische Anspruch der  $[B(CN)_4]^-$ -Anionen die Bildung von  $K[B(CN)_4]$  verhindert, und  $K^+$  damit als Kation zur Verfügung steht, liegt hier die Vermutung näher, dass das IL-Kation mit der  $C_{12}$ -Kette am Imidazoliumring einen zu hohen sterischen Anspruch besitzt und daher nicht als Gegenion fungieren kann. Das Anionenmotiv selbst, ein Ausschnitt davon zu sehen in Abbildung 45, ist bereits seit Anfang der 1990er Jahre zum Beispiel als Ethylendiammoniumsalz bekannt.<sup>[51]</sup>

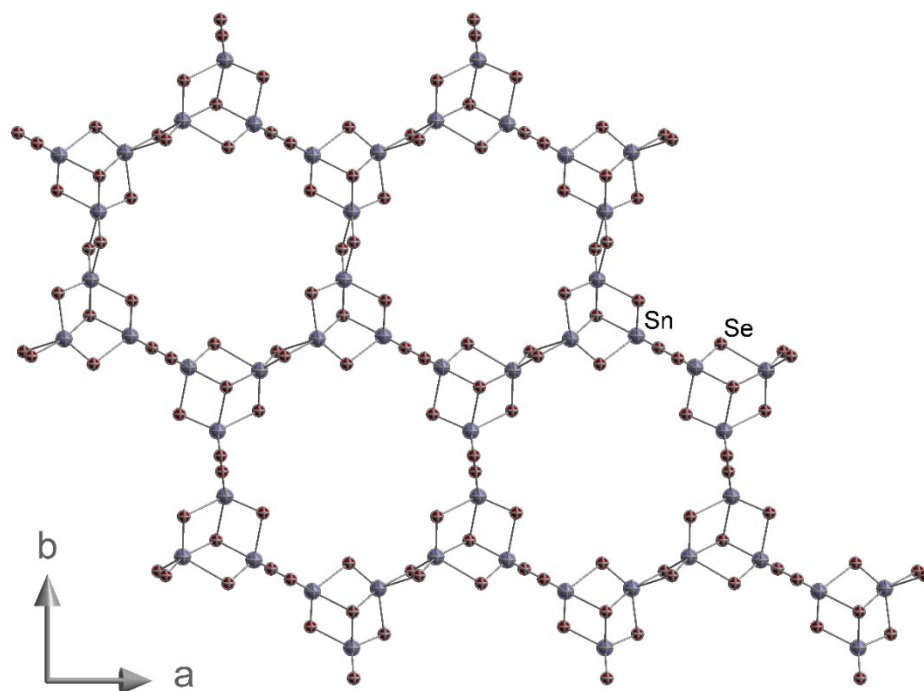


Abbildung 45: Blick auf die Anionenschicht von **14**. Projektion entlang der kristallographischen *c*-Achse.

Während es bei der Verwendung von Imidazolium-basierten ILs ohne sterisch anspruchsvolle Reste scheint als wäre die Quelle für Sn-Atome für die Bildung des Zeoball-Salzes wenig relevant, so ist sie im Gegensatz dazu bei der Reaktion in TAILs ausschlaggebend. Auch hat die Verwendung von Auxiliaren hier einen größeren Einfluss auf die Bildung kristalliner Produkte. So konnten aus Reaktionen mit  $(C_mC_nC_oIm)[BF_4]/Cl$  auch ohne den Zusatz von DMMP „Zeoball“-Salze erhalten werden, während dies bei Reaktionen unter gleichen Bedingungen in TAILs nicht beobachtet werden konnte. Möglicherweise ist hier das Vorliegen von DMMP eher vonnöten um eine ausreichende Basizität des Reaktionsgemisches zu gewährleisten.

Fazit: Die meisten Produkte konnten aus TAILs mit einer C<sub>4</sub>-Alkylseitenkette erhalten werden. Die TAILs mit längeren Alkylseitenketten scheinen sterisch zu

## DISKUSSION DER ERGEBNISSE TEIL C

anspruchsvoll zu sein, um die Bildung ausgedehnter Anionenstrukturen zu ermöglichen.



## 4. Zusammenfassung und Ausblick

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden d<sup>10</sup>-Metalle der Gruppen 12 und 14 mit Gruppe 16-Elementen unter solvo- und ionothermalen Bedingungen zur Reaktion gebracht. Die Bearbeitung des Themas erfolgte in drei Teilen, deren Ergebnisse im Folgenden zusammengefasst und in Abbildung 46 graphisch dargestellt sind.

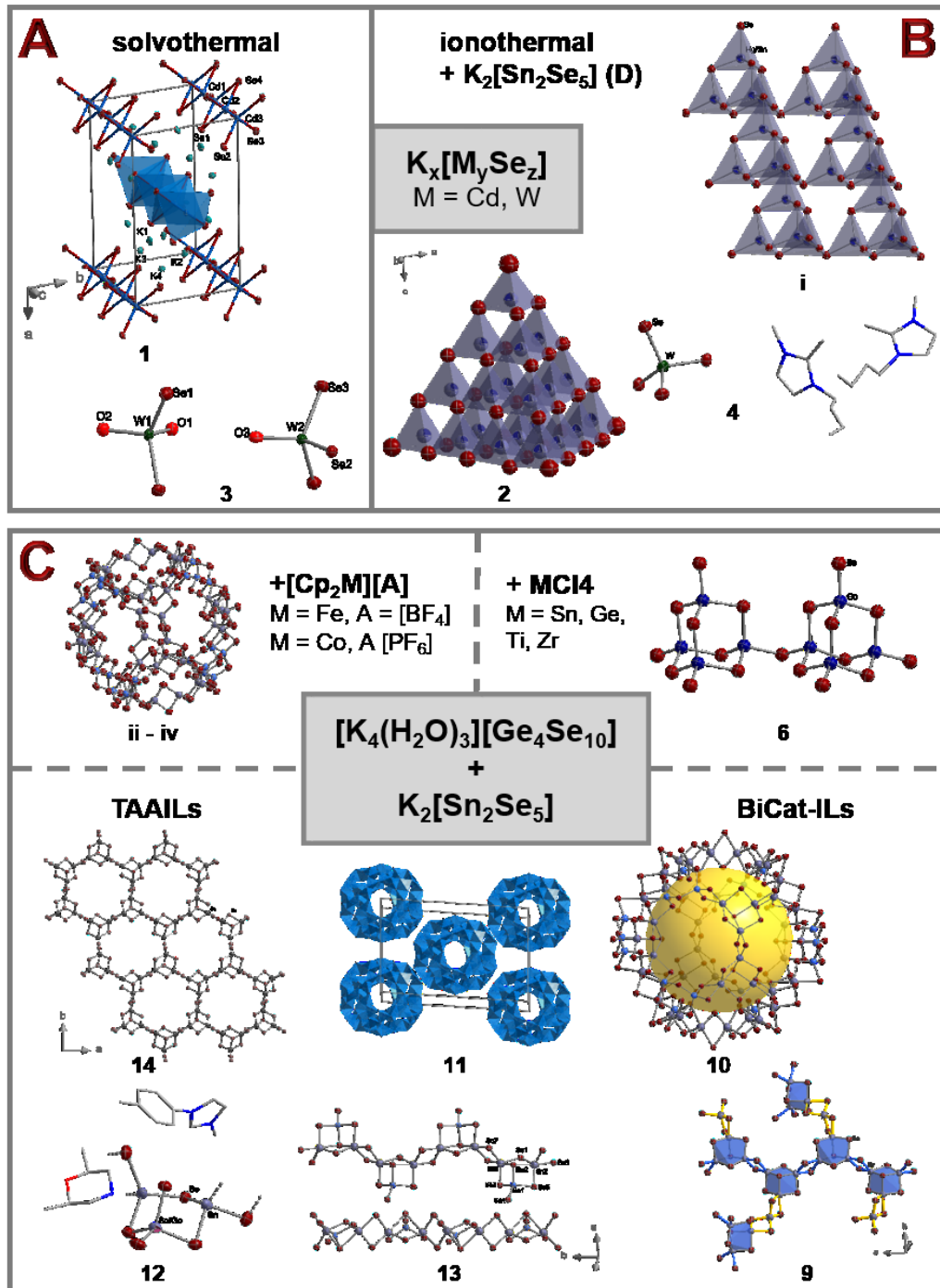


Abbildung 46: Übersicht über die in dieser Arbeit hergestellten Verbindungen.

In Teil A wurde versucht, die aus der vorangegangenen Masterarbeit erhaltenen Selenidocadmat-Verbindungen  $K_6[CdSe_4]$  (**A**) und  $K_2[Cd_3Se_4]$  (**B**) rein darzustellen und deren Ausbeute zu erhöhen. Dabei wurden sowohl nasschemische Methoden angewendet, als auch unter solvothermalen Bedingungen gearbeitet. Eine Aufreinigung von **A** und **B** war nicht erfolgreich, doch konnte aus der Reaktion von **A** mit 18-Krone-6 in *en* eine neue Verbindung  $K_2[CdSe_2]$  **1** isoliert und charakterisiert werden. Die anionische Teilstruktur in **1** besteht aus eindimensionalen Strängen, die aus kantenverknüpften  $[CdSe]$ -Tetraedern gebildet werden. Damit wurde ein bis dato fehlendes Bindeglied zwischen **A** (0D) und **B** (2D) bezüglich der Dimensionalität der Anionenstruktur geschaffen. Noch ausstehend wäre nun noch die Synthese eines dreidimensionalen  $[CdSe]$ -Netzwerkes, wie zum Beispiel die zu  $K_2[Hg_6Se_7]$  analoge Verbindung  $K_2[Cd_6Se_7]$ .

In Teil B wurden die in Teil A synthetisierten Verbindungen **A** und **B** mit den Selenidostannat-Verbindungen  $[K(H_2O)]_4[SnSe_4]$  (**C**) und  $K_2[Sn_2Se_5]$  (**D**) unter ionothermalen Bedingungen miteinander zur Reaktion gebracht um neuartige Verbindungen herzustellen, in denen strukturelle Merkmale von Zeolithen mit elektronischen Eigenschaften von II/VI- beziehungsweise IV/VI-Halbleitern vereint wurden. Aus der Reaktion von **A** mit **D** in  $(C_4C_1C_1Im)[BF_4]$  mit *en* als Auxiliar wurde die Verbindung  $(C_4C_1C_1Im)_4[Cd_2Sn_2Se_4]$  (**i**) erhalten. Über Einkristallstrukturanalyse konnte lediglich eine Elementarzelle bestimmt werden, welche die gleichen Zellparameter zeigte, wie die zuvor von C. DONSBACH synthetisierte Verbindung  $(C_4C_1C_1Im)_4[Hg_2Sn_2Se_4]$ . Es wurde angenommen, dass das Anion in **i** isostrukturell zu dem Anion  $[Hg_2Sn_2Se_4]^{4-}$  ist, und ein entsprechender Strukturvorschlag gemacht. Die Verwendung von Methanol als Auxiliar bei gleichem Eduktgemisch führte zur Bildung der Verbindung  $(C_4C_1C_1Im)_4[Cd_xSn_{20-x}Se_{35}]$  (**2**). Das Anion ist hier ein T4-Supertetraeder aus eckenverknüpften  $[MSe_4]$ -Tetraedern, in dem wie auch im Anion von **i** sowohl Sn- als auch Cd-Atome eingebaut sind. Weder in **i** noch in **2** konnte eine eindeutige Zuordnung von Sn- beziehungsweise Cd-Atomen auf die Metallpositionen erfolgen. Es stehen noch Messungen aus, in denen der Strukturvorschlag für **i** bestätigt wird. Außerdem muss sowohl bei **i** als auch bei **2** die Zuordnung von Sn- und Cd-Atomen in der Anionenstruktur bestimmt werden. Die Untersuchung der physikalischen Eigenschaften von **i** und **2** steht noch aus.

Anschließend wurde die Chemie der Selenidometallate auf entsprechende Komplexe des Übergangsmetalls Wolfram übertragen, und aus einer Hochtemperatur-Festkörperreaktion von  $K_2Se$  mit W und Se wurde zunächst das Feststoffgemisch  $K_2[WSe_4]/WSe_2$  erhalten, aus welchem sich nach anschließender solvothermaler Extraktion in Methanol  $K_4[WO_2Se_2][WSe_3]$  (**3**) bildete. Die Anionen in **3** bestehen jeweils aus zwei W-Atomen, von denen eins von zwei Se- und zwei O-Liganden tetraedrisch umgeben ist, während das zweite drei Se- und einem O-Liganden trägt. Das aus der Hochtemperatur-Festkörperreaktion erhaltene Feststoffgemisch  $K_2[WSe_4]/WSe_2$  wurde außerdem mit Verbindung **D** in  $(C_4C_1C_1Im)[BF_4]$  zur Reaktion gebracht und so neben  $(C_4C_1C_1Im)_4[Sn_6Se_{14}]$  auch  $(C_4C_1C_1Im)_2[WSe_4]$  (**4**) erhalten. Verbindung **4** ist das Salz eines  $[WSe_4]^{2-}$ -Anions, dessen Ladung von zwei IL-Kationen ausgeglichen wird. Nach Untersuchung, ob es sich bei Verbindung **4** per Definition um eine IL handelt, könnten Reaktionen in dieser durchgeführt werden, in denen **4** zugleich als Quelle für W- und Se-Atome dient.

In Teil C wurde die Synthese eines „Zeoball“-Salzes als Ausgangspunkt verwendet und diese variiert und erweitert. Zunächst wurde der Einfluss der Zugabe der Metalloceniumsalze  $[Cp_2Fe][BF_4]$  und  $[Cp_2Co][PF_6]$  auf die Produktbildung untersucht. Es konnten drei neue Elementarzellen bestimmt werden, deren Abmessungen auf „Zeoball“-Salze **ii** – **iv** schließen lassen. Soweit die Analysen diesen Schluss zuließen, wurde in keiner dieser Verbindungen IL-Kationen durch Metalloceniumionen ausgetauscht. Um dies zu erzwingen wurde die IL  $(Cp_2FeC_1C_1Im)I$  (**5**) hergestellt, die einen Ferrocenyl-Substituenten am Imidazoliumring trägt. Reaktionen darin führten bislang nicht zur Bildung kristalliner Produkte. Es gilt hier nun, weiterführende Studien zum Einbau kleiner Moleküle in das „Zeoball“-Anion durchzuführen und dabei weniger redoxaktive Salze zu verwenden. Außerdem müssen noch die richtigen Reaktionsbedingungen für den Einsatz von **5** als IL gefunden werden.

Anschließend wurde untersucht, ob sich Positionen von Sn- oder Ge-Atomen im „Zeoball“-Anion durch Übergangsmetall-Atome wie Ti oder Zr besetzen lassen. Dazu wurde  $[K_4(H_2O)_3][Ge_4Se_{10}]$  (**E**) nicht mit  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$  sondern mit  $TiCl_4$  oder  $ZrCl_4$  in ILs zur Reaktion gebracht. Aus einer Reaktion mit  $TiCl_4$  in  $(C_2C_1Im)[B(CN)_4]$  statt in  $(C_4C_1C_1Im)[BF_4]$  konnte die Verbindung

$(C_2C_1Im)_6[Ge_8Se_{19}]$  (**6**) erhalten werden. Im Rahmen der Untersuchungen stellte sich heraus, dass  $TiCl_4$  für die Bildung von **6** nicht vonnöten ist, sondern dass nur das IL-Anion ausschlaggebend war. So bildete sich **6** nicht, wenn ILs verwendet wurden, welche  $F^-$ -Ionen enthielten. Es müssen nun noch die physikalischen Eigenschaften von **6** untersucht werden.

Um die Reaktivität von  $TiCl_4$  herabzusetzen und den Reaktionsverlauf damit etwas besser kontrollieren zu können, wurde  $TiCl_4$  vorab mit  $(C_4C_1C_1Im)Cl$  umgesetzt und es konnte  $(C_4C_1C_1Im)_2[TiCl_6]$  (**7**) erhalten werden. Ionothermale Reaktionen von **E** mit **7** resultierten jedoch nicht in der Bildung kristalliner Produkte. Mit der Wahl anderer ILs als Reaktionsmedien und durch Reaktionen bei anderen Temperaturen können hier in Zukunft die richtigen Bedingungen gefunden werden, um auch aus Reaktionen mit **7** kristalline Produkte zu erhalten.

