

Ionische Flüssigkeiten – neue Perspektiven für die anorganische Synthesechemie?

Dominic Freudenmann, Silke Wolf, Michael Wolff und Claus Feldmann*

Anorganische Synthesechemie · Halogenreiche Verbindungen · Ionische Flüssigkeiten · Metall-Metall-Bindungen · Netzwerkverbindungen

Professor Hansgeorg Schnöckel
zum 70. Geburtstag gewidmet

Ionischen Flüssigkeiten wird eine Reihe an ungewöhnlichen Eigenschaften zugeschrieben. Hierzu zählen geringer Dampfdruck, weiter flüssiger Existenzbereich, schwach koordinierende Eigenschaften, hohe thermisch-chemische Stabilität – Eigenschaften, die ohne Frage für die anorganische Synthese und die Herstellung neuartiger anorganischer Verbindungen von großem Interesse sind. Anderseits ist das Syntheserepertoire für anorganische Verbindungen seit jeher breit und reicht von Synthesen in Lösungen und Schmelzen bis zu Festkörperreaktionen und von der Kristallzüchtung aus der Gasphase bis zu Hochdrucksynthesen. Was also können ionische Flüssigkeiten für die Synthese anorganischer Verbindungen Neues bringen? Dieser Kurzaufsatz zeigt an ersten Beispielen, dass der Einsatz ionischer Flüssigkeiten tatsächlich einen Zugang zu ungewöhnlichen anorganischen Verbindungen eröffnet.

1. Einleitung

Das Spektrum an Synthesemethoden und Reaktionsbedingungen deckt in der anorganischen Chemie traditionell einen weiten Bereich ab. Hierzu gehören Synthesen in niedrigsiedenden Flüssigkeiten (z.B. fl. NH_3 , fl. SO_2), Wasser, anorganischen Säuren/Basen sowie in klassischen organischen Lösungsmitteln (z.B. Alkohole, Amine, Carbonsäuren). Auch Reaktionen in Salz- oder Metallschmelzen, Festkörperreaktionen und die Kristallisation aus der Gasphase sind hier zu nennen.^[1] Die Reaktionsbedingungen decken Temperaturen von etwa -50°C (z.B. fl. NH_3) über Raumtemperatur (z.B. konventionelle Lösungsmittel) bis zu einigen Hundert Grad (z.B. Salzschmelzen, Festkörperreaktionen) und Drücke von nahe Vakuum (z.B. chemischer Transport) über Normaldruck bis zu einigen GPa (z.B. Hochdruckpressen) ab. In Anbetracht dieses bewährten Syntheserepertoires stellt sich die Frage, was ionische Flüssigkeiten

als neuartige Lösungsmittel für die Synthese anorganischer Verbindungen Neues bringen?

Als „Ionische Flüssigkeit (IF)“ werden allgemein Salze bezeichnet, deren Schmelzpunkt unterhalb von 100°C liegt.^[2] Beginnend mit dem von Walden bereits 1914 vorgestellten Salz

$[\text{EtH}_3\text{N}]^+[\text{NO}_3]^-$ (EtH_3N^+ : Ethylammonium), das einen Schmelzpunkt von 12°C aufweist, sind ionische Flüssigkeiten seit knapp 100 Jahren bekannt.^[3] Hiervon ausgehend sind inzwischen bis zu 10^{18} ionische Flüssigkeiten prinzipiell herstellbar und einige Hundert davon sogar kommerziell erhältlich (Abbildung 1).^[4] Diese Vielfalt an ionischen Flüssigkeiten und ihre physikalisch-chemischen Eigenschaften wurden in verschiedenen aktuellen Übersichten zusammengefasst.^[2,5] Dieser Kurzaufsatz soll hingegen nicht Verbindungen behandeln, die selbst zur Klasse der ionischen Flüssigkeiten zählen, sondern solche, die unter Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Lösungsmittel/Reaktionsmedium

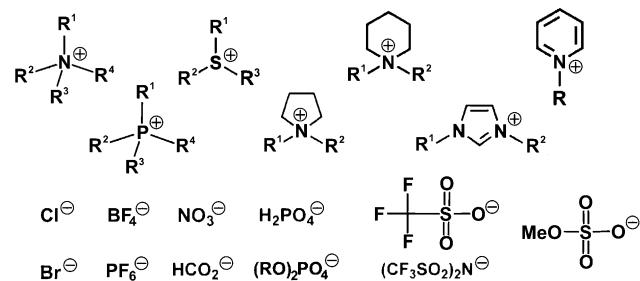


Abbildung 1. Typische Kationen und Anionen als Konstituenten ionischer Flüssigkeiten (IF).

