

Niedrigviskose paramagnetische ionische Flüssigkeiten mit zweifach negativ geladenen $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ -Ionen**

Tim Peppel, Martin Köckerling,* Monika Geppert-Rybczyńska, Ricardas V. Ralys, Jochen K. Lehmann, Sergey P. Verevkin und Andreas Heintz*

Seit etwa 10 Jahren stehen ionische Flüssigkeiten (ionic liquids, ILs) – aus Ionen aufgebaute Substanzen mit Schmelzpunkten unter 100°C – im Fokus wissenschaftlicher Arbeiten.^[1] Ein wesentlicher Grund für das Interesse an dieser Verbindungsklasse sind die zum Teil ungewöhnlichen und je nach Anwendungsgebiet sehr nützlichen Materialeigenschaften. Dazu gehören unter anderem große elektrochemische Fenster, kaum messbare Dampfdrücke bei Raumtemperatur, große Flüssigkeitsbereiche und hervorragende Lösungseigenschaften.^[2] ILs haben gegenüber herkömmlichen Lösungsmitteln den Vorteil, dass die genannten Eigenschaften über eine große Auswahl möglicher Kationen und Anionen vielfältig variiert werden können. Um Coulomb-Wechselwirkungen klein zu halten und um damit zu niedrigen Schmelzpunkten zu kommen, werden oftmals voluminöse 1,3-disubstituierte Imidazolium-, Pyridinium- oder tertiäre Ammonium- oder Phosphonium-Kationen eingesetzt. Umfangreiche Forschungsaktivitäten gehen derzeit der Frage nach, wie die spezifischen physikalisch-chemischen Eigenschaften einer IL von ihrer Zusammensetzung und der Struktur und damit von elektronischen und sterischen Eigenschaften abhängen (Zusammensetzung-Struktur-Eigenschafts-Beziehungen).^[3]

Eine besonders interessante Untergruppe der ILs sind Verbindungen mit metallhaltigen Ionen, da zu den bereits genannten Merkmalen noch weitere, wie magnetische oder katalytische, Eigenschaften hinzukommen.^[4] Aufsehenerregend waren Ergebnisse von Untersuchungen an (BMIm)- $[\text{FeCl}_4]$ (BMIm = 1-Butyl-3-methylimidazolium): Es wurden

Bilder publiziert, die zeigen, wie Tropfen dieser IL mithilfe eines Magneten beliebig bewegt werden können.^[5] ILs mit paramagnetischen Übergangsmetallkationen sind daher als Kandidaten für „magnetische“ und „magnetorheologische“ Flüssigkeiten diskutiert worden.^[6] Von wenigen Ausnahmen abgesehen (die meisten davon enthalten Seltenerdmetallionen),^[7] beschränken sich bisherige Untersuchungen an übergangsmetallhaltigen ILs der 3d-Metalle (M) auf solche, die monoanionische Halogenidokomplexe $[\text{MX}_4]^-$ (X = Halogenid) enthalten, wobei bisher im Wesentlichen Chloridokomplexe untersucht worden sind.^[4-6,8] Im Hinblick auf mögliche Anwendungen weisen viele Vertreter dieser Klasse von ILs jedoch Probleme wie hohe Viskosität, Wasserunlöslichkeit oder mangelhafte Hydrolysebeständigkeit auf.