Analog zu dem in der Einleitung beschriebenen Einschluss von  $I_2$  in das Anion des „Zeoball“-Salzes **F** wurde eine entsprechende Studie mit einer Lösung von  $Br_2$  in Cyclohexan durchgeführt. Auch hier wurde eine Farbveränderung der Lösung sowie der „Zeoball“-Salz-Kristalle beobachtet. Über UV/Vis-Spektroskopie der überstehenden Lösung konnten die ablaufenden Prozesse verfolgt werden. Ein Auswiegen der Kristalle nach dem Experiment zeigte eine Massezunahme, welche über TGA-Messungen bestätigt wurde. In der anschließenden Behandlung der Kristalle in Ethanol konnte wiederum eine Farbveränderung der Lösung beobachtet und über UV/Vis-Spektroskopie verfolgt werden. Die Reaktion ließ Rückschlüsse auf das Freisetzen von  $Br^-$  und die Bildung von  $Br_3^-$  zu.

Im Rahmen des Aufgabenteils C wurden außerdem Synthesen in unterschiedlichen ILs durchgeführt. Zunächst wurde die hochreaktive IL  $(C_6C_1Im)Br_9$  als Reaktionsmedium verwendet, doch schien diese die Edukte sehr schnell zu zersetzen. So wurde sie lediglich als Zusatz zum Reaktionsgemisch verwendet woraufhin die Verbindung  $(C_4C_1C_1Im)_2[SnBr_6]$  (**8**) erhalten wurde. Nach Untersuchungen ob es sich bei **8** per Definition um eine IL handelt, könnten in Zukunft Reaktionen darin durchgeführt werden, in denen **8** zugleich als Quelle für Sn-Atome dienen kann.

Aus Reaktionen in den ILs  $(C_4ImC_8ImC_4)Br_2$  und  $(C_4ImC_8ImC_4)[BF_4]_2$ , die ein Bikation enthalten, bildete sich Verbindung  $(Kat)_4[Sn_7Se_{16}]$  (**9**), deren Anion ein

neues ausgedehntes Selenidostannat-Netzwerk darstellt. Weiterhin wurde aus Synthesen in den bikationischen ILs ein neues „Zeoball“-Salz erhalten:  $(C_4ImC_8ImC_4)_{14}[Ge_{18}Sn_{42}Se_{134}]$  (**10**). Im Gegensatz zum Anion des schon bekannten „Zeoball“-Salzes **F** besitzt das Anion in **10** eine geringfügig andere Zusammensetzung und einen anderen Aufbau. So wird es aus 14  $[Sn_3Se_7]$ -Defektheterokuban-Einheiten gebildet, von denen 12 zick-zack-artig über  $\mu$ -Se-Brücken zu einem Ring verknüpft sind. Die übrigen zwei Defektheterokuban-Einheiten sowie insgesamt sechs  $[Ge_3Se_9]$ -Bausteine sind jeweils ober- und unterhalb des Ringes angeordnet. Das Anion in **10** besitzt damit Pseudo- $D_{3d}$ -Symmetrie und ist mit einem äußeren Durchmesser von 24,3 Å etwas größer als das Anion in **F** (23,9 Å).

Abschließend wurden Synthesen zur Bildung von „Zeoball“-Salzen in Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids (TAAILs) durchgeführt. Aus diesen sterisch anspruchsvollen ILs mit der allgemeinen Formel  $[Ph_R C_n Im][NTf_2]$  wurde mit einer Länge der Alkylkette am Imidazoliumring von  $n = 4$  sowohl ein neues „Zeoball“-Salz  $[Ph_{4-Br}C_4Im]_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$  (**11**) dargestellt, als auch zwei neue Verbindungen  $[Ph_{4-Me}C_4Im][DMMPH][Ge_{0,9}Sn_{2,1}Se_7]$  (**12**) und  $[Ph_{4-Br}C_4Im][DMMPH][GeSn_2Se_7]$  (**13**) hergestellt, deren Anionen eindimensionale Stränge darstellen. Aus der TAAIL mit  $n = 12$  wurde  $K_2[Sn_3Se_7]$  (**14**) erhalten, eine Verbindung mit schichtartiger Anionenstruktur, in der nicht die Kationen der IL dem Ladungsausgleich dienen, sondern  $K^+$ -Kationen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden insgesamt 18 neue Verbindungen hergestellt. Bei vier dieser Verbindungen (**i** - **iv**) konnten lediglich die Elementarzellen bestimmt, aufgrund deren Abmessungen und Vorkenntnisse über verwandte Verbindungen Strukturvorschläge gemacht wurden. Über Einkristallstrukturanalysen gelang die Strukturaufklärung der übrigen Verbindungen **1** - **14** weitestgehend. Nicht in allen Verbindungen konnten die Kationen in den Einkristallstrukturanalysen lokalisiert werden. Es wurde ein breites Produktspektrum erhalten, das von IL-Salzen mit molekularen Anionen (**4** - **8**) über Anionenstränge (**12**, **13**) bis hin zu einem neuen ausgedehnten Anionennetzwerk reicht (**9**). Es wurde außerdem ein neues „Zeoball“-Salz hergestellt (**10**).

## 4.1 Summary and Outlook

Within the scope of this thesis,  $d^{10}$  metals of groups 12 and 14 were reacted with group 16 elements under solvo- and ionothermal conditions. The topic was dealt with in three parts, the results of which are summarized below and graphically depicted in figure 47.

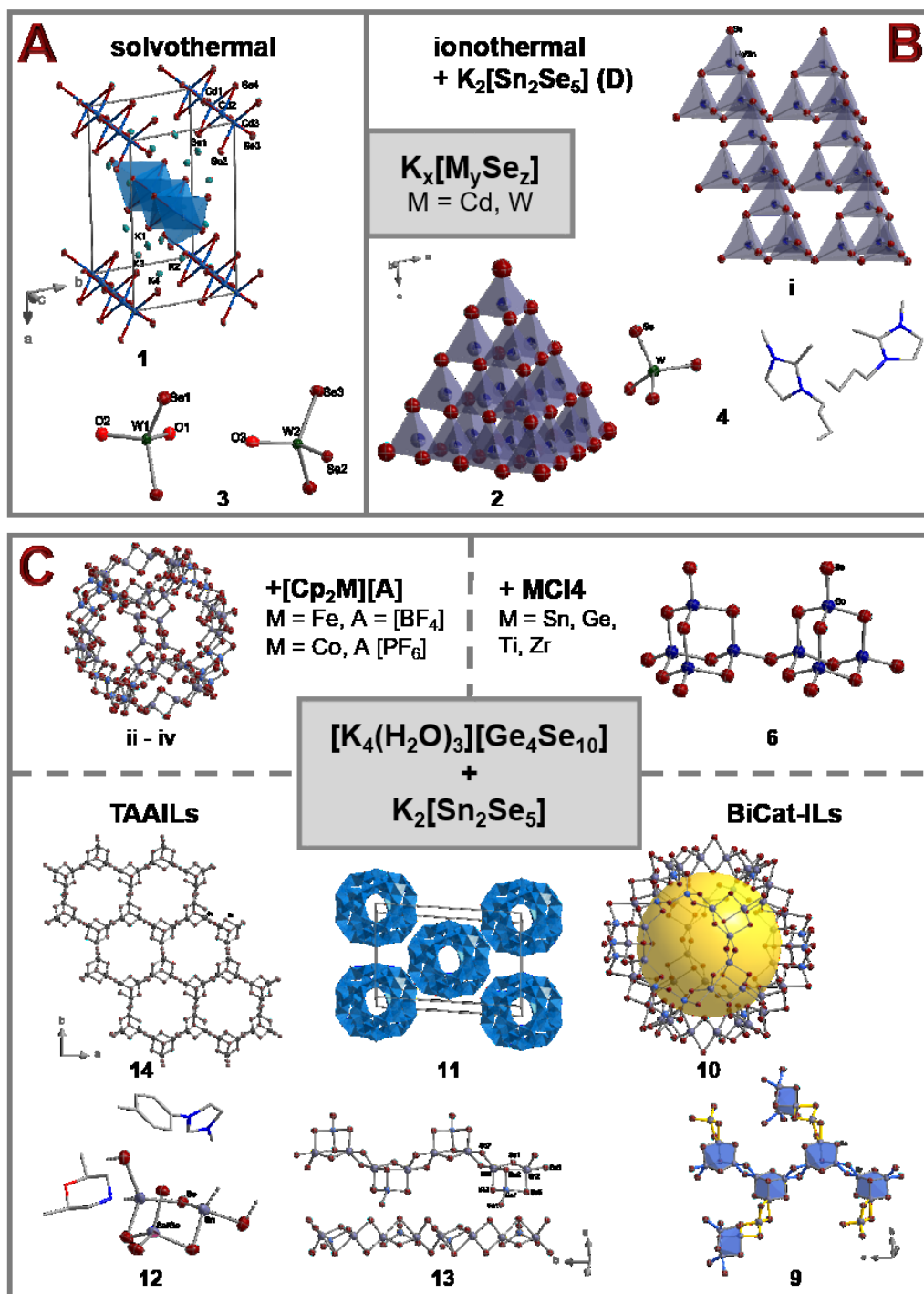


Figure 47: Overview of the compounds synthesized in the scope of this work.

In part A, the focus was on the purification and increase in yield of the selenidocadmiate compounds  $K_6[CdSe_4]$  (**A**) and  $K_2[Cd_3Se_4]$  (**B**) synthesized in my master thesis. Therefore wet chemical methods as well as solvothermal methods were to be used. A purification of **A** and **B** was not successful but from the reaction of **A** with 18-crown-6 in *en* the compound  $K_2[CdSe_2]$  (**1**) was obtained. The anion in **1** consists of one-dimensional strands that are built of edge-sharing  $[CdSe]$ -tetrahedra. Thus, a missing link, regarding the dimensionality, between **A** (0D) and **B** (2D) was found. Still outstanding would be the synthesis of a three-dimensional  $[CdSe]$ -network, for example  $K_2[Cd_6Se_7]$  analogous to  $K_2[Hg_6Se_7]$ .

In part B the compounds **A** and **B** that were synthesized in part A were reacted with the selenidostannate compounds  $[K(H_2O)]_4[SnSe_4]$  (**C**) and  $K_2[Sn_2Se_5]$  (**D**) under ionothermal conditions to prepare novel compounds that combine structural features of zeolites and electronic properties of II/VI or IV/VI semi-conductors. From the reaction of **A** and **D** in  $(C_4C_1C_1Im)[BF_4]$  with *en* as auxiliary, the compound  $(C_4C_1C_1Im)_4[Cd_2Sn_2Se_4]$  (**i**) was obtained. By single crystal x-ray diffraction it was only possible to determine a unit cell, which showed the same cell parameters as the compound  $(C_4C_1C_1Im)_4[Hg_2Sn_2Se_4]$ , that was synthesized earlier by C. DONSBACH. Therefore it was assumed that the anion in **i** was isostructural to the anion  $[Hg_2Sn_2Se_4]^{4-}$  and a corresponding structure was suggested. By using methanol as auxiliary with the same mixture of educts the compound  $(C_4C_1C_1Im)_4[Cd_xSn_{20-x}Se_{35}]$  (**2**) was built. The anion in **2** is a T4-supertetrahedron made from corner-sharing  $[MSe_4]$ -tetrahedra in which both Sn and Cd atoms are incorporated into the anion, as in **i**. Neither in **i** nor in **2** a clear assignment of Sn or Cd atoms to the metal positions in the anionic structures could be carried out. Measurements still have to be made to confirm the suggested structure of **i**. In **i** as well as in **2** the assignments of Sn and Cd atoms in the anionic structure must be determined and the investigation of physical properties of **i** and **2** is still lacking.

In a next step, the chemistry of selenidometalate compounds was transferred to corresponding complexes of the transition metal tungsten and the compound  $K_4[WO_2Se_2][WSe_3]$  (**3**) was synthesized in a high temperature solid state reaction of  $K_2Se$  with W and Se with following solvothermal extraction in methanol. The anion in **3** consists of two W atoms of which one is surrounded by two Se and two

O ligands whereas the other one is surrounded by three Se ligands and one O ligands. By reacting the solid mixture  $K_2[WSe_4]/WSe_2$  obtained by the high temperature reaction with **D** in  $(C_4C_1C_1Im)[BF_4]$  the known compound  $(C_4C_1C_1Im)_4[Sn_6Se_{14}]$  as well as the new compound  $(C_4C_1C_1Im)_2[WSe_4]$  (**4**) were isolated. Compound **4** is a salt of the  $[WSe_4]^{2-}$  anion whose charge is balanced by two IL cations. After investigating whether **4** is a IL per definition, reactions can be carried out in which **4** can be a source for both W and Se atoms.

In part C the synthesis of a „zeoball“ salt was used as starting point and then varied and extended. At first, the effect of the addition of the metallocenium salts  $[Cp_2Fe][BF_4]$  and  $[Cp_2Co][PF_6]$  on the building of products was investigated. Here, three unit cells were determined whose dimensions suggest „zeoball“ salts **ii – iv**. As far as analyses were possible, in none of the compounds IL cations were replaced by metallocenium cations. To enforce this the IL  $(Cp_2FeC_1C_1Im)I$  (**5**) was synthesized, which carries a ferrocenyl substituent at the imidazolium ring. Reactions in it did not lead to any crystalline products yet. Further investigations in incorporating small molecules into the „zeoball“ anion are to be made by using less redoxactive substances. Also, suitable reaction conditions for the use of **5** as IL have to be found.

In further investigations the focus was on the replacement of Sn or Ge atoms in the „zeoball“ anion by transition metal atoms like Ti or Zr. Therefore  $[K_4(H_2O)_3][Ge_4Se_{10}]$  (**E**) was not reacted with  $SnCl_4 \cdot 5H_2O$  but with  $TiCl_4$  or  $ZrCl_4$  in ILs. A reaction with  $TiCl_4$  in  $(C_2C_1Im)[B(CN)_4]$  led to the formation of  $(C_2C_1Im)_6[Ge_8Se_{19}]$  (**6**). During the investigation of **6** it was shown that the use of  $TiCl_4$  is not necessary but the nature of the IL was crucial. So the formation of **6** could not be observed by when ILs containing  $F^-$  ions were used. Still the physical properties of **6** have to be determined.

In order to lower the reactivity of  $TiCl_4$  and to achieve a better control of the reaction process,  $TiCl_4$  was reacted with  $(C_4C_1C_1Im)Cl$  in advance and  $(C_4C_1C_1Im)_2[TiCl_6]$  (**7**) was obtained. However, ionothermal reactions of **E** with **7** did not result in the formation of crystalline products. In the future, the right reaction conditions to get crystalline products from reactions with **7**, different ILs as reaction media and different reaction temperatures should be used.



In analogy to the inclusion of I<sub>2</sub> into the anion of the „zeoball“ salt **F**, as described in the introduction, a corresponding study was carried out with a solution of Br<sub>2</sub> in cyclohexane. In this, a change of colour of the solution and of the „zeoball“ salt crystals was observed as well. UV/Vis spectroscopy of the supernatant enabled monitoring of the process. Weighing the crystals after the experiment showed an increase in mass, that was confirmed by TGA measurements. In the following treatment of the crystals in ethanol again a change of colour was observed and monitored by UV/Vis spectroscopy. The reaction allowed inference on the release of Br<sup>-</sup> and the formation of Br<sub>3</sub><sup>-</sup>.

In part C, syntheses were also performed in different ILs. First the highly reactive IL (C<sub>6</sub>C<sub>1</sub>Im)Br<sub>9</sub> was used as reaction medium but seemed to decay the educts very quickly so it was used only as additive and (C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>Im)<sub>2</sub>[SnBr<sub>6</sub>] (**8**) was obtained. After investigating if **8** is a IL per definition, reactions could be performed in which **8** might act as both reaction media and source for Sn atoms.