[*] Dipl.-Chem. D. Freudenmann, Dipl.-Chem. S. Wolf, Dr. M. Wolff, Prof. Dr. C. Feldmann
Institut für Anorganische Chemie
Karlsruher Institut für Technologie (KIT)
Engesserstraße 15, 76131 Karlsruhe (Deutschland)
E-Mail: claus.feldmann@kit.edu

hergestellt wurden. Gegenstand sollen also nicht ionische Flüssigkeiten um ihrer selbst willen, sondern als „Mittel“ zur Synthese neuartiger anorganischer Verbindungen sein, deren Existenz und Struktur typischerweise durch Einkristallstrukturanalyse abgesichert wird.

Die ungewöhnlichen Eigenschaften, die ionischen Flüssigkeiten zugeschrieben werden und die in dieser Konstellation bei konventionellen Lösungsmitteln nicht zu finden sind, können ohne Frage für die Synthese neuer anorganischer Verbindungen hochinteressant sein. Hierzu zählen ein breiter flüssiger Existenzbereich (z.T. -50 bis $+400^{\circ}\text{C}$), geringer Dampfdruck, schwach koordinierende Eigenschaften, hohe Temperaturstabilität (z.T. bis 400°C) und ein weites elektrochemisches Fenster (z.T. -4 V bis $+4$ V).^[2,5] Ausgewählte ionische Flüssigkeiten könnten somit ein Arbeiten mit elementarem Fluor ($E_0 = +3.1$ V) wie mit elementarem Cäsium ($E_0 = -2.9$ V) ermöglichen, ohne dass eine Zersetzung des Lösungsmittels stattfindet! Da viele ionische Flüssigkeiten keine protischen funktionellen Gruppen (-OH, -NH₂, -COOH usw.) enthalten, können diese ebenso polare, aprotische und schwach koordinierende Eigenschaften in sich vereinen.^[2,5] Schließlich gelingt durch die enorme Zahl an ionischen Flüssigkeiten, die alleine schon durch Permutation von Kationen/Anionen realisierbar ist, ein Eigenschaftsdesign, das so mit konventionellen Lösungsmitteln ebenfalls kaum gelingt. Neben der Modifizierung typischer Lösungsmitteleigenschaften (z.B. thermisch-chemische Stabilität, Polarität, Viskosität, Mischbarkeit mit anderen Lösungsmitteln, Löslichkeit von Feststoffen)^[2,5] können selbst flüssige Dreiphasensysteme gebildet werden.^[6] Auch kann das Einbringen von ausgewählten funktionellen Gruppen oder Metallatomen in die IF-Konstituenten spezifische physikalisch-

chemische Eigenschaften wie Chiralität,^[7] katalytische Aktivität,^[2,8] Magnetismus^[9] oder Lumineszenz^[10] mit sich bringen. Derartige aufgabenspezifische ionische Flüssigkeiten („task-specific IL“)^[11] bieten vielfältige Perspektiven, sollen aber dem Thema dieses Aufsatzes folgend als Reinsubstanz hier nicht behandelt werden.

Basierend auf ihren ungewöhnlichen Eigenschaften haben ionische Flüssigkeiten in den letzten Jahren bereits erhebliche Bedeutung in der organischen Synthese,^[12] der Katalyse,^[13] als inerter Elektrolyt^[14] sowie zur Synthese von Nanomaterialien^[15] erlangt. Zu diesen Themengebieten liegen aktuelle Übersichten vor, welche das Potenzial für die chemische Grundlagenforschung und technische Anwendung aufzeigen. Was aber können konkret Rolle und Vorteil ionischer Flüssigkeiten in der anorganischen Synthesechemie sein? Einerseits ist hier eine gewisse Ernüchterung eingetreten, da die thermisch-chemische Stabilität vieler ionischer Flüssigkeiten in konkreten Synthesen oft doch nicht so hoch ist wie erhofft. Andererseits ist aber die Herstellung einiger sehr bemerkenswerter Verbindungen unter Verwendung ionischer Flüssigkeiten gelungen. Dieser Kurzaufsatz soll sich daher auf das Potenzial ionischer Flüssigkeiten zur Synthese neuartiger anorganischer Verbindungen konzentrieren und eine erste Bewertung vornehmen.

