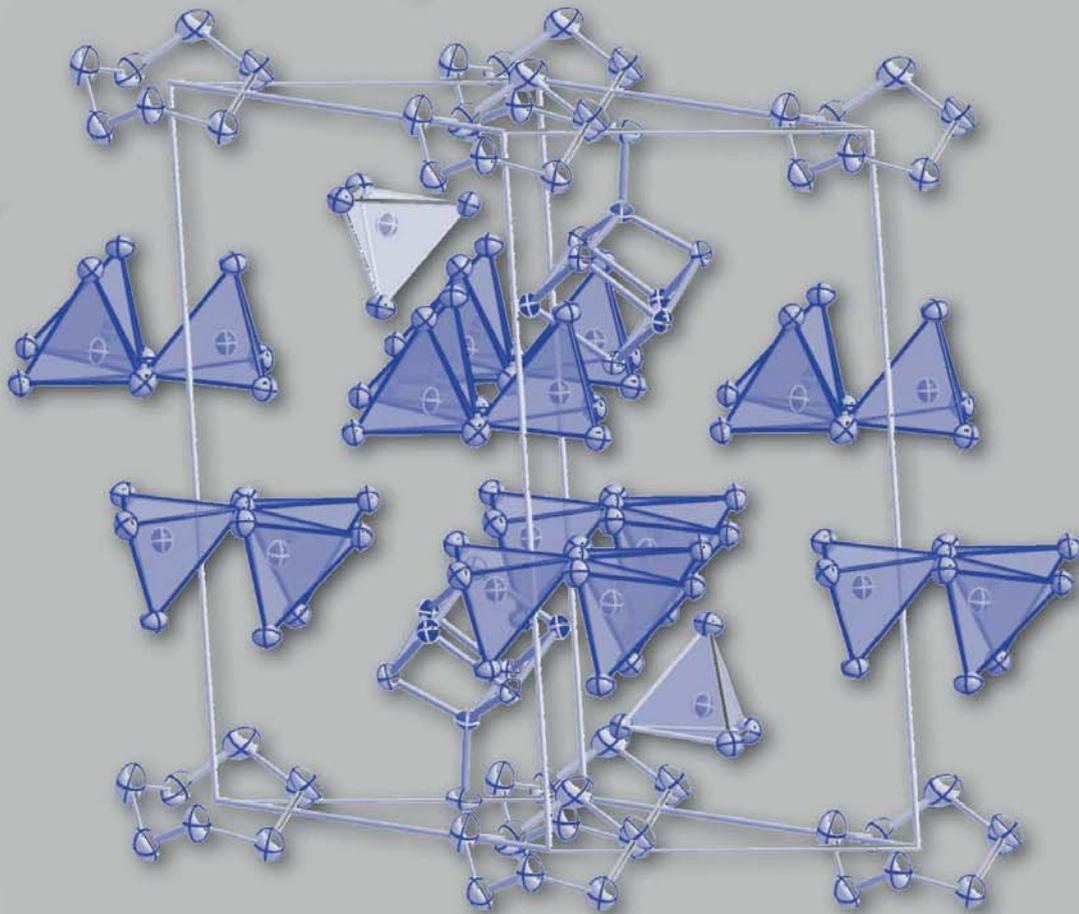


Dominic Freudenmann

Element-Element-Bindungen durch Synthese in Ionischen Flüssigkeiten



Cuvillier Verlag Göttingen
Internationaler wissenschaftlicher Fachverlag

Element-Element-Bindungen durch Synthese in Ionischen Flüssigkeiten

Element-Element-Bindungen durch Synthese in Ionischen Flüssigkeiten

Zur Erlangung des akademischen Grades

DOCTOR RERUM NATURALIUM

(Dr. rer. nat.)

Fakultät für Chemie und Biowissenschaften

Karlsruher Institut für Technologie (KIT) – Universitätsbereich

angenommene

DISSERTATION

von

Diplom-Chemiker Dominic Freudenmann

aus Karlsruhe

Dekan: Prof. Dr. Martin Bastmeyer

Referent: Prof. Dr. Claus Feldmann

Korreferent: Prof. Dr. Horst Geckeis

Tag der mündlichen Prüfung: 19.07. 2013

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

1. Aufl. - Göttingen : Cuvillier, 2014

Zugl.: Karlsruhe (KIT), Univ., Diss., 2013

978-3-95404-612-6

© CUVILLIER VERLAG, Göttingen 2014

Nonnenstieg 8, 37075 Göttingen

Telefon: 0551-54724-0

Telefax: 0551-54724-21

www.cuvillier.de

Alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Weg (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2014

Gedruckt auf umweltfreundlichem, säurefreiem Papier aus nachhaltiger Forstwirtschaft.