Reactions in the ILs (C<sub>4</sub>ImC<sub>8</sub>ImC<sub>4</sub>)Br<sub>2</sub> and (C<sub>4</sub>ImC<sub>8</sub>ImC<sub>4</sub>)[BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>, that contain bications lead to the formation of (Cat)<sub>4</sub>[Sn<sub>7</sub>Se<sub>16</sub>] (**9**), the anion of which consists of a new selenidostannate network structure. Furthermore a new „zeoball“ salt (C<sub>4</sub>ImC<sub>8</sub>ImC<sub>4</sub>)<sub>14</sub>[Ge<sub>18</sub>Sn<sub>42</sub>Se<sub>134</sub>] (**10**) was synthesized in bi-cat ILs. Compared to the anion in **F**, the anion in **10** comprises a slightly different composition and a different structure. The anionic substructure in **10** is formed by 14 [Sn<sub>3</sub>Se<sub>7</sub>] defect heterocubane units, 12 of which are linked in a zig-zag fashion by μ-Se bridges to form a ring. The two remaining defect heterocubane units as well as 6 [Ge<sub>3</sub>Se<sub>9</sub>] building units are located above and below the ring. Thus, the anion in **10** shows pseudo-*D*<sub>3d</sub>-symmetry and is a bit bigger than the anion in **F** with an outer diameter of 24,3 Å (23,9 Å in **F**).

Finally, syntheses for the formation of „zeoball“ salts were performed in Tunable Aryl Alkyl Ionic Liquids (TAAILs). From syntheses in these sterically demanding ILs with the general formula [Ph<sub>R</sub>C<sub>n</sub>Im][NTf<sub>2</sub>], in the case of n = 4 a new „zeoball“ salt [Ph<sub>4-Br</sub>C<sub>4</sub>Im]<sub>24</sub>[Ge<sub>24</sub>Sn<sub>36</sub>Se<sub>132</sub>] (**11**) was formed, as well as the two compounds [Ph<sub>4-Me</sub>C<sub>4</sub>Im][DMMPH][Ge<sub>0,9</sub>Sn<sub>2,1</sub>Se<sub>7</sub>] (**12**) and

[Ph<sub>4-Br</sub>C<sub>4</sub>Im][DMMPH][GeSn<sub>2</sub>Se<sub>7</sub>] (**13**), that have one-dimensional strands as anions. In the TAAIL with n = 12 the compound K<sub>2</sub>[Sn<sub>3</sub>Se<sub>7</sub>] (**14**) was synthesized,

in which the anionic substructure is a two-dimensional layer and not the cations of the IL balance the charge, but  $K^+$  cations.

In the framework of this thesis a total of 18 new compounds were synthesized. For four of these compounds (**i** – **iv**) it was only possible to determine unit cells due to low single crystal diffraction data quality. Based on the dimensions of the unit cells and due to previous knowledge, structure suggestions were made. By single crystal x-ray diffraction it was possible to determine the structures of the other compounds **1** – **14**. Not in all compounds the cations could be located in single crystal structure determination. Still a broad spectrum of anionic substructures was determined, ranging from IL salts with molecular anions (**4** – **8**) to anionic strands (**12**, **13**) to a new three-dimensional network (**9**). In addition, a new „zeoball“ salt (**10**) was prepared.

## 5. Experimentalteil

### 5.1 Allgemeines

Sofern nicht anders angegeben, wurden alle Reaktionen aufgrund ihrer Oxidationsempfindlichkeit unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss durchgeführt. Die Einwaage eingesetzter, fester Edukte und ILs erfolgte dabei in der Handschuhbox unter Argonatmosphäre. Flüssige Amine sowie Lösungsmittel wurden unter Anwendung der SCHLENK-Technik im Argon-Gegenstrom zugegeben.

Wasser wurde zum Befreien von Sauerstoff über mehrere Stunden bei vermindertem Druck gerührt. Methanol wurde für mehrere Stunden über Magnesiumspänen unter Rückfluss gerührt und anschließend destilliert. DMMP wurde über Calciumhydrid gerührt und anschließend destilliert.

Die meisten verwendeten ILs waren bei den Firmen Sigma-Aldrich, Alfa Aesar oder Iolitec kommerziell erhältlich und wurden ohne weitere Aufreinigung eingesetzt. Die ILs  $(C_2C_1Im)[B(CN)_4]$ ,  $(C_2C_1Im)[BF(CN)_3]$  und  $(C_2C_1Im)[BH(CN)_3]$  wurden von der Arbeitsgruppe um M. FINZE (Universität Würzburg) zur Verfügung gestellt,  $(C_6C_1Im)Br_9$  wurde von der Arbeitsgruppe um S. HASENSTAB-RIEDEL (Freie Universität Berlin) zur Verfügung gestellt und die TAAILs wurden von der Arbeitsgruppe um T. STRASSNER (Technische Universität Dresden) zur Verfügung gestellt.

Zur Synthese verwendete Edukte waren bei den Firmen *Sigma-Aldrich*, *Alfa Aesar*, *TCI Chemicals* und *abcr* kommerziell erhältlich oder am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität verfügbar. Die Synthese von Kaliukselenid  $K_2Se$  erfolgte nach Modifikation einer literaturbekannten Synthesevorschrift im Anorganisch-Chemischen Fortgeschrittenenpraktikum.

#### 5.1.1 Charakterisierung

##### Röntgen-Pulverdiffraktometrie (RPD)

Röntgenpulverdiffraktometrie wurde an einem StadiMP der Firma STOE mit Cu/Mo-K $\alpha$ -Strahlung (1,54186/0,71073 Å) durchgeführt. Die Messungen erfolgten

in Transmission mit der DEBYE-SCHERRER-Methode. Die Proben befanden sich dazu fein gemörsert in verschlossenen Glaskapillaren mit einem Innendurchmesser von 0,3 – 0,6 mm. Die Auswertung der Röntgenpulverdiffraktogramme erfolgte über die Software WinXPow.<sup>[52]</sup>

### **Mikroröntgenfluoreszenzanalyse ( $\mu$ -RFA)**

Die Mikroröntgenfluoreszenzanalysen wurden durchgeführt an einem Tornado M4 der Firma *Bruker* mit einer Anregungsenergie von 20 kV. Zur Quantifizierung wurden folgende Linien herangezogen:  $K_{\alpha 1}(\text{K}) = 3,314 \text{ keV}$ ,  $K_{\alpha 1}(\text{Ge}) = 9,886 \text{ keV}$ ,  $K_{\alpha 1}(\text{Se}) = 11,224 \text{ keV}$ ,  $K_{\alpha 1}(\text{Cd}) = 23,173$ ,  $K_{\alpha 1}(\text{Sn}) = 25,271 \text{ keV}$

### **Einkristallstrukturanalyse (S-XRD)**

Einkristallstrukturanalysen an geeigneten Einkristallen an IPDS 2- und IPDS 2T-Diffraktometern der Firma *STOE* mit Mo- $K_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) oder an einem StadiVari der Firma *STOE* mit Cu- $K_{\alpha}$ -Strahlung ( $\lambda = 1,54186 \text{ \AA}$ ) durchgeführt. Die Auswertung erfolgte wie unter 6.1 beschrieben.

### **UV-Vis-Spektroskopie**

UV-Vis-Spektren wurden an einem Varian Cary 5000 UV/Vis/NIR-Spektrometer im Bereich von 600 – 200 nm im Messmodus diffuse Reflexion in Küvetten oder unter Verwendung eines *Prying Mantis accessory (Harrick)* durchgeführt.

## **5.2 Generelles Vorgehen Solvothermalsynthesen**

Sofern nicht anders beschrieben, werden 500 mg Feststoff in ein Rollrandglas mit einem Fassungsvermögen von 5 mL gegeben. Dem Feststoff werden 2 mL Lösungsmittel zugegeben und das Reaktionsgemisch im Gläschen dann in einen Stahlautoklaven gegeben, der mit einem Teflon-Inlay ausgekleidet ist. Der Autoklav wird fest verschlossen und für 4-6 Tage bei 150 °C im Ofen erhitzt. Nach dem Abkühlen werden die Autoklaven unter Schutzgas geöffnet und die

Reaktionsgläschen in Kolben überführt. Es folgt eine erste Begutachtung unter dem Lichtmikroskop (Axio Vision SE64 Rel. 4.9).

### 5.3 Generelles Vorgehen Ionothermalsynthesen

Sofern nicht anders beschrieben werden die Reaktionen in Duranglasampullen mit einem Innendurchmesser von 15 mm und einem Fassungsvermögen von etwa 7 mL durchgeführt. Wird ein vorher vermengtes Eduktgemisch verwendet, so werden 60 mg des Gemisches in die Ampulle gegeben. Für die Reaktionen, denen die Synthese des „Zeoball“-Salzes zugrunde liegt, werden 56 mg  $[K_4(H_2O)_3][Ge_4Se_{10}]$  und 42 mg der Zinnquelle eingesetzt. Die Eduktgemische werden dann mit insgesamt 500 mg oder 0,5 mL IL versetzt und 0-50  $\mu$ L Auxiliär zugegeben. Anschließend werden die Ampullen bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  unter vermindertem Druck verschlossen. Die Reaktionsdauer beträgt 3-5 Tage bei  $150\text{ }^\circ\text{C}$ . Im Verlauf der Arbeit wurde die Aufheiz- und Abkühlrate des Ofens variiert und angepasst. Nach Abkühlen folgt eine erste Begutachtung mit einer Lupe (Vergrößerung x20) oder dem Lichtmikroskop (Axio Vision SE64 Rel. 4.9).

### 5.4 Darstellung der Ausgangsverbindungen

#### 5.4.1 Darstellung von $K_6[CdSe_4]$ (A)<sup>[19]</sup>

3,554 g  $K_2Se$  (0,226 mmol, 3 Äq) und 1,443 g  $CdSe$  (0,075 mmol, 1 Äq) werden in einer Kieselglasampulle bei etwa  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt bis eine homogene Schmelze entstanden ist. Nach Abkühlen wird der entstandene hellbraune Feststoff fein gemörsert und wie unter 5.2 beschrieben solvothermal aufgearbeitet.  $K_6[CdSe_4]$  wird als gelbe Blöcke erhalten

#### 5.4.2 Darstellung von $K_2[Cd_3Se_4]$ (B)<sup>[19]</sup>

2,254 g  $K_2Se$  (0,143 mmol, 1 Äq) und 8,06 g  $CdSe$  (0,429 mmol, 3 Äq) werden in einer Kieselglasampulle bei etwa  $1300\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt bis eine homogene Schmelze entstanden ist. Nach Abkühlen wird der entstandene grünlich-braune Feststoff fein gemörsert und wie unter 5.2 beschrieben solvothermal aufgearbeitet.  $K_2[Cd_3Se_4]$  wird als gelbe Plättchen erhalten

**5.4.3 Darstellung von  $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_4][\text{SnSe}_4]$  (C)<sup>[53]</sup>**

5 g K (127,9 mmol, 1 Äq) werden in einer Kieselglasampulle mit äquimolarer Menge Sn (15,183 g, 127,9 mmol, 1 Äq) unter Argon bei etwa 700 °C erhitzt bis eine homogene Schmelze entstanden ist. Über etwa 30 min werden 10,099 g Se (127,9 mmol, 1 Äq) zur Schmelze gegeben. Nach vollständiger Zugabe von Selen wird die Schmelze weitere 10 min erhitzt und dann langsam abgekühlt. Die entstandene ternäre Legierung wird im Mörser fein zermahlen und der entstandene Zinnregulus wird entfernt. Das grünlich-gelbe Pulver wird in 20 mL entgastem Wasser aufgenommen und nach 5 min rühren wird das ausgefallene elementare Zinn über eine Filterkanüle von der gelben Lösung abgetrennt. Nach Bedarf wird dieser Vorgang wiederholt. Anschließend wird das Lösungsmittel entfernt.  $[\text{K}(\text{H}_2\text{O})_4]\text{SnSe}_4$  wird in Form eines blassgelben kristallinen Pulvers erhalten. Ausbeute 24,6 g (82% bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge von K)

**5.4.4 Darstellung von  $\text{K}_2[\text{Sn}_2\text{Se}_5]$  (D)<sup>[6]</sup>**

2,137 g  $\text{K}_2\text{Se}$  (13,6 mmol, 1 Äq), 3,24 g Sn (27,3 mmol, 2 Äq) und 4,30 g Se (54,5 mmol, 4 Äq) werden in einer Kieselglasampulle bei etwa 1300 °C erhitzt bis eine homogene Schmelze entstanden ist. Nach dem Abkühlen wird der entstandene Feststoff fein gemörsert und ohne weitere Aufarbeitung weiter verwendet.  $\text{K}_2[\text{Sn}_2\text{Se}_5]$  wird als glänzendes schwarzes Pulver erhalten. Ausbeute 8,34 g (86% bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge von  $\text{K}_2\text{Se}$ )

**5.4.5 Darstellung von  $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$  (E)<sup>[42]</sup>**

2,32 g Ge (1,618 mol, 2 Äq), 2,54 g  $\text{K}_2\text{Se}$  (0,809 mmol, 1 Äq) und 5,10 g Se (3,236 mmol, 4 Äq) werden in einer Kieselglasampulle bei etwa 1300 °C erhitzt bis eine homogene Schmelze entstanden ist. Nach Abkühlen wird der entstandene gelbe Feststoff gemörsert und in 20 mL entgastem Wasser aufgenommen. Nach 10 min rühren wird die Lösung über eine Filterkanüle von entstandenem Niederschlag abgetrennt und das Lösungsmittel wird entfernt. **E** wird als hellgelber, feinkristalliner Feststoff erhalten. Ausbeute 8,6 g (82 % bezogen auf die eingesetzte Stoffmenge von  $\text{K}_2\text{Se}$ ).

#### 5.4.6 Darstellung von $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_{24}[\text{Ge}_{24}\text{Sn}_{36}\text{Se}_{132}] (\mathbf{F})^{[30]}$

56 mg  $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$  (0,043 mmol, 1 Äq) und 42 mg  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (0,119 mmol, 2,8 Äq) werden in einer Duranglasampulle mit 500 mg  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$  und 50  $\mu\text{L}$  DMMP versetzt. Die Ampulle wird bei  $-196^\circ\text{C}$  unter vermindertem Druck verschlossen und für 48 h bei  $150^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach dem Abkühlen wird **F** in Form roter Oktaeder erhalten.

#### 5.4.7 Darstellung von $\text{K}_2\text{WSe}_4/\text{WSe}_2$

4,27 g  $\text{K}_2\text{Se}$  (0,27 mmol, 1 Äq), 6,45 g  $\text{Se}$  (0,82 mmol, 3 Äq) und 5,00 g  $\text{W}$  (0,27 mmol, 1 Äq) werden in eine Kieselglasampulle gegeben und das Gemisch unter Argon mit dem Sauerstoff/Methangasbrenner erhitzt, bis eine optisch homogene Schmelze entsteht. Nach dem Abkühlen wird der grün-metallische Schmelzkuchen gemörsert. Eine Untersuchung über Röntgenpulverdiffraktometrie zeigt ein Produktgemisch von  $\text{K}_2\text{WSe}_4$  und  $\text{WSe}_2$ . Es werden 15,37 g des Produktgemisches erhalten.

### 5.5 Darstellung neuer Verbindungen

#### 5.5.1 Darstellung von $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_4[\text{Cd}_2\text{Sn}_2\text{Se}_4] (\mathbf{i})$

20 mg  $\text{K}_6\text{CdSe}_4$  (0,033 mmol, 1 Äq.) und 40 mg **D** (0,056 mmol, 1,6 Äq) werden mit 500 mg  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$  und 50  $\mu\text{L}$  *en* in eine Duranglasampulle gegeben. Diese wird bei  $-196^\circ\text{C}$  unter vermindertem Druck verschlossen und für 5d auf  $150^\circ\text{C}$  erhitzt. **i** wird nach dem Abkühlen in Form roter, quadratischer Plättchen erhalten.

#### 5.5.2 Darstellung von $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_{24}[\text{Ge}_{24}\text{Sn}_{36}\text{Se}_{132}] (\mathbf{ii})$

40 mg  $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$  (0,031 mmol, 1 Äq) und 20 mg  $\text{K}_2[\text{Sn}_2\text{Se}_5]$  (0,028 mmol, 0,9 Äq) werden mit 10 mg  $[\text{Cp}_2\text{Co}][\text{PF}_6]$  (0,029 mmol, 0,9 Äq) sowie 450 mg  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$  und 50 mg  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})\text{Cl}$  in eine Duranglasampulle gegeben. Diese wird bei  $-196^\circ\text{C}$  unter vermindertem Druck verschlossen und für 48 h auf  $150^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach dem Abkühlen wird **ii** in Form orangeroter Blöcke erhalten.