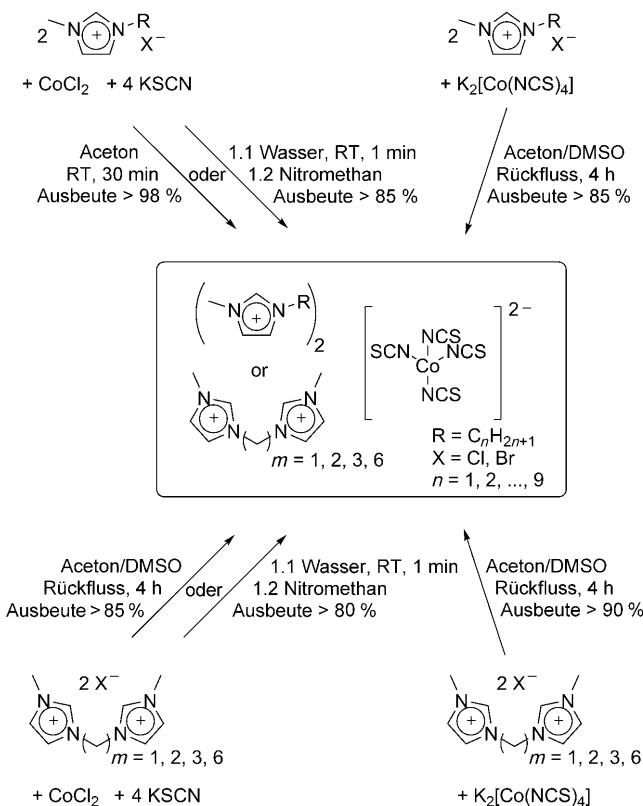
Hier berichten wir über eine neue Gruppe ionischer Flüssigkeiten, die Tetraisothiocyanatocobaltat(II)-Anionen enthalten und aussehen wie blaue Tinte.^[9] Trotz des Vorliegens zweifach negativ geladener Anionen zeigen einige Vertreter abhängig von der Art des Kations überraschenderweise Glasübergangstemperaturen, die weit unterhalb von Raumtemperatur liegen, und gleichzeitig haben diese Salze eine niedrige Viskosität. Darüber hinaus weisen die neuen ILs die für praktische Anwendungen nützlichen Eigenschaften der Stabilität gegen Wasser und Sauerstoff sowie gute Löslichkeiten in vielen Lösungsmitteln auf. Eingehender untersucht wurden die vier Verbindungen $\text{A}_x[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ mit $\text{A} = \text{EMIm}$ (1-Ethyl-3-methylimidazolium) und $x = 2$ (**1**), $\text{A} = \text{BMIm}$ (1-Butyl-3-methylimidazolium) und $x = 2$ (**2**), $\text{A} = \text{EMDIm}$ (3,3'-(Ethan-1,2-diyl)bis(1-methylimidazolium) und $x = 1$ (**3**) sowie $\text{A} = \text{PPN}$ (Bis(triphenylphosphin)iminium) und $x = 2$ (**4**). Diese ILs wurden durch Einkristallröntgenstrukturuntersuchungen, Elementaranalysen, Infrarotspektroskopie, UV/Vis-Spektren, Thermoanalyse, Suszeptibilitätsmessungen sowie temperaturabhängige Messungen der Viskosität, der Dichte, der Oberflächenspannung, der elektrischen Leitfähigkeit und der Verdampfungsenthalpie charakterisiert.

Die neuen ILs **1-4** lassen sich in sehr guten Ausbeuten (80–98 %) jeweils auf unterschiedlichen Wegen synthetisieren (Schema 1). In Metathesereaktionen werden 1,3-Dialkylimidazolium-Monokationen oder -Dikationen sowie PPN-Kationen in Form ihrer Halogenide in wässrigen oder wasserfreien Medien entweder mit $\text{CoCl}_2/\text{KSCN}$ oder direkt mit zuvor wasserfrei präpariertem $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ umgesetzt. Die erhaltenen tiefblauen Flüssigkeiten^[10] **1** und **2** („ionische Tinte“) und die tiefdunkelblauen Feststoffe **3** und **4** lassen sich durch wiederholtes Extrahieren bzw. Umkristallisieren mit anschließender Vakuumtrocknung in hoher Reinheit gewinnen. Alle Reaktionsschritte sind hinsichtlich der Reinheit

[*] Dipl.-Chem. T. Peppel, Prof. Dr. M. Köckerling
Anorganische Chemie/Festkörperchemie
Institut für Chemie, Universität Rostock
Albert-Einstein-Straße 3a, 18059 Rostock (Deutschland)
Fax: (+49) 381-498-6382
E-Mail: martin.koeckerling@uni-rostock.de
Homepage: <http://www.koeckerling.chemie.uni-rostock.de/>
Dr. M. Geppert-Rybczyńska, Dipl.-Chem. R. V. Ralys,
Dr. J. K. Lehmann, Prof. Dr. S. P. Verevkin, Prof. Dr. A. Heintz
Physikalische Chemie
Institut für Chemie, Universität Rostock
Hermannstraße 14, 18055 Rostock (Deutschland)

[**] Diese Arbeit wurde durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft im Rahmen des Schwerpunktprogramms SPP 1191 „Ionische Flüssigkeiten“ (KO 1616/4-1 und 2 und HE 119/12) gefördert. Wir bedanken uns für die Pflege der Röntgengeräte bei Prof. Dr. Helmut Reinke (Universität Rostock) und für die Messung magnetischer Daten bei Prof. Dr. Wolfgang Bensch, Maren Rasmussen und Henning Lühmann (Universität Kiel).

 Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201000709> zu finden.



der Produkte und Minimierung der Reaktionszeiten optimiert worden.

Äußerst interessant an den Titelverbindungen ist ihre gute Löslichkeit vor allem in polaren, aber auch in unpolaren Lösungsmitteln. Komplette Mischbarkeit von **1** liegt mit H_2O , CH_3CN , DMF, DMSO, Aceton, Dichlormethan und Nitromethan vor. Nicht mischbar ist **1** mit Diethylether und Hexan. Generell hängt die Mischbarkeit stark von der Länge der Alkylketten des Imidazolium-Kations ab. Das Löslichkeitsverhalten unterscheidet die Titelverbindungen deutlich von den bisher bekannten „magnetischen ILs“, die Tetrahalogenidometallat-Anionen enthalten und in polaren Lösungsmitteln, insbesondere H_2O , schlecht löslich sind. Darüber hinaus sind viele dieser Substanzen sehr hydrolyseempfindlich. Wässrige Lösungen von **1** zeigen hingegen auch über Zeiträume von Wochen keine hydrolytische Zersetzung.

Von den Verbindungen **3** und **4** wurden Kristallstrukturen mithilfe von Röntgenbeugung bestimmt.^[11] Geeignete Ein-Kristalle wurden durch langsames Eindunsten einer Lösung der Substanz in Aceton (**4**) oder durch langsames Eindiffundieren von Aceton in eine gesättigte Lösung der Substanz in DMSO (**3**) gewonnen. Die Strukturen sind aus Co^{2+} -Ionen, die an die N-Atome der vier Isothiocyanat-Liganden gebunden sind, sowie den isoliert vorliegenden Kationen aufgebaut (Abbildung 1 und 2). Tetraedrisch koordinierte Co^{II} -Komplexe mit starken Liganden wie N-koordinierten NCS^- -Ionen, wie sie in **3** und **4** vorliegen, weisen gewöhnlich eine tiefblaue Farbe auf (Cobaltblau).

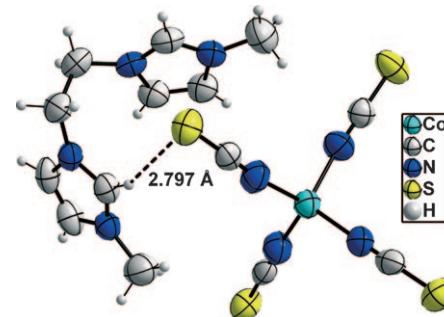


Abbildung 1. Ansicht der Molekülstruktur von **3** im Kristall mit gestrichelt markierter S-H-Wasserstoffbrücke (Ellipsoide der thermischen Schwingungen mit 50% Wahrscheinlichkeit).

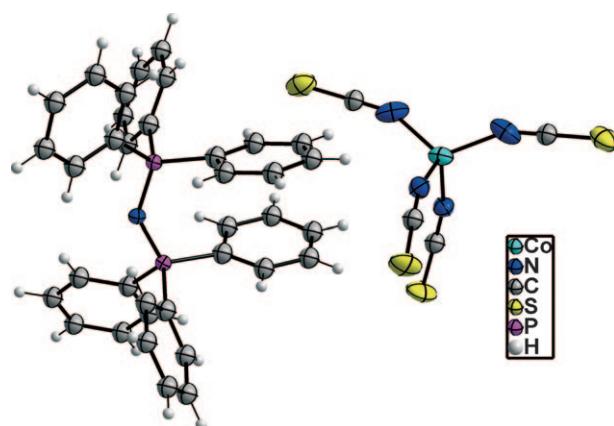


Abbildung 2. Ansicht der Molekülstruktur von **4** im Kristall (nur eines der beiden symmetriekäquivalenten Kationen ist dargestellt; Ellipsoide der thermischen Schwingungen mit 50% Wahrscheinlichkeit).