978-3-95404-612-6

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Juni 2009 bis Mai 2013 am Institut für Anorganische Chemie des Karlsruher Institutes für Technologie (KIT) unter Anleitung von Prof. Dr. Claus Feldmann angefertigt.

Hiermit versichere ich, die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel benutzt zu haben. Wörtlich oder inhaltlich übernommene Stellen sind als solche kenntlich gemacht. Ich habe dabei die Satzung des Karlsruher Instituts für Technologie zur Sicherung der guten wissenschaftlichen Praxis in ihrer gültigen Fassung beachtet.

Karlsruhe, den 01.06.2013

Dominic Freudenmann

*„Der Fortgang der wissenschaftlichen Entwicklung ist im Endeffekt eine ständige Flucht
vor dem Staunen“*

Albert Einstein, 1879–1955.

DANKSAGUNG

Ich danke meinem Doktorvater *Prof. Dr. Claus Feldmann* für die ansprechende Aufgabenstellung, die hervorragenden Arbeitsbedingungen, die hilfreichen Diskussionen und Anregungen.

Lui-Ky Tran und *Anna Ruf* danke ich für die hervorragende Unterstützung im Labor.

Meinem Vertiefungsstudent *Fabian Altermann* möchte ich für seine tatkräftige und hilfreiche Unterstützung im Labor danken.

Für sorgfältiges Korrekturlesen des Manuskripts danke ich *Bernhard Abel, Marion Rupp-Abel, David Hausmann, Nicola Herzberg* und *Elena Rädler*.

Für die schöne und unterhaltsame Zeit, die fachliche und persönliche Unterstützung, spannende Konferenzen, fröhlichen Grillabende und sportlichen Herausforderungen danke ich allen aktuellen und ehemaligen den Mitarbeitern des Arbeitskreises: *Dr. Nure Alam, Anette Baust, Lennart Brütsch, Dr. Silvia Diewald, Hailong Dong, Celine Geiges, Dr. Helmut Goesmann, Dr. Raquel Gomes, Stefan Grabisch, Henriette Gröger, Dr. Fabian Gyger, Dr. Elin Hammarberg, David Hausmann, Sarah van den Hazel, Joachim Heck, Nicola Herzberg, Jan Jung-König, Dr. Christian Kind, Nicole Klassen, Ana Kuzmanoski, Dr. Peter Leidinger, Sabine Lude, Dr. Andreas Luz, Dr. Marit Mai, Susanne Matschulo, Dr. Alexander Okrut, Dr. Katharina Pliester, Marieke Poß, Dr. Marcus Roming, Andreas Przybilla, Anna Ruf, Dr. Peter Schmitt, Christian Schöttle, Dr. W. Schulte-Uhlenbrock, Sara Simonato, Sabine Roming, Lui-Ky Tran, Jens Treptow, Dr. Silke Wolf, Dr. Michael Wolff, Monika Zellner* und *Dr. Christian Zurmühl*.

Frau *Helga Berberich* möchte ich an dieser Stelle für die Aufnahme hervorragender NMR-Spektren danken.

Ein Dankeschön an *Dr. Ina Trapp* sowie *Timo Augenstein* für zahlreiche EPR-Messungen.

Darüber hinaus gilt mein Dank den Mitarbeitern der Werkstatt, der Elektrowerkstatt, der Chemikalienausgabe sowie der Glasbläserei für ihre Unterstützung und Hilfsbereitschaft.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern *Horst* und *Brigitte Freudenmann*, meiner Freundin *Elena Rädler* sowie ihrer Familie für die uneingeschränkte moralische Unterstützung und das Verständnis während meines Studiums und der Promotion.