**5.5.3 Darstellung von (C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Pyr)<sub>24</sub>[Ge<sub>24</sub>Sn<sub>36</sub>Se<sub>132</sub>] (iii)**

40 mg [K<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>][Ge<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>] (0,031 mmol, 1 Äq) und 20 mg K<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>] (0,028 mmol, 0,9 Äq) werden mit 10 mg [Cp<sub>2</sub>Fe][BF<sub>4</sub>] (0,036 mmol, 1,2 Äq) sowie 250 mg (C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Pyr)[BF<sub>4</sub>] und 50 µL DMMP in eine Duranglasampulle gegeben. Diese wird bei -196 °C unter vermindertem Druck verschlossen und für 48 h auf 150 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird **iii** in Form orangeroter Blöcke erhalten.

**5.5.4 Darstellung von (C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Pyr)[Ge<sub>24</sub>Sn<sub>36</sub>Se<sub>132</sub>] (iv)**

40 mg [K<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>][Ge<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>] (0,031 mmol, 1 Äq) und 20 mg K<sub>2</sub>[Sn<sub>2</sub>Se<sub>5</sub>] (0,028 mmol, 0,9 Äq) werden mit 60 mg [Cp<sub>2</sub>Fe][BF<sub>4</sub>] (0,219 mmol, 7 Äq) sowie 250 mg (C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>Pyr)[BF<sub>4</sub>] und 50 µL DMMP in eine Duranglasampulle gegeben. Diese wird bei -196 °C unter vermindertem Druck verschlossen und für 48 h auf 150 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird **iv** in Form orangeroter Blöcke erhalten.

**5.5.5 Darstellung von K<sub>2</sub>[CdSe<sub>2</sub>] (1)**

500 mg K<sub>6</sub>CdSe<sub>4</sub> (0,75 mmol, 1 Äq) und 1,196 g 18-Krone-6 (4,53 mmol, 6 Äq) werden in einem Rollrandgläschen mit einem Volumen von 5 mL mit 2 mL *en* versetzt. Das Reaktionsgemisch wird in einen mit Teflon ausgekleideten Stahlautoklaven gegeben und für 72 h bei 150 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird **1** in Form gelber Blöcke erhalten.

**5.5.6 Darstellung von (C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>Im)<sub>4</sub>[Cd<sub>x</sub>Sn<sub>20-x</sub>Se<sub>35</sub>] (2)**

30 mg K<sub>6</sub>CdSe<sub>4</sub> (0,045 mmol, 1 Äq.) und 30 mg **D** (0,042 mmol, 0,8 Äq) werden mit 500 mg (C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>Im)[BF<sub>4</sub>] und 50 µL Methanol in eine Duranglasampulle gegeben. Diese wird bei -196 °C unter vermindertem Druck verschlossen und für 5d auf 150 °C erhitzt. Verbindung **2** wird nach dem Abkühlen in Form gelber Nadeln erhalten.



**5.5.7 Darstellung von  $K_4[WSe_3O][WSe_2O_2]$  (**3**)**

250 mg  $K_2WSe_4/WSe_2$  werden in einem Rollrandgläschen mit einem Volumen von 5 mL mit 2 mL Methanol versetzt. Das Reaktionsgemisch wird in einen mit Teflon ausgekleideten Stahlautoklaven gegeben und für 72 h bei 150 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird **3** in Form roter Blöcke erhalten.

**5.5.8 Darstellung von  $(C_4C_1C_1Im)_2[WSe_4]$  (**4**)**

50 mg  $K_2WSe_4/WSe_2$  und 10 mg  $K_2[Sn_2Se_5]$  (0,015 mmol) werden mit 500 mg  $(C_4C_1C_1Im)[BF_4]$  in eine Duranglasampulle geben. Diese wird bei -196 °C unter vermindertem Druck verschlossen. Nach dem Abkühlen werden zunächst nur orangefarbene Nadeln von  $(C_4C_1C_1Im)_4[Sn_6Se_{14}]$  erhalten. Die Ampulle wird gedreht, sodass die tiefrote IL von den Kristallen getrennt wird. Nach einiger Zeit bilden sich rote Blöcke von **4**.

**5.5.9 Darstellung von 1-(Ferrocenylmethyl)-2,3-dimethylimidazolium-iodid (**5**)**

8,0 g Ferrocenylmethyl-(trimethyl-ammonium)-Iodid (20,8 mmol 1 Äq) und 2,5 g 1,2-Dimethylimidazol (26 mmol, 1,25 Äq) werden in 50 mL Acetonitril gelöst. Es bildet sich eine Dunkelrote Lösung, die für 16 h unter Rückfluss erhitzt wird. Nach Abkühlen werden 350 mL Wasser zugegeben, sechsmal mit je 60 mL Dichlormethan extrahiert und mit erneut mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel wird unter vermindertem Druck entfernt. **5** wurde als gelb-orangefarbener Feststoff erhalten. Ausbeute 4,38 g (50 % bezogen auf Ferrocenylmethyl-(trimethyl-ammonium)-Iodid).

**ESI(+)-MS:** m/z: 295,0890 (berechnet für **5**: 295,09),

258,2 (berechnet für das Edukt  $FeC_{14}H_{20}N^+$  258,09),

199,2 (berechnet für das Fragment  $FeC_{11}H_{11}^+$  119,02),

97,3 (berechnet für das Edukt  $C_5H_9N_2^+$  97, 08)

**<sup>1</sup>H-NMR:** 250 MHz CDCl<sub>3</sub>: δ(ppm) = 7,40 (d, J= 1,5 Hz, 1 H, H-Im), 7,30 (d, J= 1,5 Hz, 1 H, H-Im), 5,24 (s, 2 H, Fc-CH<sub>2</sub>-Im), 4,57 (s, 2H, Cp-Me-: (CH-(C-CH<sub>2</sub>)-CH)), 4,27 (m, 5 H Cp), 4,23 (s, 2H, Cp-Me-: (-CH-CH-)), 3,90 (s, 3 H, N-Me), 2,86 (s, 3 H, C-Me).

Um Kristalle von **5** zu erhalten, wird etwas Feststoff in Dichlormethan gelöst und die Lösung mit Ethylacetat überschichtet. Kristalle von **5** konnten in Form orangefarbener Blöcke erhalten werden. T<sub>m</sub>= 181 - 182 °C.

#### 5.5.10 Darstellung von 1-(Ferrocenylmethyl)-2,3-dimethylimidazolium-tetrafluoroborat/Iodid (**5a**)

1,0 g **5** (2,4 mmol, 1 Äq) und 0,33 g NaBF<sub>4</sub> (3 mmol, 1,25 Äq) wird in Methanol gelöst und für 24 h unter Rückfluss erhitzt. Das Lösungsmittel der entstandenen roten Lösung wird unter vermindertem Druck entfernt und der gelbe Rückstand aus Dichlormethan extrahiert. Das Lösungsmittel wurde unter vermindertem Druck entfernt und **5a** als orange-farbener Feststoff erhalten. Ausbeute 0,7 g. (77 % bezogen auf **5**). Um Kristalle von **5a** zu erhalten, wird etwas Feststoff in Dichlormethan gelöst und die Lösung mit Ethylacetat überschichtet. **5a** wrd in Form dunkelroter Blöcke erhalten. In der Einkristallstrukturanalyse zeigt sich das Vorliegen von 1/3 [BF<sub>4</sub>]<sup>-</sup> und 2/3 I<sup>-</sup> als Anion der Verbindung.

#### 5.5.11 Darstellung von (C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Im)<sub>6</sub>[Ge<sub>8</sub>Se<sub>19</sub>] (**6**)

56 mg [K<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>][Ge<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>] und 10 mg TiCl<sub>4</sub> werden in einer Duranglasampulle mit 0,5 mL (C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Im)[B(CN)<sub>4</sub>] und 50 µL DMMP versetzt. Die Ampulle wird bei -196 °C unter vermindertem Druck verschlossen und für 48 h auf 150 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird **6** in Form gelber Stäbchen erhalten.

#### 5.5.12 Darstellung von (C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>Im)<sub>2</sub>[TiCl<sub>6</sub>] (**7**)

0,11 mL TiCl<sub>4</sub> (1 mmol, 1 Äq) und 349,34 mg (C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>Im)Cl (2 mmol, 2 Äq) werden in 10 mL Dichlormethan gelöst. Das Reaktionsgemisch wird für 16 h bei Raumtemperatur gerührt und anschließend wird das Volumen der Lösung unter vermindertem Druck reduziert. Nach einiger Zeit bildet sich **7** in Form eines gelben

Feststoffes. Dieser wurde isoliert und erneut in Dichlormethan gelöst. Aus einer Überschichtung mit Diethylether konnte **7** schließlich in Form gelber Plättchen erhalten werden.

#### 5.5.13 Darstellung von $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})_2[\text{SnBr}_6]$ (**8**)

40 mg  $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$  (0,031 mmol, 1 Äq) und 20 mg  $\text{K}_2[\text{Sn}_2\text{Se}_5]$  (0,028 mmol, 0,9 Äq) werden mit 450 mg  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$  und 50 mg  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})\text{Cl}$  in eine Duranglasampulle gegeben. Es werden 90  $\mu\text{L}$   $(\text{C}_6\text{C}_1\text{Im})\text{Br}_9$  zugegeben und die Ampulle wird bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  unter vermindertem Druck verschlossen. Das Reaktionsgemisch wird für 72 h auf  $150\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt und **8** wird nach dem Abkühlen als farblose Plättchen erhalten.

#### 5.5.14 Darstellung von $[\text{Kat}]_4[\text{Sn}_7\text{Se}_{16}]$ (**9**)

40 mg  $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$  (0,031 mmol, 1 Äq) und 20 mg  $\text{K}_2[\text{Sn}_2\text{Se}_5]$  (0,028 mmol, 0,9 Äq) werden mit 450 mg  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})[\text{BF}_4]$  und 50 mg  $(\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{Im})\text{Cl}$  in eine Duranglasampulle gegeben. Es werden 70 mg  $(\text{C}_4\text{ImC}_8\text{ImC}_4)\text{Br}$  und 50  $\mu\text{L}$  DMMP zugegeben und die Ampulle wird bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  unter vermindertem Druck verschlossen. Nach 48 h bei  $150\text{ }^\circ\text{C}$  wird **9** in Form von orangefarbenen Blöcke erhalten.

#### 5.5.15 Darstellung von $(\text{C}_4\text{ImC}_8\text{ImC}_4)_{14}[\text{Ge}_{18}\text{Sn}_{42}\text{Se}_{134}]$ (**10**)

40 mg  $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$  (0,031 mmol, 1 Äq) und 20 mg  $\text{K}_2[\text{Sn}_2\text{Se}_5]$  (0,028 mmol, 0,9 Äq) werden mit 250 mg  $(\text{C}_4\text{ImC}_8\text{ImC}_4)[\text{BF}_4]$  oder 250 mg  $(\text{C}_4\text{ImC}_8\text{ImC}_4)\text{Br}$  in eine Duranglasampulle gegeben und mit 50  $\mu\text{L}$  DMMP versetzt. die Ampulle wird bei  $-196\text{ }^\circ\text{C}$  unter vermindertem Druck verschlossen und für 48 h auf  $150\text{ }^\circ\text{C}$  erhitzt. Nach dem Abkühlen wird **10** in Form orangefarbener Blöcke erhalten.

**5.5.16 [Ph<sub>4</sub>-BrC<sub>4</sub>Im]<sub>24</sub>[Ge<sub>24</sub>Sn<sub>36</sub>Se<sub>132</sub>] (11)**

56 mg [K<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>][Ge<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>] (0,043 mmol, 1 Äq) und 42 mg SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (0,119 mmol, 2,8 Äq) werden in einer Duranglasampulle mit 0,2 mL [Ph<sub>4</sub>-BrC<sub>4</sub>Im][NTf<sub>2</sub>] und 50 µL DMMP versetzt. Die Ampulle wird bei -196 °C unter vermindertem Druck verschlossen und für 72 h bei 150 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird **11** in Form orangefarbener, rautenförmiger Kristalle erhalten.

**5.5.17 Darstellung von [Ph<sub>4</sub>-MeC<sub>4</sub>Im][DMMPH][Sn<sub>2,1</sub>Ge<sub>0,9</sub>Se<sub>7</sub>] (12)**

56 mg [K<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>][Ge<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>] (0,043 mmol, 1 Äq) und 42 mg SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (0,119 mmol, 2,8 Äq) werden in einer Duranglasampulle mit 0,2 mL [Ph<sub>4</sub>-MeC<sub>4</sub>Im][NTf<sub>2</sub>] und 50 µL DMMP versetzt. Die Ampulle wird bei -196 °C unter vermindertem Druck verschlossen und für 72 h bei 150 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird **12** in Form orangefarbener Blöcke erhalten.

**5.5.18 Darstellung von [Ph<sub>4</sub>-BrC<sub>4</sub>Im][DMMPH][GeSn<sub>2</sub>Se<sub>7</sub>] (13)**

56 mg [K<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>][Ge<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>] (0,043 mmol, 1 Äq) und 42 mg SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (0,119 mmol, 2,8 Äq) werden in einer Duranglasampulle mit 0,2 mL [Ph<sub>4</sub>-BrC<sub>4</sub>Im][NTf<sub>2</sub>], 20 mg KCl und 50 µL DMMP versetzt. Die Ampulle wird bei -196 °C unter vermindertem Druck verschlossen und für 72 h bei 150 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird **13** in Form orangefarbener Blöcke erhalten.

**5.5.19 Darstellung von K<sub>4</sub>[Sn<sub>6</sub>Se<sub>14</sub>] (14)**

56 mg [K<sub>4</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>][Ge<sub>4</sub>Se<sub>10</sub>] (0,043 mmol, 1 Äq) und 42 mg SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O (0,119 mmol, 2,8 Äq) werden in einer Duranglasampulle mit 0,1 mL [Ph<sub>4</sub>-BrC<sub>12</sub>Im][NTf<sub>2</sub>] und 50 µL DMMP versetzt. Die Ampulle wird bei -196 °C unter vermindertem Druck verschlossen und für 72 h bei 150 °C erhitzt. Nach dem Abkühlen wird **14** in Form orangeroter Blöcke erhalten.

## 6. Kristallographische Daten

### 6.1 Datenerfassung und Kristallstrukturanalyse

Zur Analyse der Kristallstrukturen der dargestellten Verbindungen wurden Röntgenbeugungsexperimente an geeigneten Einkristallen unter Verwendung von Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ) mit Grafit-Monochromator (verwendete Geräte: IPDs 2 und IPDS 2T der Firma *STOE*) als Strahlungsquelle oder Cu-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 1,54186 \text{ \AA}$ ) mit einer *Xenocs Microfocus Source* (verwendetes Gerät: StadiVari der Firma *STOE*).