2. Randbedingungen zur Verwendung ionischer Flüssigkeiten in der anorganischen Synthesechemie

Nimmt man die besonderen Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten als gegeben an (vgl. Abschnitt 1), ist deren Potenzial für die anorganische Synthesechemie offensichtlich.



Dominic Freudenmann erhielt 2009 sein Diplom in Chemie an der Universität Karlsruhe (TH) und fertigt aktuell seine Doktorarbeit zur Synthese neuartiger Chalkogenverbindungen in ionischen Flüssigkeiten in der Arbeitsgruppe um Claus Feldmann an.



Michael Wolff erhielt 2008 sein Diplom in Chemie an der Universität Karlsruhe (TH) und promovierte im Juli 2011 am Karlsruher Institut für Technologie (KIT) mit einer Arbeit über die Chemie der Halogene in ionischen Flüssigkeiten.



Silke Wolf studierte Chemie an der Universität Karlsruhe (TH) (Diplom 2008) und beschäftigt sich im Rahmen ihrer Dissertation mit nanoskaligen transparenten leitfähigen Oxiden und der Chemie von Metallen und Clustern in ionischen Flüssigkeiten.



Claus Feldmann studierte Chemie (Universität Bonn, Diplom 1991) und promovierte 1994 bei Martin Jansen in der Festkörperchemie. Nach einem Postdoktorat bei Hans-Georg von Schnerring (Max-Planck-Institut für Festkörperforschung, Stuttgart) wechselte er 1996 in die Industrie (Philips Research Laboratories) und war hier im Bereich der Leuchtstoffforschung tätig. Parallel habilitierte er an der RWTH Aachen über Nanomaterialien. 2003 folgte ein Ruf an die Universität Karlsruhe bzw. dem heutigen Karlsruher Institut für Technologie (KIT). Zu seinen Forschungsinteressen gehören Festkörperchemie und Nanomaterialien.

Die praktische Erfahrung zeigt aber schnell, dass eine sorgfältige Auswahl der für die konkrete Fragestellung geeigneten ionischen Flüssigkeit von zentraler Bedeutung ist. So muss eine geeignete ionische Flüssigkeit einerseits gegenüber den Ausgangsverbindungen chemisch inert sein, andererseits aber eine ausreichende Löslichkeit gewährleisten. Da neuartige anorganische Verbindungen in den allermeisten Fällen durch Einkristallstrukturanalyse charakterisiert werden, ist zudem die Züchtung geeigneter Einkristalle in ionischen Flüssigkeiten erforderlich. Dies bedingt typischerweise eine Reaktionsführung über längere Zeiträume (d. h. einige Stunden bis Tage) bei erhöhten Temperaturen (RT–400°C). Nur bei gleichzeitiger Erfüllung der verschiedenen Randbedingungen kann aber die Synthese neuer anorganischer Verbindungen in ionischen Flüssigkeiten erfolgreich sein. Detaillierte experimentelle und theoretische Studien zu Stabilität und Reaktivität finden sich bislang jedoch nur in wenigen Fällen, so zum Beispiel für die Systeme $[\text{EMIm}][\text{NTf}_2]\text{-AlCl}_3$ und $[\text{C}_4\text{MPyr}][\text{NTf}_2]\text{-AlCl}_3$ (EMIm: 1-Ethyl-3-methylimidazolium; C₄MPyr: N-Butyl-N-methylpyrrolidinium; NTf₂: Bis(trifluoridomethansulfonyl)imid).^[16] Da insbesondere entsprechende Erfahrungswerte selten in Publikationen niedergelegt werden, erscheint eine – wenn auch qualitative – Einschätzung an dieser Stelle hilfreich, um einen breiten Einsatz ionischer Flüssigkeiten in der anorganischen Synthese zu initiieren.

Die thermische Stabilität ionischer Flüssigkeiten ist für die anorganische Synthesechemie im Prinzip ideal. Tatsächlich sind aber bei weitem nicht alle ionischen Flüssigkeiten bei Temperaturen >200°C und/oder über längere Zeiträume stabil. Die thermische/chemische Stabilität kann zudem massiv einbrechen, wenn zum Teil nur geringe Mengen an Wasser oder Rückstände aus der Herstellung der ionischen Flüssigkeit als Verunreinigung enthalten sind. Auch die konkret eingesetzten Ausgangsverbindungen können die thermisch-chemische Stabilität erheblich herabsetzen (Abbildung 2). Dabei darf die Löslichkeit von Ausgangsverbindungen in ionischen Flüssigkeiten nicht überschätzt werden. Zwar handelt es sich um Salzschmelzen, die geringe Ladungsdichte und das geringe Koordinationsvermögen der IF-Konstituenten schränken deren Polarität aber meist stark ein. So liegen einfache Salze (z. B. Metallhalogenide) in Lösung häufig nicht als freie Ionen, sondern in Form von Ionenpaaren vor.^[2,6] Gelingt schließlich die Kristallisation einer neuartigen Verbindung, stellt deren Abtrennung aus den häufig hoch-