Die Verbindung **3** kristallisiert in der azentrischen orthorhombischen Raumgruppe $Pna2_1$, **4** in $P2_12_12$. Die Atomabstände innerhalb der Kationen und Anionen in beiden Verbindungen liegen in den jeweiligen Erwartungsbereichen. Die N-Co-N-Winkel in den Anionen zeigen mit $106.4(1)$ – $111.8(1)^\circ$ (**3**) und $105.17(6)$ – $118.9(1)^\circ$ (**4**) deutliche Abweichungen von der idealen tetraedrischen Koordination, die jedoch innerhalb des Bereichs bekannter Verbindungen liegen (z. B. $\text{Hg}[\text{Co}(\text{NCS})_4]$: 105.6 – 117.4°).^[13] Auch die idealerweise lineare Anbindung der NCS-Liganden an das Cobaltion wird nicht erreicht: Es findet sich in **3** ein Mittelwert für die Co-N-C-Winkel von 173.3° . Der entsprechende Wert in **4** (156.4°) weicht noch erheblich weiter von 180° ab (Abbildung 2), ist aber mit dem Wert von 156.7° für $\text{Na}_2[\text{Co}(\text{NCS})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ gut vergleichbar.^[14] In **3** liegt zwischen dem S-Atom einer Thiocyanatgruppe und dem aciden H-Atom des Di(imidazolium)-Kations eine schwache Wasserstoffbrücke mit einem C–H–S-Abstand von $2.797(1)$ Å vor (Abbildung 1). Derartige Kontakte werden auch in anderen Thiocyanat-Komplexen mit Imidazoliumkationen gefunden und spielen hinsichtlich der physikalisch-chemischen Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten eine wichtige Rolle.^[3,7,8,15]

Das thermische Verhalten von **1**–**4** wurde mit Differenzialkalorimetrie (differential scanning calorimetry, DSC) untersucht. Dabei zeigen **1** und **2** keine definierten Schmelzpunkte,

sondern Glasübergangstemperaturen von -62°C (**1**) und -61°C (**2**). Die Schmelzpunkte der beiden kristallinen Verbindungen wurden zu 182°C (**3**) und 152°C (**4**) bestimmt. Unter Inertgas tritt auf der Zeitskala der DSC-Messungen keine erkennbare Zersetzung der Titelverbindungen unterhalb von 250°C auf.

Die magnetische Suszeptibilität einer Probe von **2** wurde mit einem LOT-Oriel-PPMS (PPMS: Physical Property Measurement System) und einer Faraday-Waage im Temperaturbereich von 2 bis 333 K gemessen. **2** erwies sich dabei als paramagnetisch mit einem effektiven magnetischen Moment von $\mu_{\text{eff}} = 4.40\text{ }\mu_{\text{B}}$. Dieser Wert ist typisch für das High-spin-Co^{II}-Ion ($S = 3/2$), für das der „Spin-only“-Erwartungswert $\mu_{\text{eff}} = 3.87\text{ }\mu_{\text{B}}$ beträgt. Die Curie-Weiss-Temperatur $\theta = -0.9\text{ K}$ deutet auf sehr schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen hin. Dies ist im Einklang mit den großen Abständen zwischen den Co-Ionen, deren kürzester z. B. in **3** 8.57 \AA beträgt. Dieses Fehlen kooperativer magnetischer Effekte ist bei allen bisher untersuchten ILs mit Übergangsmetall- oder Seltenerdmetall-Komplexanionen beobachtet worden.^[5,7]

Die Dichte von **1** wurde im Temperaturbereich von $15\text{--}50^{\circ}\text{C}$ mithilfe eines U-Rohr-Schwingungsdensiometers in 5-K-Schritten bestimmt.^[16] Dabei zeigte sich eine lineare Temperaturabhängigkeit gemäß Gleichung (1).

$$\rho(T) = 1.49957 - 7.234 \times 10^{-4} T \quad (1)$$

(Einheit: g cm^{-3} , T in K, geschätzter Fehler: $\pm 5 \times 10^{-5} \text{ g cm}^{-3}$)

Bei 25°C hat die Dichte einen Wert von $1.28385(5) \text{ g cm}^{-3}$. Mithilfe der Temperaturabhängigkeit der Dichte ergibt sich für den thermischen Ausdehnungskoeffizienten in diesem Temperaturbereich der Wert $\alpha = 5.66 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$.