INHALT

1. EINLEITUNG.....	1
2. EXPERIMENTELLER TEIL.....	5
2.1 Arbeiten unter Schutzgas.....	5
2.2 Verwendete Chemikalien.....	6
2.3 Synthese und Aufreinigung der Ausgangsverbindungen.....	8
2.4 Analytische Methoden.....	11
2.4.1 Röntgenbeugung an Einkristallen.....	11
2.4.2 Röntgenpulverdiffraktometrie.....	18
2.4.3 Differenzthermoanalyse / Thermogravimetrie.....	20
2.4.4 Energiedispersive Röntgenspektroskopie.....	23
2.4.5 UV-Vis-Spektroskopie.....	24
2.4.6 Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie.....	26
2.4.7 Kernresonanzspektroskopie.....	27
2.4.8 Fluoreszenzspektroskopie.....	30
3. ERGEBNISSE UND DISKUSSION.....	33
3.1 Ionische Flüssigkeiten als Reaktionsmedium.....	33
3.2 Chalkogenchemie in ionischen Flüssigkeiten.....	36
3.2.1 Stand der Literatur.....	36
3.2.2 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Bi}_3\text{GaS}_5]_2[\text{Ga}_3\text{Cl}_{10}]_2[\text{GaCl}_4]_2 \cdot \text{S}_8$	39
3.2.3 Synthese und Charakterisierung von $[\text{Te}_8]_2[\text{Ta}_4\text{O}_4\text{Cl}_{16}]$	48
3.2.4 Synthese und Kristallstruktur von $[\text{Te}_8][\text{NbOCl}_4]_2$	59
3.2.5 Synthese und Charakterisierung von $[\text{SbCl}_2(\eta^2\text{-}1,4\text{-dt})(\mu^2\text{-}1,4\text{-dt})][\text{AlCl}_4]$	64
3.3 Nebengruppenelementchemie in ionischen Flüssigkeiten.....	70
3.3.1 Stand der Literatur.....	70
3.3.2 Synthese und Charakterisierung von $\text{Ag}_2\text{I}_2(\text{DPEphos})_2$	72
3.3.3 Synthese und Charakterisierung von $[\text{BMIm}]_6[\text{Ag}_{16}(\text{C}_2)_2(\text{CF}_3\text{COO})_{18}]$	80
3.3.4 Synthese und Charakterisierung von $[\text{BMIm}]_4[\text{AgMo}_{10}\text{Cl}_{35}]$	85

3.3.5	Synthese und Charakterisierung von $[\text{BMIm}]_2[\text{AgMo}_3\text{Cl}_{11}][\text{AlCl}_4]$	93
3.3.6	Synthese und Charakterisierung von $[\text{BMIm}]_2[\text{Re}_2\text{Cl}_8][\text{BiCl}_3]_2$	101
3.3.7	Synthese und Charakterisierung von $[\text{BMIm}]_2[\text{CuCr}_2\text{Cl}_9]$	109
4.	ZUSAMMENFASSUNG	113
5.	AUSBLICK	117
6.	LITERATUR	119
7.	ANHANG	129
	Tabellen zur Strukturbestimmung	129
	Symbole und Abkürzungen	168
	Abbildungsverzeichnis	171
	Tabellenverzeichnis	177
	Publikationsliste	179
	Konferenzen und Tagungen	180
	Lebenslauf	181

1. EINLEITUNG

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

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

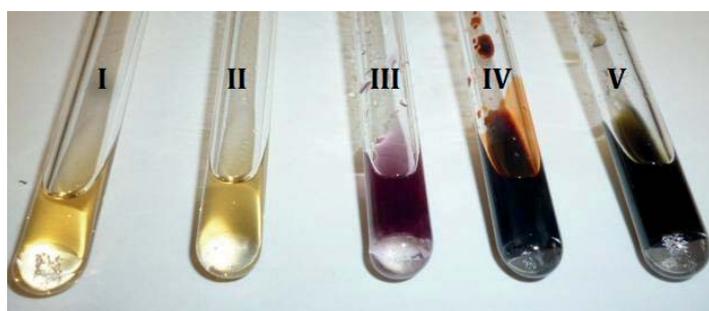
Die erste Erwähnung eines schon bei Raumtemperatur *flüssigen Salzes* geht auf das Jahr 1914 durch *Walden* zurück, wobei zu dieser Zeit das Synthesepotential ionischer Flüssigkeiten noch im Verborgenen blieb.^[5] Es vergingen weitere 37 Jahre bis Chloridoaluminat in den Mittelpunkt des wissenschaftlichen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

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

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

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

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



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

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

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

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

2. EXPERIMENTELLER TEIL

2.1 Arbeiten unter Schutzgas

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

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



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

2.2 Verwendete Chemikalien

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

Tabelle 1. Bezugsquellen der käuflich erwerbbaaren Ausgangssubstanzen.

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

Fortsetzung von *Tabelle 1.*

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

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

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