viskosen ionischen Flüssigkeiten eine weitere Herausforderung dar. Die Abtrennung ist insbesondere dann schwierig, wenn Konstituenten der ionischen Flüssigkeit in die erhaltene Verbindung eingebaut wurden, da die Löslichkeiten von ionischer Flüssigkeit und Verbindung dann meist sehr ähnlich sind.

Betrachtet man die verschiedenen IF-Konstituenten (Abbildung 1), so sind perfluorierte Anionen wie $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{SiF}_6]^{2-}$ häufig thermisch/chemisch wenig stabil, da in Gegenwart gelöster Metallkationen durch Lewis-Säure-Base-Reaktionen freies BF_3 , PF_5 bzw. SiF_4 entstehen kann, das dann die Zersetzung des IF-Kations nach sich zieht. IF-Kationen mit aromatischem Grundkörper (z. B. Imidazolium, Pyridinium, Pyrimidinium) zeigen häufig eine gewisse C-H-Acidität in α - oder β -Position zum Heteroatom, was die thermisch-chemische Stabilität ebenfalls einschränkt. Eine ähnliche C-H-Acidität ist auch bei Methylammonium-Gruppen zu beobachten. Thermisch/chemisch stabiler sind IF-Kationen mit langen Alkylsubstituenten, wobei die Polarität der ionischen Flüssigkeit und die Löslichkeit polarer Ausgangsverbindungen dann naturgemäß deutlich abnehmen.

In Summe stellen sich IF-Kombinationen aus quartären Ammoniumkationen, die Ethyl-, Propyl- oder Butylgruppen enthalten, und Anionen wie $[\text{CF}_3\text{SO}_3]^-$, $[\text{N}(\text{SO}_2\text{CF}_3)_2]^-$ oder $[\text{N}(\text{PO}_2\text{C}_2\text{F}_5)_2]^-$ als thermisch/chemisch besonders stabil heraus (vgl. Abschnitte 3 bis 5).^[17] Perfluorierte Anionen sind im Hinblick auf nichtkoordinierende Eigenschaften bevorzugt (vgl. Abschnitte 3 und 6).^[18] Fast schon klassische Lewis-azide ionische Flüssigkeiten mit $[\text{AlCl}_4]^-$, $[\text{Al}_2\text{Cl}_7]^-$ oder ähnlichen Anionen zeigen eine hervorragende Löslichkeit für elementare Metalle (z. B. Ga, In, Sn, Bi) und Chalkogene (vgl. Abschnitte 4 und 5). Tatsächlich kommt somit bei den nachfolgend vorgestellten Reaktionen und Verbindungen bislang nur eine überschaubare Zahl an ionischen Flüssigkeiten zum Einsatz.

3. Schwach koordinierende Anionen

Die schwach koordinierenden Eigenschaften führen dazu, dass im Gegensatz zu konventionellen polaren (und daher meist koordinierenden) Lösungsmitteln und klassischen Salzschmelzen die Konstituenten der ionischen Flüssigkeit häufig nicht in die hierin synthetisierten Verbindungen eingebaut werden. Diese „koordinative Inertheit“ ist naturgemäß ein interessanter Aspekt für die anorganische Synthesechemie. Falls ein Einbau von IF-Konstituenten dennoch erfolgt, bedingt der hohe Raumbedarf der Kationen/Anionen zumindest einen stark strukturdirezierenden Effekt, was häufig mit neuartigen strukturellen Baueinheiten einhergeht. Wesentlich interessanter ist jedoch die Tatsache, dass die koordinative Inertheit der ionischen Flüssigkeit schwache Wechselwirkungen zwischen Bindungspartnern zulässt, die in Gegenwart stärkerer Liganden thermodynamisch normalerweise nicht zu erwarten wäre. Hier liegt die besondere Stärke perfluorierter Anionen, beginnend mit $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{PF}_6]^-$ oder $[\text{SiF}_6]^{2-}$ als einfachsten und Spezies des Typs $[\text{Al}(\text{OR}^F)_4]^-$ (R^F : Fluoralkyl) als besonders schwach koordinierenden Vertretern. Die sich daraus ableitende Chemie mit schwach koor-