Werte der kinematischen Viskosität $\nu(T)$, der dynamischen Viskosität $\eta(T)$ und der Ionenleitfähigkeit $\kappa(T)$ von **1** wurden ebenfalls im Temperaturbereich von $15\text{--}50^{\circ}\text{C}$ ermittelt. Die $\nu(T)$ -Werte wurden mit einem Ubbelohde-Viskosimeter und die $\kappa(T)$ -Werte mit einem Leitfähigkeitsmesser ermittelt. Die Temperaturabhängigkeit beider Größen lässt sich mit den Vogel-Fulcher-Tamman-Gleichungen (2) beschreiben.^[17]

$$\eta(T) = \eta_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \text{ bzw. } \kappa(T) = \kappa_0 \exp\left(\frac{B}{T - T_0}\right) \quad (2)$$

Entsprechende Anpassungsparameter ergaben sich für die Viskosität zu $\eta_0 = 0.07(5) \text{ mPas}$, $B = 968(181) \text{ K}$ und $T_0 = 172(12) \text{ K}$ sowie für die Ionenleitfähigkeit zu $\kappa_0 = 73(15) \text{ Sm}^{-1}$, $B = -469(43) \text{ K}$ und $T_0 = 208(5) \text{ K}$. Bei 25°C beträgt die dynamische Viskosität von **1** 145.4 mPas . Dieser Wert ist für ILs mit tetraedrisch koordinierten Übergangsmetallkomplex-Anionen sehr niedrig, verglichen z. B. mit dem Wert von Trihexyltetradecylphosphonium-tetraisothiocyanatocobaltat(II) (2436 mPas bei 20°C).^[9]

Wie jüngst in einer Reihe von Arbeiten gezeigt worden ist, lassen sich physikalisch-chemische Größen nur dann sinnvoll miteinander vergleichen, wenn der Gehalt an Verunreinigungen, insbesondere der Feuchtigkeitsgehalt, bekannt ist.^[18] Vor diesem Hintergrund kann festgehalten

werden, dass die Viskosität von sorgfältig im Hochvakuum getrocknetem **1** mit Restwassergehalten zwischen 0.02 bis 0.08 Massen-% im dünnflüssigen Bereich der ionischen Flüssigkeiten liegt (ein Vergleichswert von z. B. (EMIm)NTf₂ (NTf₂ = Bis(trifluormethylsulfonyl)imid) beträgt 32.6 MPa s bei 25°C), wohingegen die Viskositätswerte für ILs mit vergleichbaren Tetrahalogenidometallat-Anionen eher im Bereich honig- oder gar harzähnlicher Substanzen liegen.

Die Ionenleitfähigkeit von **1** bei 25°C beträgt 0.400 S m^{-1} , ein Wert, der im Erwartungsbereich von ILs liegt. Vergleichswerte für (EMIm)[BF₄] und (BMIm)[BF₄] betragen 1.55 bzw. 0.35 Sm^{-1} .^[19] Dagegen zeigen ILs mit tetraedrisch koordinierten Tetrahalogenidometallat-Anionen deutlich kleinere Ionenleitfähigkeiten, z. B. (BMIm)₂[CoCl₄]: $9.35 \times 10^{-3} \text{ Sm}^{-1}$.^[20] Hier zeigt sich eine Besonderheit der flüssigen Titelverbindungen, in denen offensichtlich deutlich kleinere intermolekulare Wechselwirkungen vorliegen, was zu niedrigen Viskositäten und hohen Ionenleitfähigkeiten führt.

Die Oberflächenspannung $\sigma(T)$ von **1** wurde im Temperaturbereich von $15\text{--}45^{\circ}\text{C}$ mit der „Pendant Drop“-Methode gemessen. Dabei zeigt sich eine lineare Temperaturabhängigkeit mit einer Abnahme der Oberflächenspannung bei steigender Temperatur [Gleichung (3)].

$$\sigma(T) = 85.02 - 9.94 \times 10^{-2} T \quad (3)$$

(Einheit: mN m^{-1} , T in K, geschätzter Fehler: $\pm 2.5 \times 10^{-2} \text{ mN m}^{-1}$)