Anschließend erfolgte die Kristallstrukturanalyse, wobei zunächst die Zellekonstanten bestimmt wurden, gefolgt von der Datenreduktion und Integration, in der die berechneten F-Werte auf die gemessenen Reflexe skaliert wurden. Dies erfolgte, indem die Reflexintensität mittels Lorentz-Faktor- und Polarisations-Korrektur konvertiert wurden. Das erhaltene Reflexprofil wurde zur Bestimmung der Reflexintensität integriert. Die Strukturlösung und Verfeinerung erfolgte unter Verwendung der Programme SHELXS mittel direkter Methoden und anschließender Differenz-Fouriersynthesen oder SHELXT mittels *Intrinsic Phrasing*. Beide Programme sind Bestandteil des Paketes SHELX-2014<sup>[54]</sup> und wurden unter Implementierung in OLEX2 verwendet.<sup>[55]</sup>

Nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurden die Atomparameter anschließend gegen  $F_0^2$  optimiert. Mit Hilfe von Fourier-Transformationen werden dabei Strukturfaktoren  $F_c$  berechnet und mit den gemessenen Intensitäten  $F_0$  verglichen. Die folgende Gewichtungsfunktion wurde verwendet, wobei gleichzeitig alle Parameter verfeinert wurden. Mittels des Programms SHELXT 5.1 wurden die Parameter a und b manuell ermittelt und angepasst.

$$\frac{1}{\omega} = \sigma^2 F_0^2 + (aP)^2 + b \quad (1)$$

mit

$$P = \frac{1}{3} \text{Max}(F_0^2, 0) + \frac{2}{3} F_c^2 \quad (2)$$

Die Gütefaktoren der durchgeführten Verfeinerung sind wie folgt definiert, beide sollen im Zuge der Verfeinerung minimiert werden.

$$R_1 = \frac{\sum |F_0| - |F_c|}{\sum |F_0|} \quad (3)$$

basierend auf der Verfeinerung gegen  $F$  und

$$wR_2 = \left[ \frac{\sum w(F_0^2 - F_c^2)^2}{\sum w(F_0^2)^2} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

basierend auf der Verfeinerung gegen  $F^2$  mit dem Gewichtungsfaktor  $w$ , sowie die Güte der Anpassung  $GooF$ , die möglichst nahe eins liegen sollte.

$$GooF = \left[ \frac{\sum (F_0^2 - F_c^2)^2}{N_R - N_P} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

mit der Anzahl der unabhängigen Reflexe  $N_R$  und der Anzahl der verfeinerten Parameter  $N_P$ .

Die Korrektur des auf ruhende Atome bezogenen Atomformfaktors erfolgte mittels eines temperaturabhängigen Faktors.<sup>[56, 57]</sup>

$$f = f_0 e^{-\frac{8\pi^2 U \sin \theta}{\lambda}} \quad (6)$$

Wobei der isotrope Auslenkungsfaktor  $U$  mit der mittleren Auslenkung des Atoms  $u$  senkrecht zu den reflektierten Netzebenen wie folgt zusammenhängt und multipliziert mit  $8\pi^2$  den sogenannten DEBYE-WALLER-Faktor ergibt.

$$U = u^2 \quad (7)$$

Realistischer sind anisotrope Schwingungen der Atome, dargestellt durch Schwingungsellipsoide, die durch sechs Komponenten  $U_{ij}$  eines Tensors in ihrer räumlichen Lage beschrieben werden, für die gilt

$$T = -\ln\left(\frac{f}{f_0}\right) \quad (8)$$

$$T_{iso} = B \cdot \sin^2 \frac{\theta}{\lambda} \quad (9)$$

$$T_{aniso} = 2\pi^2 \left( \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} m_i m_j a_i^* a_j^* \right) \quad (10)$$

$U_{eq}$  ergibt sich dann aus  $U_{ij}$  zu

$$T_{aniso} = \frac{1}{3} \left( \sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3 U_{ij} m_i m_j a_i^* a_j^* \right) \quad (11)$$

mit

$m_i, m_j$	MILLER-Indizes	$m_1 = h, m_2 = k, m_3 = l$
$a_i, a_j$	Gitterkonstanten	$a_1 = a, a_2 = b, a_3 = c$
$a_i^*, a_j^*$	Reziproke Gitterkonstanten	$a_1^* = a^*, a_2^* = b^*, a_3^* = c^*$

Die unter Diskussion der Ergebnisse gezeigten Abbildungen der Kristallstrukturen wurden unter Verwendung des Programmes DIAMOND Version 4.5.2 erstellt.<sup>[58]</sup>

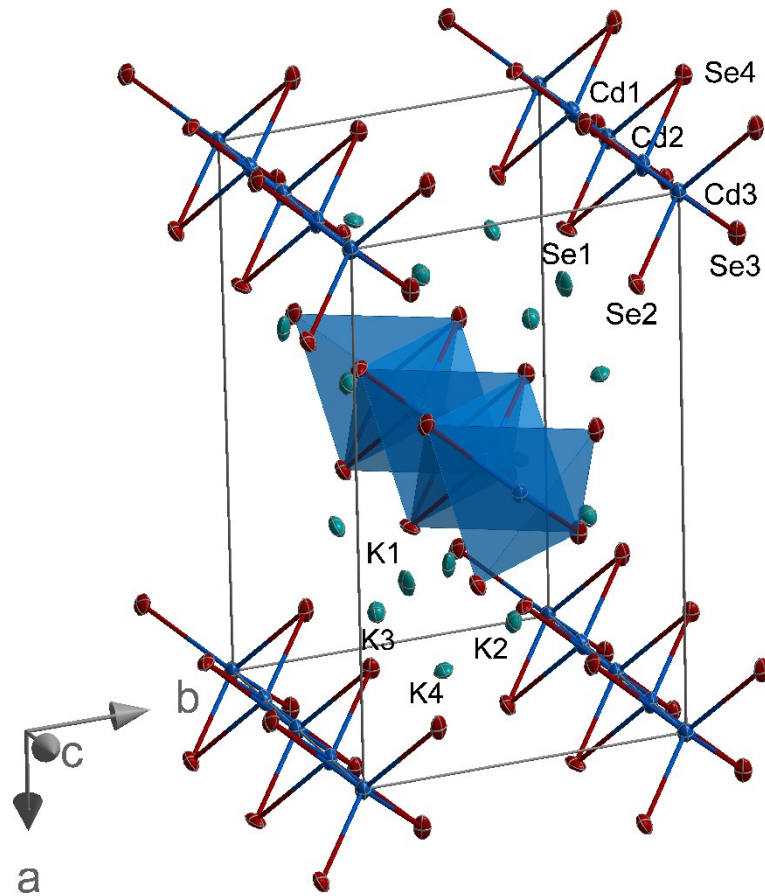
## 6.2 Kristallographische Daten

### 6.2.1 $K_2[CdSe_2]$ (1)

Summenformel	$CdK_2Se_2$
Molare Masse ( $g \cdot mol^{-1}$ )	348,52
Farbe und Form des Kristalls	gelb, Block
Größe des Kristalls ( $mm^3$ )	$0,0744 \times 0,0521 \times 0,042$
Wellenlänge, $\lambda$ (Å)	0,71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>lbam</i>
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	7,1542(14), 13,143(3), 6,6636(13)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	626,6(2)
<i>Z</i>	4
$\rho_{calc}$ ( $g \cdot cm^{-3}$ )	3,695
$\mu$ (Mo $K\alpha$ ) ( $mm^{-1}$ )	16,279
Absorptionskorrekturmethode	numerisch
min./max. Transmission	0,3591/0,5507
$2\theta$ max (°)	53,384
Gemessene Reflexe	1948
<i>R</i> (int)	0,0312
Ind. Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ) / Restraints	365 / 0
Parameter	16
<i>R</i> <sub>1</sub> ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0151
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0,0348
<i>S</i> (alle Daten)	1,052
max./min. Restelektronendichte ( $e^- \cdot \text{Å}^{-3}$ )	0,55/-0,52



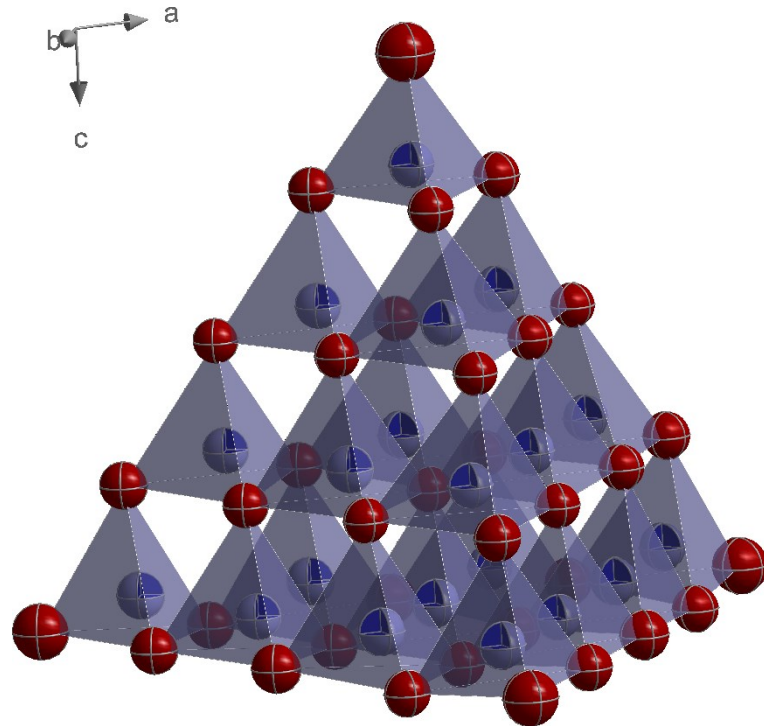
Die Verfeinerung der K-, Cd- und Se-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter.



6.2.2 (C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>Im)<sub>4</sub>[Cd<sub>x</sub>Sn<sub>20-x</sub>Se<sub>35</sub>] (2)

Summenformel	Se <sub>35</sub> Sn <sub>20,17</sub>
Molare Masse (g·mol <sup>-1</sup> )	5157,25
Farbe und Form des Kristalls	gelb, Nadel
Größe des Kristalls (mm <sup>3</sup> )	0,4685 × 0,1011 × 0,0399
Wellenlänge, λ (Å)	0,71073
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	$P\bar{3}$
Zelldimensionen a, c (Å)	21,7402(14), 38,126(3)
V (Å <sup>3</sup> )	15606(2)
Z	4
$\rho_{\text{calc}}$ (g·cm <sup>-3</sup> )	2,195
$\mu$ (Mo K $\alpha$ ) (mm <sup>-1</sup> )	11,331
Absorptionskorrekturmethode	sphärisch
min./max. Transmission	0,0006/0,0058
2 $\theta$ max (°)	49,252
Gemessene Reflexe	61622
R(int)	0,5023
Ind. Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ) / Restraints	17517 / 0
Parameter	333
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,1451
wR <sub>2</sub> (alle Daten)	0,4584
S (alle Daten)	0,979
max./min. Restelektronendichte (e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup> )	1,47/-1,08

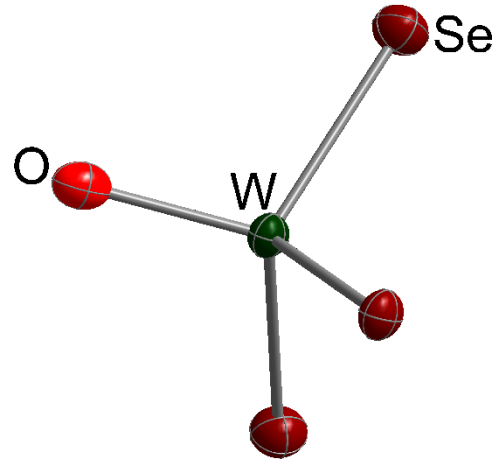
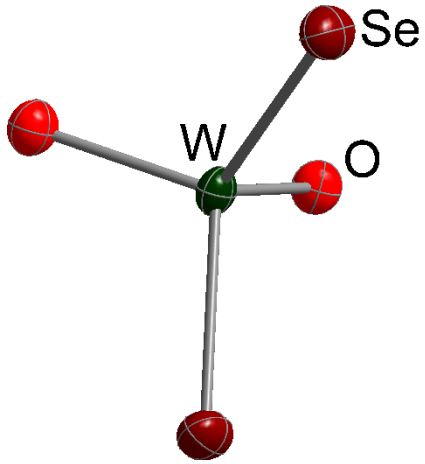
Die Verfeinerung der Sn-, Cd- und Se-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Die Überschrift gibt eine idealisierte Summenformel an. Eine Zurodnung der Sn- und Cd-Atome auf die Metallpositionen konnte aufgrund zu ähnlicher Elektronenzahlen nicht erfolgen. Wegen der Fehlordnung der Kationen konnten diese in der Struktur nicht identifiziert werden, deshalb wurde die Verfeinerung unter Verwendung des Programmes SQUEEZE durchgeführt ( $V = 9514,0 \text{ \AA}^3$ ,  $N(e^-) = 851,8$ ).<sup>[59]</sup>



6.2.3  $K_4[WO_2Se_2][WSe_3]$  (3)

Summenformel	$K_4O_3Se_5W_2$
Molare Masse ( $g \cdot mol^{-1}$ )	966,90
Farbe und Form des Kristalls	rot, Block
Größe des Kristalls ( $mm^3$ )	0,1043 × 0,0813 × 0,0571
Wellenlänge, $\lambda$ (Å)	0,71073
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i>
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	10,4606(4), 11,7453(4), 12,0310(4)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1478,16(9)
<i>Z</i>	4
$\rho_{calc}$ ( $g \cdot cm^{-3}$ )	4,345
$\mu$ (Mo $K\alpha$ ) ( $mm^{-1}$ )	28,968
Absorptionskorrekturmethode	numerisch
min./max. Transmission	0,1246/0,2798
$2\theta$ max (°)	59,736
Gemessene Reflexe	12540
<i>R</i> (int)	0,0526
Ind. Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ) / Restraints	1646 / 0
Parameter	76
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,0275
$wR_2$ (alle Daten)	0,0681
<i>S</i> (alle Daten)	1,099
max./min. Restelektronendichte ( $e^- \cdot \text{Å}^{-3}$ )	1,89/−1,49

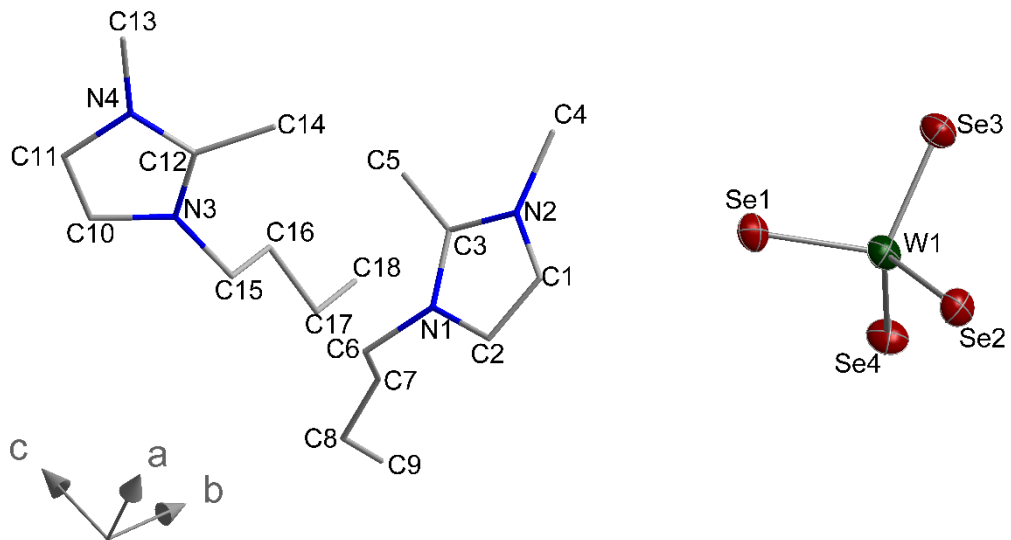
Die Verfeinerung der K-, W-, O- und Se-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter



6.2.4 (C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>Im)<sub>2</sub>[WSe<sub>4</sub>] (4)

Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>28,9</sub> N <sub>4</sub> Se <sub>4</sub> W
Molare Masse (g·mol <sup>-1</sup> )	772,16
Farbe und Form des Kristalls	rot, Block
Größe des Kristalls (mm <sup>3</sup> )	0,1226 × 0,1086 × 0,0905
Wellenlänge, λ (Å)	1,54186
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	10,8262(2), 14,0720(2), 16,9174(3)
β (°)	94,559(1)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	2569,15(8)
<i>Z</i>	4
ρ <sub>calc</sub> (g·cm <sup>-3</sup> )	1,996
μ (Cu Kα) (mm <sup>-1</sup> )	14,886
Absorptionskorrekturmethode	numerisch
min./max. Transmission	0,2105/0,4110
2θ max (°)	135,268
Gemessene Reflexe	44897
<i>R</i> (int)	0,1147
Ind. Reflexe ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )) / Restraints	4606 / 4
Parameter	270
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,0746
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0,02135
<i>S</i> (alle Daten)	1,121
max./min. Restelektronendichte (e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup> )	2,25/-3,50

Die Verfeinerung der C-, N-, W- und Se-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Es konnten alle Kationen unter Verwendung der Restriants FLAT und SADI identifiziert werden. Die H-Atome wurden mittels eines *riding models* berechnet.