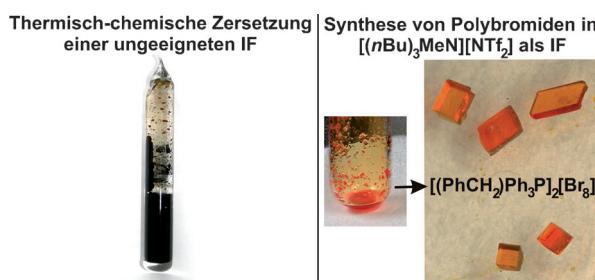


Abbildung 2. Nicht erfolgreiche (links) und erfolgreiche Synthese (rechts) neuer anorganischer Verbindungen in ionischen Flüssigkeiten (Durchführung in beiden Fällen in unter Argon abgeschmolzenen Glasampullen) (vgl. Abschnitt 5).

dinierenden Anionen („weakly coordinating anions“, WCAs) hat sich bereits zu einem eigenen Forschungsgebiet parallel zu dem der ionischen Flüssigkeiten entwickelt. Da aktuelle Übersichten vorliegen,^[18] kann sich dieser Kurzaufsatz auf einige neuere Arbeiten und Verbindungen beschränken.

Aktuell sehr interessant sind Untersuchungen zur Stabilisierung niedervalenter Metallkationen in ionischen Flüssigkeiten oder in Gegenwart von WCAs. So belegt die Synthese von $[C_3MPyr]_2[Yb^{+II}(NTf_2)_4]$ (C_3MPyr : *N*-Propyl-*N*-methylpyrrolidinium) aus YbI_2 in $[C_3MPyr][NTf_2]$ eine ungewöhnlich hohe Stabilität zweiwertiger Seltenerdmetallionen (Abbildung 3).^[19] $[C_3MPyr]_2[Yb(NTf_2)_4]$ stellt nicht nur

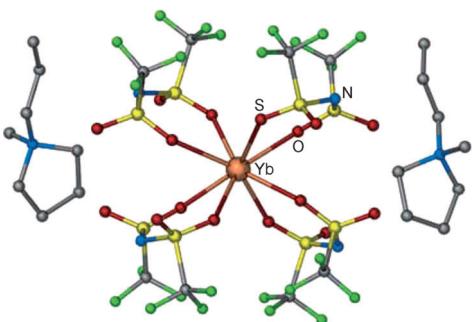


Abbildung 3. Kristallstruktur von $[C_3MPyr]_2[Yb^{+II}(NTf_2)_4]$. Wiedergabe nach Lit. [19].

die erste Komplexverbindung eines Übergangsmetalls mit dem WCA $[NTf_2]^-$ dar, sondern belegt zudem, dass, bedingt durch sterische und elektrostatische Effekte, eine η^2 -Koordination des $[NTf_2]^-$ über Sauerstoff gegenüber der typischerweise bevorzugten Koordination über das nukleophilere Stickstoff-Zentrum favorisiert sein kann. Die Stabilität zweiwertiger Seltenerdmetallkationen in ionischen Flüssigkeiten belegen auch Lützenkirchen et al.^[20] Neben der Charakterisierung der durch Eu^{2+} bedingten Lumineszenz konnten sie zeigen, dass in $[BMIm][PF_6]$ (BMIm: 1-Butyl-3-methylimidazolium) als ionischer Flüssigkeit weder Lichteinstrahlung noch Zusatz von O_2 , $Ce(SO_4)_2$ oder $K_2Cr_2O_7$ zu einer Oxidation von Eu^{+II} zu Eu^{+III} führt.