Der Wert bei 25°C (55.37 mN m^{-1}) ist kleiner als für herkömmliche Flüssigkeiten wie Wasser (71.8 mN m^{-1}), aber größer als für andere ILs.^[21]

Weiterhin wurde die molare Verdampfungsenthalpie $\Delta_{\text{vap}}H$ von **1** durch isotherme Thermogravimetrie bestimmt. Obwohl es sich im Hinblick auf mögliche technische Anwendungen um eine wichtige Größe von ILs handelt, sind aufgrund des sehr geringen Dampfdrucks und der damit verbundenen Schwierigkeiten bei der verlässlichen Bestimmung bisher nur sehr wenige Werte für Verdampfungsenthalpien von ILs in der Literatur bekannt.^[22] Der ermittelte Wert, $\Delta_{\text{vap}}H = 150.3(8) \text{ kJ mol}^{-1}$ bei 25°C , liegt interessanterweise in dem Bereich von monokationischen/monoanionischen ILs. Im Vergleich mit (BMIm)[FeCl₄] ($\Delta_{\text{vap}}H = 170(1) \text{ kJ mol}^{-1}$) oder dikationischen ILs ist dieser Wert jedoch ausgesprochen niedrig.^[21] Dieses Ergebnis ist im Einklang mit der niedrigen Viskosität von **1** und deutet auf schwache intermolekulare Wechselwirkungen hin. Bemüht man sich, physikalisch-chemische Größen wie Viskosität, Selbstdiffusionskoeffizient, Molmasse usw., die in erster Linie von der Struktur und den Wechselwirkungsenergien abhängen, miteinander zu korrelieren, so sind gute Ergebnisse für metallfreie ILs bekannt,^[23] jedoch weicht der daraus abgeleitete $\Delta_{\text{vap}}H$ -Wert für **1** deutlich, um den Faktor zwei, vom gemessenen Wert ab. Hier zeigt sich eindrucksvoll der Unterschied zwischen metallfreien ILs und übergangsmetallhaltigen ILs.

Die Salze (EMIm)₂[Co(NCS)₄] (**1**) und (BMIm)₂[Co(NCS)₄] (**2**) sind bis zu -62°C flüssig und ebenso wie die Verbindungen **3** und **4** mit EMDIm- bzw. PPN-Kationen, die bei Raumtemperatur fest sind, stark paramagnetische Substanzen. Im Unterschied zu den bisher bekannten parama-

genetischen RTILs, die tetraedrisch koordinierte Tetrahalogenidometallat-Anionen enthalten, sind die Titelverbindungen ausgesprochen hydrolysestabil. **1** und **2** zeichnen sich weiterhin trotz des Vorliegens zweifach negativ geladener Anionen durch vergleichsweise niedrige Viskositäten aus. Dieses Verhalten lässt sich mithilfe des Pearson'schen HSAB-Konzepts erklären, nach dem die ausgesprochen „weichen“ Anionen deutlich weniger ausgeprägt gerichtete Wechselwirkungen mit den verhältnismäßig „harten“ H-Atomen der Kationen bilden. Dies führt zu den beobachteten niedrigen Werten der Viskosität und Verdampfungsenthalpie sowie zu dem hohen Wert der Leitfähigkeit. Diese Kombination chemischer und physikalisch-chemischer Eigenschaften sollte die ILs aus Imidazolium-basierten Kationen und $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ -Anionen ausgesprochen interessant für Anwendungen machen.

Experimentelles

Details zu allen Experimenten finden sich in den Hintergrundinformationen. Die Proben für alle Messungen der physikalisch-chemischen Eigenschaften wurden durch Erwärmung auf 120°C im Diffusionspumpen-Vakuum für mindestens 3 Stunden von Feuchtigkeit und verdampfbaren Verunreinigungen befreit. Karl-Fischer-Titrationen ergaben Wassergehalte zwischen 0.08 und 0.02 Massen-%.