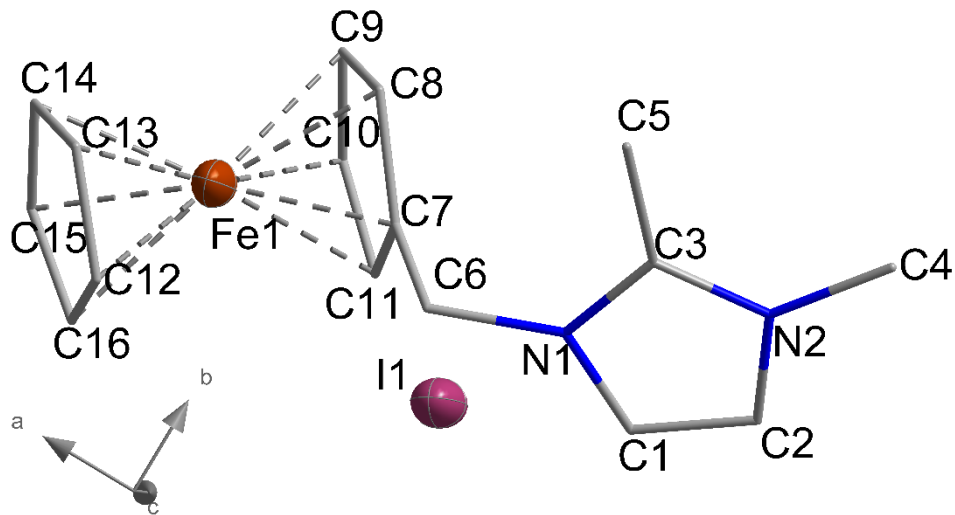


6.2.5 (Cp<sub>2</sub>FeC<sub>1</sub>C<sub>1</sub>Im)I (5)

Summenformel	C <sub>16</sub> H <sub>19</sub> FeIN <sub>2</sub>
Molare Masse (g·mol <sup>-1</sup> )	422,08
Farbe und Form des Kristalls	orangefarben, Block
Größe des Kristalls (mm <sup>3</sup> )	0,2191 × 0,2028 × 0,1890
Wellenlänge, λ (Å)	1,54186
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	18,3377(6), 9,2230(3), 9,7755(3)
β (°)	96,867(3)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1641,46(9)
<i>Z</i>	4
ρ <sub>calc</sub> (g·cm <sup>-3</sup> )	1,708
μ (Cu Kα) (mm <sup>-1</sup> )	22,053
Absorptionskorrekturmethode	numerisch
min./max. Transmission	0,0279/0,1559
2θ max (°)	141,17
Gemessene Reflexe	16467
<i>R</i> (int)	0,0787
Ind. Reflexe ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )) / Restraints	1094 / 11
Parameter	184
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,0677
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0,2017
<i>S</i> (alle Daten)	1,118
max./min. Restelektronendichte (e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup> )	1,57/-1,77



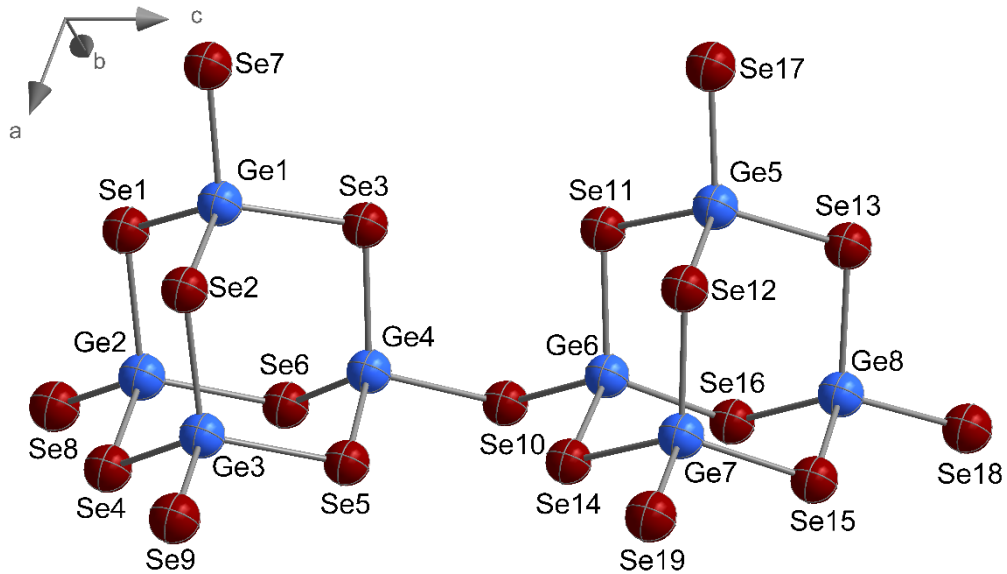
Die Verfeinerung der C-, N-, F, und I-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Die Kationen wurden unter Verwendung der Restraints FLAT und SADI verfeinert. Die H-Atome wurden mittels eines *riding models* berechnet.



**6.2.6 (C<sub>2</sub>C<sub>1</sub>Im)<sub>6</sub>[Ge<sub>8</sub>Se<sub>19</sub>] (6)**

<b>Summenformel</b>	<b>C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>N<sub>2</sub>Ge<sub>8</sub>Se<sub>19</sub></b>
Molare Masse (g·mol <sup>-1</sup> )	2192,13
Farbe und Form des Kristalls	gelb, Nadel
Größe des Kristalls (mm <sup>3</sup> )	0,1122 × 0,0630 × 0,0430
Wellenlänge, $\lambda$ (Å)	1,54186
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	22,1855(2), 9,5447(1), 36,8980(4)
$\beta$ , (°)	105,3730(10)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	7533,74(14)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calc}}$ (g·cm <sup>-3</sup> )	1,933
$\mu$ (Cu K $\alpha$ ) (mm <sup>-1</sup> )	14,118
Absorptionskorrekturmethode	numerisch
min./max. Transmission	0,2546/0,6582
$2\theta$ max (°)	145,192
Gemessene Reflexe	173152
<i>R</i> (int)	0,1438
Ind. Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ) / Restraints	14743 / 19
Parameter	319
<i>R</i> <sub>1</sub> ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,1006
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0,3300
<i>S</i> (alle Daten)	1,210
max./min. Restelektronendichte (e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup> )	3,90/-1,63

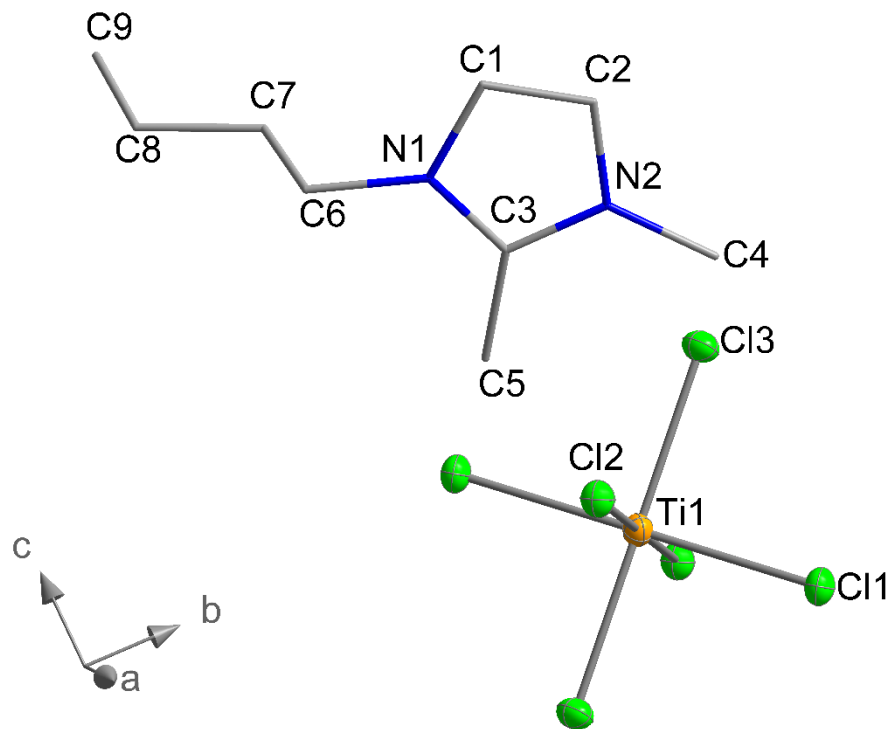
Die Verfeinerung der C-, N- Ge- und Se-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Die Überschrift gibt eine idealisierte Summenformel an. Es konnte ein Kation mit Hilfe der Restriktions FLAT und SADI identifiziert werden. H-Atome wurden mittels eines *riding models* berechnet. Die Verfeinerung wurde mit Hilfe des Programmes SQUEEZE durchgeführt ( $V = 4012,7 \text{ \AA}^3$ ,  $N(e^-) = 1596,4$ ).<sup>[59]</sup>



6.2.7 (C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>Im)<sub>2</sub>[TiCl<sub>6</sub>] (7)

Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> Cl <sub>6</sub> Ti
Molare Masse (g·mol <sup>-1</sup> )	567,09
Farbe und Form des Kristalls	gelb, Block
Größe des Kristalls (mm <sup>3</sup> )	0,0703 × 0,0553 × 0,0291
Wellenlänge, λ (Å)	1,54186
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P2<sub>1</sub>/c</i>
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	10,414(2), 12,782(3), 10,414(2)
β (°)	112,83(3)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1277,5(5)
<i>Z</i>	2
ρ <sub>calc</sub> (g·cm <sup>-3</sup> )	1,474
μ (Cu Kα) (mm <sup>-1</sup> )	0,976
Absorptionskorrekturmethode	numerisch
min./max. Transmission	0,9425/0,9664
2θ max (°)	51,508
Gemessene Reflexe	23871
<i>R</i> (int)	0,0665
Ind. Reflexe ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )) / Restraints	2400 / 5
Parameter	201
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,0315
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0,0787
<i>S</i> (alle Daten)	1,078
max./min. Restelektronendichte (e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup> )	0,41/-0,46

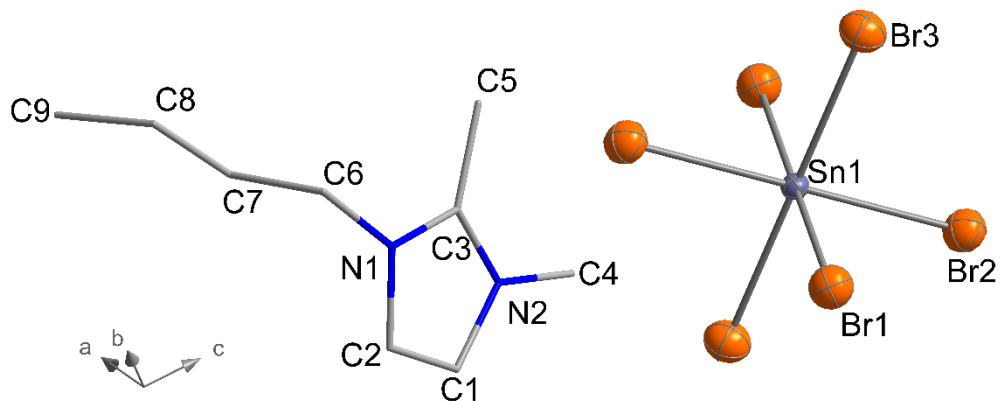
Die Verfeinerung der C-, N-, Ti, und Cl-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Die Kationen wurden unter Verwendung der Restriants FLAT und SADI verfeinert. Die H-Atome wurden mittels eines *riding models* berechnet.



6.2.8 (C<sub>4</sub>C<sub>1</sub>C<sub>1</sub>Im)<sub>2</sub>[SnBr<sub>6</sub>] (8)

Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> N <sub>4</sub> Br <sub>6</sub> Sn
Molare Masse (g·mol <sup>-1</sup> )	904,64
Farbe und Form des Kristalls	farblos, Block
Größe des Kristalls (mm <sup>3</sup> )	0,1698 × 0,1563 × 0,0599
Wellenlänge, λ (Å)	1,54186
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	10,735(2), 13,153(3), 10,735(2)
β (°)	112,02(3)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	1405,0(6)
<i>Z</i>	2
ρ <sub>calc</sub> (g·cm <sup>-3</sup> )	2,138
μ (Cu Kα) (mm <sup>-1</sup> )	9,455
Absorptionskorrekturmethode	numerisch
min./max. Transmission	0,2306/0,6329
2θ max (°)	50,386
Gemessene Reflexe	24655
<i>R</i> (int)	0,1578
Ind. Reflexe ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )) / Restraints	2527 / 5
Parameter	137
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,0692
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0,1931
<i>S</i> (alle Daten)	1,079
max./min. Restelektronendichte (e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup> )	2,36/-1,65

Die Verfeinerung der C-, N-, Sn, und Br-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Die Kationen wurden unter Verwendung der Restraints FLAT und SADI verfeinert. Die H-Atome wurden mittels eines *riding models* berechnet.

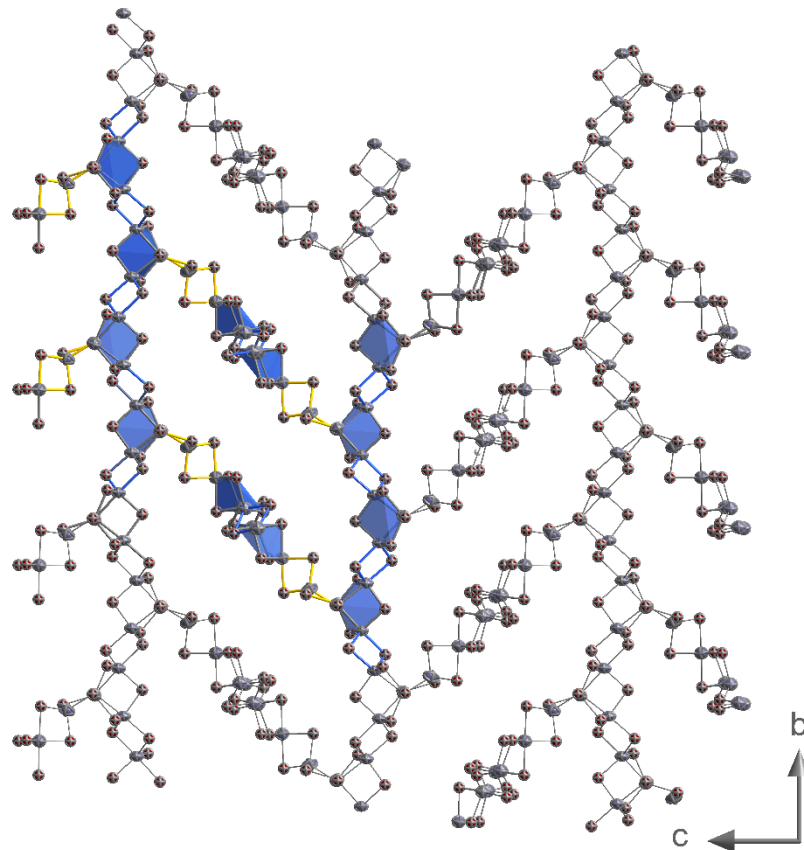


6.2.9 [Kat]<sub>4</sub>(Sn<sub>7</sub>Se<sub>16</sub>) (9)

Summenformel	Se <sub>16</sub> Sn <sub>7</sub>
Molare Masse (g·mol <sup>-1</sup> )	2094,19
Farbe und Form des Kristalls	orangefarben, Block
Größe des Kristalls (mm <sup>3</sup> )	0,0919 × 0,0637 × 0,0082
Wellenlänge, λ (Å)	1,54186
Kristallsystem	tetragonal
Raumgruppe	<i>P</i> 4 <sub>3</sub> 2 <sub>1</sub> 2 <sub>1</sub>
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>c</i> (Å)	13,8029(2), 38,1219(9)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	7263,0(3)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calc}}$ (g·cm <sup>-3</sup> )	1,915
$\mu$ (Cu K $\alpha$ ) (mm <sup>-1</sup> )	27,988
Absorptionskorrekturmethode	numerisch
min./max. Transmission	0,1240/0,3087
2 $\theta$ max (°)	142,49
Gemessene Reflexe	13857
<i>R</i> (int)	0,0550
Ind. Reflexe ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )) / Restraints	6989 / 0
Parameter	106
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0,0415
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0,1207
<i>S</i> (alle Daten)	0,725
max./min. Restelektronendichte (e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup> )	0,68/-0,74