Eingegangen am 5. Februar 2010

Online veröffentlicht am 16. August 2010

Stichwörter: Cobalt · Ionische Flüssigkeiten · Pseudohalogenide · Strukturaufklärung · Thermophysikalische Eigenschaften

- [1] a) T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071–2083; b) P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3926–3945; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772–3789; c) *Ionic Liquids in Synthesis*, 2. Aufl. (Hrsg.: P. Wasserscheid, T. Welton), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**; d) K. R. Seddon, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **1997**, *68*, 351–356; e) J. Ranke, S. Stolte, R. Störmann, J. Arning, B. Jastorff, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2183–2206; f) F. van Rantwijk, R. A. Sheldon, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2757–2785; g) M. A. P. Martins, C. P. Frizzo, D. N. Moreira, N. Zanatta, H. G. Bona-corso, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2015–2050.
- [2] a) J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1263–1264; b) K. Bica, P. Gaertner, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 733–735; c) D. W. Kim, D. J. Hong, K. S. Jang, D. Y. Chi, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348*, 1719–1727; d) G. Zhao, T. Jiang, H. Gao, B. Han, J. Huang, D. Sun, *Green Chem.* **2004**, *6*, 75–77; e) S. Zein El Abedin, E. M. Moustafa, R. Hempelmann, H. Natter, F. Endres, *Electrochim. Commun.* **2005**, *7*, 1111–1116; f) S. Zein El Abedin, H. K. Farag, E. M. Moustafa, U. Welz-Biermann, F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 2333–2339; g) S. Zein El Abedin, A. Y. Saad, H. K. Farag, N. Borkin, Q. X. Liu, F. Endres, *Electrochim. Acta* **2007**, *52*, 2746–2754.
- [3] H. Weingärtner, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 664–682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 654–670.
- [4] a) R. E. del Sesto, T. M. McCleskey, A. K. Burrell, G. A. Baker, J. D. Thompson, B. L. Scott, J. S. Wilkes, P. Williams, *Chem. Commun.* **2008**, 447–449; b) T. Sasaki, C. Zhong, M. Tada, Y. Iwasawa, *Chem. Commun.* **2005**, 2506–2508; c) R. Barhdadi, C. Courtinard, J. Y. Nédélec, M. Troupel, *Chem. Commun.* **2003**, 1434–1435; d) R. J. C. Brown, P. J. Dyson, D. J. Ellis, T. Welton, *Chem. Commun.* **2001**, 1862–1863; e) J. Palgunadi, O. Kwon, H. Lee, J. Y. Bae, B. S. Ahn, N.-Y. Min, H. S. Kim, *Catal. Today* **2004**, *98*, 511–514.
- [5] a) S. Hayashi, H. Hamaguchi, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1590–1591; b) S. Hayashi, S. Saha, H. Hamaguchi, *IEEE Trans. Magn.* **2006**, *42*, 12–14; c) Q.-G. Zhang, J.-Z. Yang, X.-M. Lu, J.-S. Gui, M. Huang, *Fluid Phase Equilib.* **2004**, *226*, 207–211.
- [6] a) C. Guerrero-Sánchez, C. Fabrie, U. S. Schubert, *Proc. SPIE-Int. Soc. Opt. Eng.* **2009**, *7289*, 72891U1–72891U8; b) C. Kieburg, J. Pfister, C. Gabriel, G. Ötter, M. Laun, R. Lochtmann, WO 200803482A1–20080327, **2008**; c) G. Dodbiba, H. S. Park, K. Okaya, T. Fujita, *J. Magn. Magn. Mater.* **2008**, *320*, 1322–1327; d) C. Guerrero-Sánchez, T. Lara-Ceniceros, E. Jimenez-Regalado, M. Rasa, U. S. Schubert, *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 1740–1747.
- [7] a) P. Nockemann, B. Thijs, N. Postelmann, K. van Hecke, L. van Meervelt, K. Binnemans, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13658–13659; b) B. Mallick, B. Balke, C. Felser, A.-V. Mudring, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 7747–7750; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 7635–7638.
- [8] a) J. D. Holbrey, R. D. Rogers in *Ionic Liquids in Synthesis*, 2. Aufl. (Hrsg.: P. Wasserscheid, T. Welton), Wiley-VCH, Weinheim, **2008**, Kap. 3, S. 57–174; b) P. Kolle, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2803–2809; c) P. B. Hitchcock, K. R. Seddon, T. Welton, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2639–2643; d) C. Hardacre, J. D. Holbrey, S. E. J. McMath, D. T. Bowron, A. K. Soper, *J. Chem. Phys.* **2003**, *118*, 273–278; e) J. Dupont, *J. Braz. Chem. Soc.* **2004**, *15*, 341–350.
- [9] R. E. Del Sesto, C. Corley, A. Robertson, J. S. Wilkes, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2536–2542.
- [10] H. Brand, J. F. Liebman, A. Schulz, P. Mayer, A. Villinger, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 4294–4308.
- [11] Kristallstrukturanalysen: Röntgen-Beugungsdaten wurden mit einem Bruker-Nonius-APEX-X8-CCD-Diffraktometer unter Verwendung von $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, Graphit-Monochromator) gesammelt. Die Strukturen wurden mithilfe von SHELLS-97 (Direkte Methoden) gelöst und mit SHELLXL-97 verfeinert (Volle-Matrix-kleinste-Fehlerquadrate-Verfeinerungen der F^2 -Daten).^[12] Alle anderen H-Atome wurden auf idealisierten Positionen berechnet und mit einem Reitermodell verfeinert. **3**: dunkelblaue Kristalle, orthorhombisch, $Pna2_1$ (Nr. 33), $a = 14.2029(6)$, $b = 15.9356(6)$, $c = 9.6485(4) \text{ \AA}$, $V = 2183.8(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 4$, $R_1 = 0.0472$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.0997$ (alle Daten), 8146 symmetrieeunabhängige Reflexe, 244 Parameter, 1 Restraint. **4**: dunkelblaue Kristalle, orthorhombisch, $P2_12_12$ (Nr. 18), $a = 12.5943(5)$, $b = 25.3785(9)$, $c = 10.7521(4) \text{ \AA}$, $V = 3436.6(2) \text{ \AA}^3$, $Z = 2$, $R_1 = 0.0311$ ($I > 2\sigma(I)$), $wR_2 = 0.0798$ (alle Daten), 13071 symmetrieeunabhängige Reflexe, 411 Parameter. CCDC-743435 (**3**) und CCDC-743433 (**4**) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre über www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif erhältlich.
- [12] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, *64*, 112–122.
- [13] a) J. W. Jeffery, K. M. Rose, *Acta Crystallogr.* **1968**, *24*, 653–662; b) J. W. Jeffery, *Nature* **1947**, *159*, 610–610.
- [14] K. Mereiter, A. Preisinger, *Acta Crystallogr. Sect. B* **1982**, *38*, 1084–1088.
- [15] a) K. Fumino, A. Wulf, R. Ludwig, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 8790–8794; K. Fumino, A. Wulf, R. Ludwig, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 3230–3233; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 3184–3186.
- [16] S. J. Ashcroft, D. R. Booker, J. C. R. Turner, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, *86*, 145–149.
- [17] a) H. Vogel, *Phys. Z.* **1921**, *22*, 645–646; b) G. S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.* **1925**, *8*, 339–355; c) G. Tammann, W. Hesse, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, *156*, 245–257.

- [18] a) N. D. Khupse, A. Kumar, *J. Solution Chem.* **2009**, *38*, 589–600; b) J. Jacquemin, P. Husson, A. A. H. Padua, V. Majer, *Green Chem.* **2006**, *8*, 172–180; c) J. Zhang, W. Wu, T. Jiang, H. Gao, Z. Liu, J. He, B. Han, *J. Chem. Eng. Data* **2003**, *48*, 1315–1317.
- [19] A. Stoppa, O. Zech, W. Kunz, R. Buchner, *J. Chem. Eng. Data* **2010**, *55*, 1768–1773.
- [20] C. Zhong, T. Sasaki, A. Jimbo-Kobayashi, E. Fujiwara, A. Kobayashi, M. Tada, Y. Iwasawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **2007**, *80*, 2365–2374.
- [21] A. Wandschneider, J. K. Lehmann, A. Heintz, *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 596–599.
- [22] a) H. Luo, G. A. Baker, S. Dai, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 10077–10081; b) D. H. Zaitsau, G. J. Kabo, A. A. Strechan, Y. U. Paulechka, S. P. Verevkin, A. Heintz, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 7303–7306; c) V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin, A. Heintz, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3930–3937; d) A. Deyko, K. R. J. Lovelock, J.-A. Corfield, A. W. Taylor, P. N. Gooden, I. J. Villar-Garcia, P. Licence, R. G. Jones, V. G. Krasovskiy, E. A. Chernikova, L. M. Kustov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 8544–8555.
- [23] O. Borodin, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 12353–12357.