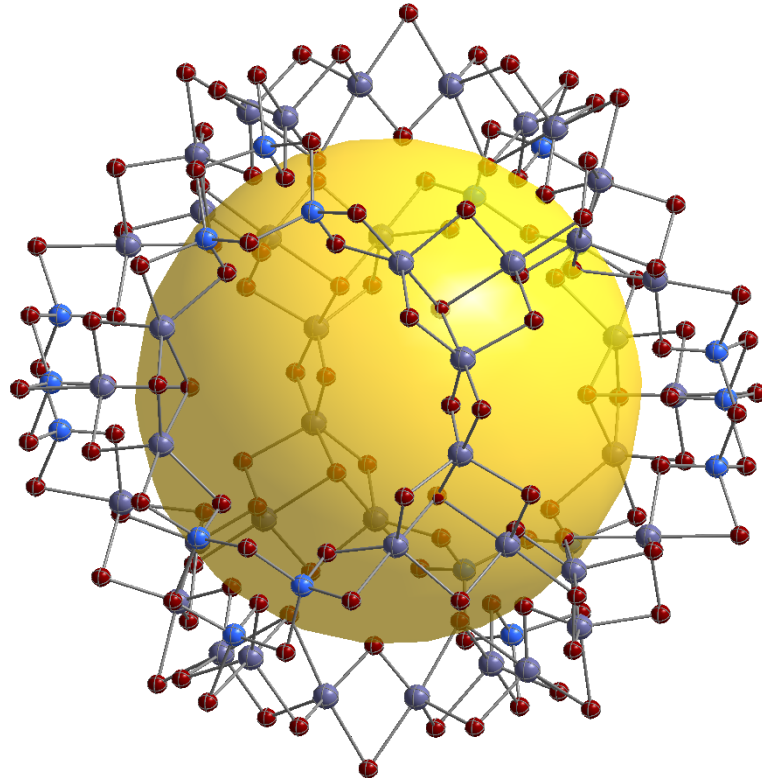
Die Verfeinerung der Sn- und Se-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Wegen der Fehlordnung der Kationen konnten diese in der Struktur nicht identifiziert werden, deshalb wurde die Verfeinerung unter Verwendung des Programmes SQUEEZE durchgeführt ( $V = 4793,5 \text{ \AA}^3$ ,  $N(e^-) = 1144,6$ ).<sup>[59]</sup>



**6.2.10 (C<sub>4</sub>ImC<sub>8</sub>ImC<sub>4</sub>)<sub>14</sub>[Ge<sub>18</sub>Sn<sub>42</sub>Se<sub>134</sub>] (10)**

Summenformel	Ge <sub>18</sub> Se <sub>134</sub> Sn <sub>42</sub>
Molare Masse (g·mol <sup>-1</sup> )	16872,24
Farbe und Form des Kristalls	rot, Block
Größe des Kristalls (mm <sup>3</sup> )	0,1045 × 0,0822 × 0,0439
Wellenlänge, λ (Å)	1,54186
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	<i>Pa</i> $\bar{3}$
Zelldimensionen <i>a</i> (Å)	39,6779(7)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	62466(3)
<i>Z</i>	4
$\rho_{\text{calc}}$ (g·cm <sup>-3</sup> )	1,794
$\mu$ (Cu K $\alpha$ ) (mm <sup>-1</sup> )	23,024
Absorptionskorrekturmethode	numerisch
min./max. Transmission	0,2075/0,3433
2 $\theta$ max (°)	86,17
Gemessene Reflexe	28316
<i>R</i> (int)	0,5818
Ind. Reflexe ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )) / Restraints	7580 / 0
Parameter	293
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2 $\sigma$ ( <i>I</i> ))	0,1230
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0,4171
<i>S</i> (alle Daten)	1,027
max./min. Restelektronendichte (e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup> )	2,02/-0,86

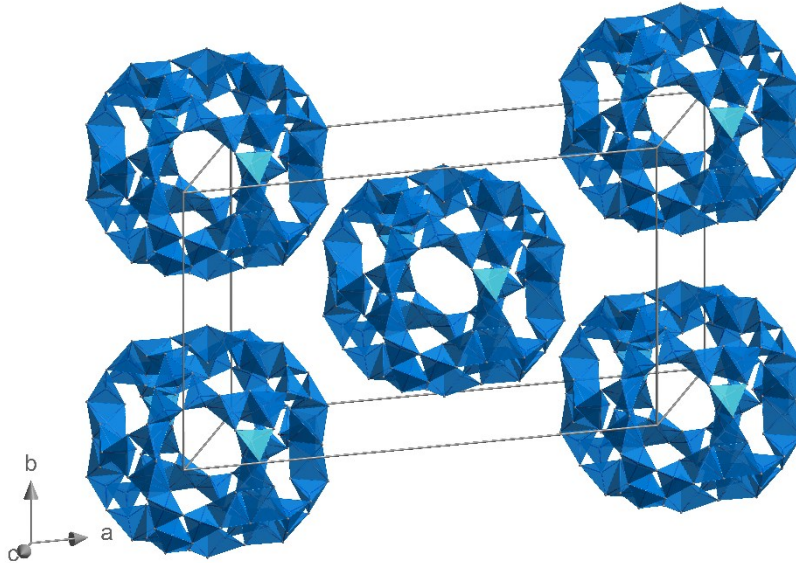
Die Verfeinerung der Ge-, Sn- und Se-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Die Überschrift gibt eine idealisierte Summenformel an. Fehlordnungen der Se- und Ge-Atome wurden nicht vollständig verfeinert, was die hohen R-Werte erklärt. Wegen der Fehlordnung der Kationen konnten diese in der Struktur nicht identifiziert werden, deshalb wurde die Verfeinerung unter Verwendung des Programmes SQUEEZE durchgeführt ( $V = 42355,7 \text{ \AA}^3$ ,  $N(e^-) = 9363,9$ ).<sup>[59]</sup>



6.2.11 [Ph<sub>4</sub>-BrC<sub>4</sub>Im]<sub>24</sub>[Ge<sub>24</sub>Sn<sub>36</sub>Se<sub>132</sub>] (11)

Summenformel	Ge <sub>24</sub> Se <sub>132</sub> Sn <sub>36</sub>
Molare Masse (g·mol <sup>-1</sup> )	16443,72
Farbe und Form des Kristalls	rot, Block
Größe des Kristalls (mm <sup>3</sup> )	0,1346 × 0,1140 × 0,0379
Wellenlänge, λ (Å)	1,54186
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>C2/m</i>
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	50,488(10), 27,149(5), 28,913(6)
β (°)	124,94(3)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	32489(15)
<i>Z</i>	2
ρ <sub>calc</sub> (g·cm <sup>-3</sup> )	1,681
μ (Cu Kα) (mm <sup>-1</sup> )	20,513
Absorptionskorrekturmethode	numerisch
min./max. Transmission	0,1454/0,5092
2θ max (°)	141,846
Gemessene Reflexe	316737
<i>R</i> (int)	0,3596
Ind. Reflexe ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )) / Restraints	31631 / 0
Parameter	450
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,0727
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0,2886
<i>S</i> (alle Daten)	0,823
max./min. Restelektronendichte (e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup> )	0,44/-057

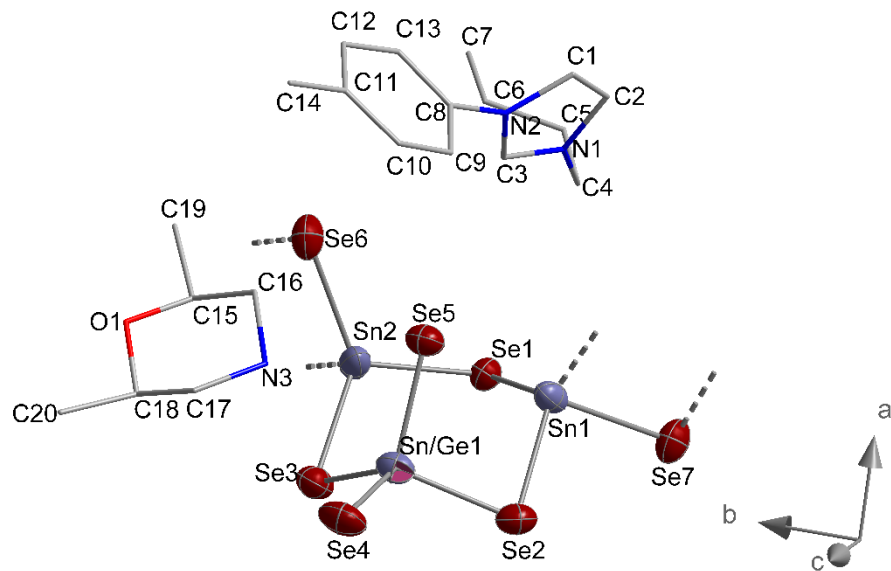
Die Verfeinerung der Ge-, Sn- und Se-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Die Überschrift gibt eine idealisierte Summenformel an. Wegen der Fehlordnung der Kationen konnten diese in der Struktur nicht identifiziert werden, deshalb wurde die Verfeinerung unter Verwendung des Programmes SQUEEZE durchgeführt ( $V = 22565,6 \text{ \AA}^3$ ,  $N(e^-) = 10666,5$ ).<sup>[59]</sup>



6.2.12 [Ph<sub>4</sub>-MeC<sub>4</sub>Im][DMMPH][Ge<sub>0.9</sub>Sn<sub>2.1</sub>Se<sub>7</sub>] (12)

Summenformel	C <sub>20</sub> H <sub>33</sub> N <sub>3</sub> OGe <sub>0,86</sub> Se <sub>7</sub> Sn <sub>2,14</sub>
Molare Masse (g·mol <sup>-1</sup> )	1200,69
Farbe und Form des Kristalls	orangefarben, Block
Größe des Kristalls (mm <sup>3</sup> )	0,2002 × 0,1752 × 0,1434
Wellenlänge, λ (Å)	1,54186
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 <sub>1</sub> / <i>c</i>
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	19,520(4), 13,591(3), 25,278(5)
β (°)	96,73(3)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	6660(2)
<i>Z</i>	8
ρ <sub>calc</sub> (g·cm <sup>-3</sup> )	2,395
μ (Cu Kα) (mm <sup>-1</sup> )	22,491
Absorptionskorrekturmethode	numerisch
min./max. Transmission	0,0315/0,02418
2θ max (°)	140,228
Gemessene Reflexe	120414
<i>R</i> (int)	0,0710
Ind. Reflexe ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )) / Restraints	12578 / 18
Parameter	623
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,0606
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0,01519
<i>S</i> (alle Daten)	1,135
max./min. Restelektronendichte (e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup> )	3.33/-2,56

Die Verfeinerung der C-, N-, O-, Ge-, Sn- und Se-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Alle Kationen wurden unter Verwendung der Restraints FLAT und SADI alle identifiziert. Die H-Atome wurden mittels eines *riding models* berechnet.

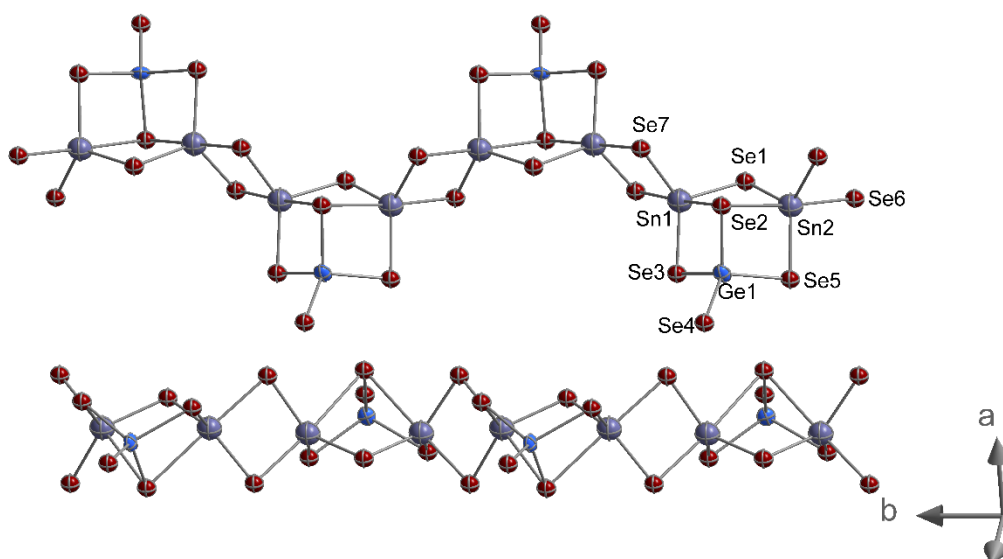


6.2.13 [Ph<sub>4</sub>-BrC<sub>4</sub>Im][DMMPH][GeSn<sub>2</sub>Se<sub>7</sub>] (13)

Summenformel	Br <sub>8</sub> C <sub>49</sub> Ge <sub>8</sub> N <sub>9</sub> OSe <sub>56</sub> Sn <sub>16</sub>
Molare Masse (g·mol <sup>-1</sup> )	8271,38
Farbe und Form des Kristalls	orangefarben, Block
Größe des Kristalls (mm <sup>3</sup> )	0,1370 × 0,1136 × 0,0719
Wellenlänge, λ (Å)	1,54186
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	<i>Pc</i>
Zelldimensionen <i>a</i> , <i>b</i> , <i>c</i> (Å)	19,377(2), 27,262(2) 25,249(3)
β (°)	95,639(8)
<i>V</i> (Å <sup>3</sup> )	13273(2)
<i>Z</i>	2
ρ <sub>calc</sub> (g·cm <sup>-3</sup> )	2,070
μ (Cu Kα) (mm <sup>-1</sup> )	23,081
Absorptionskorrekturmethode	numerisch
min./max. Transmission	0,0831/0,3155
2θ max (°)	145,71
Gemessene Reflexe	243680
<i>R</i> (int)	0,0847
Ind. Reflexe ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )) / Restraints	36760 / 19
Parameter	1324
<i>R</i> <sub>1</sub> ( <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> ))	0,0873
<i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Daten)	0,3165
<i>S</i> (alle Daten)	0,952
max./min. Restelektronendichte (e <sup>-</sup> ·Å <sup>-3</sup> )	4,18/-2,34



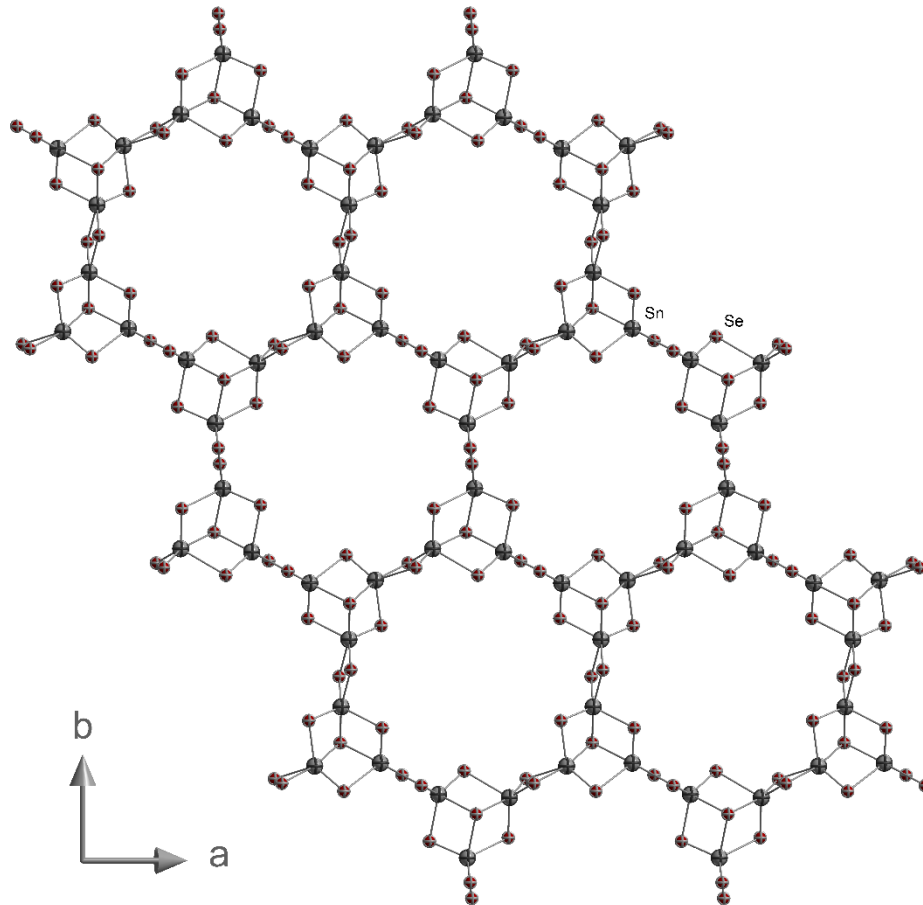
Die Verfeinerung der C-, N-, O-, Br- Ge-, Sn- und Se-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Die Überschrift gibt eine idealisierte Summenformel an. Neben einem vollständigen TAAIL-Kation und einem vollständigen DMMPH-Kation wurden 8 Kationen-Fragmente (6x  $\text{Br}^-$ ,  $[\text{Ph}_6\text{-BrC}_1\text{Im}]^+$ ,  $[\text{C}_3\text{Im}]^+$ ) unter Verwendung der Restriants FLAT und SADI identifiziert. Die Position der H-Atome wurde nicht berechnet. Der aufgenommene Datensatz ist unvollständig (71 %).



6.2.14  $K_2[Sn_3Se_7]$  (14)

Summenformel	$K_{0,5}Se_7Sn_3$
Molare Masse ( $g \cdot mol^{-1}$ )	928,34
Farbe und Form des Kristalls	rot-orangefarben, Block
Größe des Kristalls ( $mm^3$ )	0,0525 × 0,0422 × 0,0379
Wellenlänge, $\lambda$ (Å)	1,54186
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$
Zelldimensionen $a, b, c$ (Å)	13,941686), 23,6326(16), 14,7267(8)
$\beta$ , (°)	100,306(4)
$V$ (Å <sup>3</sup> )	4773,8(5)
Z	8
$\rho_{calc}$ ( $g \cdot cm^{-3}$ )	2,583
$\mu$ (Cu $K\alpha$ ) ( $mm^{-1}$ )	37,538
Absorptionskorrekturmethode	numerisch
min./max. Transmission	0,2060/0,3696
$2\theta$ max (°)	135,46
Gemessene Reflexe	42976
$R(int)$	0,4597
Ind. Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ) / Restraints	4302 / 0
Parameter	208
$R_1$ ( $I > 2\sigma(I)$ )	0,1403
$wR_2$ (alle Daten)	0,4385
S (alle Daten)	1,117
max./min. Restelektronendichte ( $e^- \cdot \text{Å}^{-3}$ )	2,28/-1,56

Die Verfeinerung der K-, Sn- und Se-Atompositionen erfolgte unter Einsatz anisotroper Auslenkungsparameter. Die Überschrift gibt eine idealisierte Summenformel an. Es konnten nur 0,5 K<sup>+</sup>-Kationen pro Formeleinheit identifiziert werden. Der aufgenommene Datensatz ist unvollständig (50 %).



## 7. Anhang

### 7.1 Verbindungsverzeichnis

#### 7.1.1 Übersicht über in dieser Arbeit neu hergestellte Verbindungen

- i  $(C_4C_1C_1Im)_4[Cd_2Sn_2Se_4]$
- ii  $(C_4C_1C_1Im)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$
- iii  $(C_4C_1Pyr)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$
- iv  $(C_4C_1Pyr)_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$
  
- 1  $K_2[CdSe_2]$
- 2  $(C_4C_1C_1Im)_4[Cd_xSn_{20-x}Se_{35}]$
- 3  $K_4[WO_2Se_2][WSe_3]$
- 4  $(C_4C_1C_1Im)$
- 5  $(Cp_2FeC_1C_1Im)I$
- 6  $(C_2C_1Im)_6[Ge_8Se_{19}]$
- 7  $(C_4C_1C_1Im)_2[TiCl_6]$
- 8  $(C_4C_1C_1Im)_2[SnBr_6]$
- 9  $[Kat]_4[Sn_7Se_{16}]$
- 10  $(C_4ImC_8ImC_4)_{14}[Ge_{18}Sn_{42}Se_{134}]$
- 11  $[Ph_{4-Br}C_4Im]_{24}[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$
- 12  $[Ph_{4-Me}C_4Im][DMMPH][Ge_{0,9}Sn_{2,1}Se_7]$
- 13  $[Ph_{4-Br}C_4Im][DMMPH][GeSn_2Se_7]$
- 14  $K_2[Sn_3Se_7]$

#### 7.1.2 Übersicht über literaturbekannte Verbindungen

- A  $K_6[CdSe_4]$
- B  $K_2[Cd_3Se_4]$
- C  $[K(H_2O)]_4[SnSe_4]$
- D  $K_2[Sn_2Se_5]$
- E  $[K_4(H_2O)_3][Ge_4Se_{10}]$
- F  $(C_4C_1C_1Im)[Ge_{24}Sn_{36}Se_{132}]$

## 7.2 Lebenslauf

Name: Isabell Nußbruch

Geburtsdatum: 04. Oktober 1988

Geburtsort: Halle / Saale

Familienstand: Ledig

### **Ausbildung:**

2015 – 2019: Promotion bei Prof. Dr. Stefanie Dehnen  
(*Philipps-Universität, Marburg, Fachbereich Chemie*),  
*Synthese und Reaktivität von Selenidometallaten in  
Ionischen Flüssigkeiten*

2011 – 2015: Chemiestudium M. Sc. (*Philipps-Universität, Marburg*),  
Abschlussarbeit bei PROF. DR. STEFANIE DEHNEN,  
*Untersuchungen zur Darstellung und Extraktion  
neuartiger Selenidozinkate und -cadmate und deren  
Umsetzung in Ionischen Flüssigkeiten*

2013: Auslandsemester an der  
*Vytautas Magnus Universität, Kaunas, Litauen*

2008 – 2011: Chemiestudium B. Sc. (*Philipps-Universität, Marburg*),  
Abschlussarbeit bei PROF. DR. CARSTEN VON HÄNISCH,  
*Untersuchungen zum Koordinationsverhalten  
pnikogensubstituierter Siloxane*

2008: Abitur (*Kurfürst-Friedrich-Gymnasium, Heidelberg*)

## 7.2 Liste der Publikationen

- (2) *Synthesis and Structures of Compounds with Molecular, One-Dimensional or Two-Dimensional Selenido Cadmate Anions*, I. Nußbruch, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, 644, 1897-1901.
- (1) *Combining Solid-state and Solution-based Techniques: Synthesis and Reactivity of Chalcogenidoplumbates(II or IV)*, G. Thiele, C. Donsbach, I. Nußbruch, S. Dehnen, *J. Vis. Exp.* **2016**, 118, e54789.

## 7.3 Liste der Präsentationen

### Vorträge

- (3) *Synthetic Approach towards Crystalline Chalcogenidometalates in Ionic Liquids*, I. Nußbruch, B. G. H. Peters, Workshop on Synthesis Strategies in Ionic Liquids, SPP 1708, Nürnberg, **2017**.
- (2) *Umsetzungen von Chalkogenidometallaten in ionischen Flüssigkeiten*, I. Nußbruch, Wissenschaftliches Kolloquium von Arbeitsgruppen für Anorganische Chemie, Hirschegg, Österreich, **2017**.
- (1) *Phasenbildung und Phasenumwandlung von Chalkogenidometallaten in Ionischen Flüssigkeiten*, I. Nußbruch, Abschlusskolloquium zum SPP1415, Wetzlar, **2016**.

### Poster

- (5) *Synthesis and Reations of Selenidometalates in Ionic Liquids*, I. Nußbruch, S. Dehnen, Wöhlertagung, Regensburg, **2018**.
- (4) *Novel Approach towards Zeolite-type Chalcogenidometalates in Ionic Liquids*, I. Nußbruch, B. G. H Peters, S. Dehnen, Workshop on Synthesis Strategies in Ionic Liquids, SPP 1708, Nürnberg, **2017**.

- (3) *Preparation of Novel Ternary Selenidocadmates*, I. Nußbruch, S. Dehnen, Wissenschaftsforum, Berlin und Anglo-German Inorganic Chemistry Meeting, Göttingen, **2017**.
- (2) *Preparation of Novel Selenidocadmates*, I. Nußbruch, S. Dehnen, International Conferende in Ionic Liquids, SPP1708. Potsdam und Wöhlertagung, Berlin, **2016**.
- (1) *Preparation of Novel Ternary Selenidocadmates*, I. Nußbruch, S. Dehnen, International Symposium on New Molecules and Clusters, Shanghai und Symposium „Material Synthesis in Ionic Liquids and Interfacial Processes“, Goslar, **2016**.

## 8. Literaturverzeichnis

- [1] S.-S. Wang, G.-Y. Yang, *Chem. Rev.* **2015**, *115*, 4893 - 4962.
- [2] A. Mrotzek, M. G. Kanatzidis, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 111 – 120.
- [3] N. Zheng, X. Bu, H. Vu, P. Feng *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5433 - 5437.
- [4] M.-L. Feng, D.-N. Kong, Z.-L. Xie, X.-Y. Huang, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8751 - 8754.
- [5] W. S. Sheldrick, M. Wachold, *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 214 – 234.
- [6] K. O. Klepp, *Z. für Naturforschung* **1992**, *47b*, 197 – 200.
- [7] M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 253 – 262.
- [8] G. A. Marking, M. Evain, V. Petricek, M. G. Kanatzidis, *J. Solid State Chem.* **1998**, *141*, 17 – 27.
- [9] N. Pienack, D. Schinkel, A. Puls, M.-E. Ordolff, H. Lühmann, C. Nähter, W. Bensch *Z. für Naturforschung* **2012**, *67b*, 1098 – 1106.
- [10] C. Zimmermann, C. E. Anson, F. Weigend, R. Clérac, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 5686 – 5685.
- [11] E. A. Axtell, J. H. Liao, Z. Pikramenou, Y. Park, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 12191 – 19192.
- [12] H. Sommer, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, *448*, 201 – 211.
- [13] M. G. Kanatzidis, Y. Park, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 99 – 101.
- [14] G. Thiele, S. Lippert, F. Fahrnbauer, P. Bron, O. Oeckler, A. Rahimi-Iman, M. Koch, B. Roling, S. Dehnen, *Chem. Mater.* **2015**, *27*, 4114 – 4118.
- [15] C. Donsbach, S. Dehnen, *Inorg. Chem. Front.* **2017**, *4*, 336 – 342.
- [16] C. Donsbach, G. Thiele, L. H. Finger, J. Sundermeyer, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 6725 – 6730.
- [17] C. Donsbach, K. Reiter, D. Sundholm, F. Weigend, S. Dehnen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2018**, *57*, 8770 - 8774.
- [18] E. A. Axtell, J. H. Liao, Z. Pikramenou, Y. Park, M. G. Kanatzidis, *Chem. – Eur. J.* **1996**, *2*, 656 – 666.
- [19] I. Nußbruch, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2018**, *644*, 1897 - 1901.
- [20] R. E. Morris, *Chem. Comm.* **2009**, 2990 – 2997.
- [21] D. Freudenmann, S. Wolf, M. Wolff, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11244 - 11254.
- [22] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772 - 3788.



- [23] D. Appleby, C. L. Hussey, K. R. Seddon, J. E. Trump, *Nature* **1986**, 323, 614 - 616.
- [24] T. M. Laher, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 3247 - 3250.
- [25] T. B. Scheffler, C. L. Hussey, K. R. Seddon, C. M. Kear, P. d. Armitage, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 2099 - 2100.
- [26] C. Donsbach, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2017**, 643, 14 – 19.
- [27] Y. Lin, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 7913 - 7915.
- [28] Y. Lin, W. Massa, S. Dehnen, *Chem. – Eur. J.* **2012**, 18, 13427 - 13434.
- [29] Y. Lin, D. Xie, W. Massa, L. Mayrhofer, S. Lippert, B. Ewers, A. Chernikov, M. Koch, S. Dehnen *Chem. – Eur. J.* **2013**, 19, 8806 - 8812.
- [30] Y. Lin, W. Massa, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 4497 - 4499.
- [31] S. Santner, S. Yogendra, J. J. Weigand, S. Dehnen, *Chem. – Eur. J.* **2017**, 23, 1999 - 2003.
- [32] J. Bai, A. V. Virovets, M. Scheer, *Science* **2003**, 300, 781 - 783.
- [33] S. Welsch, C. Gröger, M. Sierka, M. Scheer, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 1471 – 1474.
- [34] G. Thiele, L. Vondung, C. Donsbach, S. Pulz, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, 640, 2684 - 3000.
- [35] S. Santner, *Dissertation*, Marburg, **2018**.
- [36] C. Donsbach, persönliche Mitteilung.
- [37] T. Wu, L. Wang, X. Bu, V. Chau, P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 10823 - 10831.
- [38] D. Röhnert, C. Nähter, W. Bensch, *Acta Cryst.* **1997**, C53, x165 - 167.
- [39] A. S. Koster, F. X. N. M. Kools, G. D. Rieck, *Acta Cryst.* **1969**, 24b, 1095 - 2000.
- [40] J.-L. Thomas, J. Howarth, K. Hanlon, Damien McGuirk, *Tetrahedron Letters* **2000**, 41, 413 – 416.
- [41] B. Bildstein, M. Malaun, H. Kopacka, K.-H. Ongania, K. Wurst, *J. Organomet. Chem.* **1998**, 552, 45 - 62.
- [42] S. Pohl, B. Krebs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 424, 265 - 272.
- [43] S. Santner, J. A. P. Sprenger, M. Finze, S. Dehnen, *Chem. – Eur. J.* **2018**, 24, 3473 - 3480.

- [44] G. Laus, G. Bentivoglio, V. Kahlenberg, K. Wurst, G. Nauer, H. Schottenburger, M. Tanaka, H.-U. Siehl, *Crystal Growth & Design* **2012**, *12*, 1838 - 1846.
- [45] P. N. Bartlett, C. Y. Cummings, W. Levason, D. Pugh, G. Reid, *Chem. – Eur. J.* **2014**, *20*, 5019 - 5027.
- [46] T. Wassermann, *Bachelorarbeit*, Marburg **2018**.
- [47] K. A. Paseshnitchenko, L. A. Aslanov, A. V. Jatsenko, S. V. Medvedev, *J. Organomet. Chem.* **1985**, *287*, 187 - 194.
- [48] K. B. Dillon, J. Halfpenny, A. Marshall, *Dalton Trans.* **1985**, *9*, 1399 - 1403.
- [49] H. Tadesse, A. J. Blake, N. R. Champess, J. E. Warren, P. J. Rizkallah, P. Licence, *Cryst. Eng. Comm.* **2012**, *14*, 4886 - 4895.
- [50] M. Yang, K. Stappert, A.-V. Mudring, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 458 - 473.
- [51] W. S. Sheldrick, H. G. Braunbeck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1300 - 1306.
- [52] S. Cie, *WinXPow*, **2004**, Stoe & Cie, Darmstadt, Germany.
- [53] E. Ruzin, *Dissertation*, Marburg, **2007**.
- [54] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A Found. Crystallogr.* **2008**, *64*, 112 - 122.
- [55] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Chem.* **2009**, *42*, 339 - 341.
- [56] P. Debye, *Ann. Phys.* **1913**, *348*, 49 - 92.
- [57] I. Waller, *Z. Physik* **1923**, *17*, 398 - 408.
- [58] D. H. Putz, D. K. B. GbR, *Diamond - Crystal and Molecular Structure Visualization*, *Crystal Impact*. Kreuzherrenstr. 102, 53227 Bonn, Germany.
- [59] P. v. d. Sluis, A. L. Speck, *Acta Cryst. A Found. Crystallogr.* **1990**, *46*, 194 - 201.