Untersuchungen zu Verbindungen der Zusammensetzung $A_nM_mB_{n+m}$ (A: Kation der IF; M: Metall; B: Anion der IF) bestätigen das ungewöhnliche koordinative Verhalten von Seltenerdmetallkationen in ionischen Flüssigkeiten. Mit $[PMIm][Eu^{+III}(NTf_2)_4]$ (PMIm: 1-Propyl-3-methylimidazolium), $[BMIm][Eu^{+III}(NTf_2)_4]$ und $[C_4MPyr]_2[Eu^{+III}(NTf_2)_5]$ wurden erstmals Seltenerdmetall-basierte ionische Flüssigkeiten ohne Stabilisierung durch neutrale Koliganden vorgestellt und anhand von Einkristallstrukturanalysen abgesichert.^[10] Wie erwartet zeigen alle genannten Seltenerdmetall-Verbindungen intensive Lumineszenz. Analog zu den zweiwertigen Seltenerdmetallen konnten Mudring et al. das koordinative Verhalten des $[NTf_2]^-$ -Anions gegenüber Erdalkalimetallkationen aufzeigen.^[21] Für $[C_3MPyr]_2[M(NTf_2)_4]$ (M: Ca, Sr) liegen jeweils isolierte quadratisch-antiprismatische $[M(NTf_2)_4]^{2-}$ -Einheiten mit zweizähnigen $(NTf_2)_2^-$ -Liganden vor. Dagegen findet man bei $[C_3MPyr][Ba(NTf_2)_3]$ eine Koordination von Ba^{2+} mit sechs Sauerstoffatomen unter

Beteiligung von drei η^2 -koordinierenden $(NTf_2)_2^-$ -Liganden. Aus drei weiteren Sauerstoff-Atomen mit η^1 -Koordination resultiert schließlich eine unendliche Kettenstruktur $^1_\infty[Ba(NTf_2)_3]^-$. Einem ähnlichen Ansatz folgend haben Binnemans et al. das koordinative Verhalten Nitril-funktionalisierter ionischer Flüssigkeiten untersucht und die Verbindungen $[Co(M_{CN}MPyr)_2][NTf_2]_4$ ($M_{CN}MPyr$: *N*-Methylnitril-*N*-methylpyrrolidinium) und $[Co(C_{2CN}MPyr)_6][NTf_2]_8$ ($C_{2CN}MPyr$: *N*-Ethylnitril-*N*-methylpyrrolidinium) erhalten.^[22] Bei Verlängerung der Nitril-funktionalisierten Alkylkette wurde hier ein Wechsel von einer gemischten Nitril-/ $(NTf_2)_2^-$ -Koordination zu einer reinen Nitril-Koordination beobachtet.

Einen neuartigen achtkernigen Europium-Sauerstoff-Komplex stellen Mudring et al. mit der Synthese von $[C_4MPyr][Eu^{+III}_8(\mu_4-O)(\mu_3-OH)_{12}(\mu_2-OTf)_{14}(\mu_1-OTf)_2]^-$ ($HOTf$)_{1.5} vor.^[23] Die Verbindung wurde durch Umsetzung von Europiumtriflat in $[C_4MPyr][OTf]$ (OTf : Triflat) als ionischer Flüssigkeit bei 100 °C erhalten. Der mehrkernige Europiumkomplex hat die Form eines zweifach überdachten Oktaeders, in welchem die Eu-Eu-Abstände (393 pm) den für eine Eu-Eu-Bindung zu erwartenden Wert (< 250 pm) jedoch deutlich übersteigen, sodass keine Metall-Metall-Bindung vorliegt. Jede der zwölf Dreiecksflächen des $[Eu_8(\mu_4-O)(\mu_3-OH)_{12}]^-$ -Komplexes ist von einem μ_3 -verbündenden Hydroxidion überdacht, während ein μ_4 -gebundenes Sauerstoffatom im Zentrum des Europiumkomplexes lokalisiert ist. Zusätzlich ist der mehrkernige Metallkomplex von insgesamt 16 Triflatanionen umgeben, von denen 14 als Dihaptoliganden über zwei Sauerstoffatome über Kanten des Eu-Polyeders koordinieren. Die beiden übrigen Triflatanionen koordinieren als Monohaptoliganden.

Neben niedervalenten Seltenerdmetallen gelangen Krossing et al. kürzlich die Herstellung niedervalenter Galliumverbindungen (Abbildung 4).^[24] Konkret konnten mit $[(Ga^{+I}-(C_6H_5Me)_2)[Al(OC(CF_3)_3)_4]$, $[Ga^{+I}(C_6H_5F)_{2.5}][Al(OC(CF_3)_3)_4]$ und $[Ga^{+I}(PPh_3)_3][Al(OC(CF_3)_3)_4] \cdot 1.5 C_6H_5F$ drei Vertreter mit einwertigem Gallium durch Umsetzung von elementarem Gallium mit $Ag[Al(OC(CF_3)_3)_4]$ in aromatischen Lösungsmitteln erhalten werden. Auch wenn die Synthese somit nicht in ionischen Flüssigkeiten erfolgt ist, macht das aufgrund seiner Trifluormethylgruppen besonders schwach koordinierende Anion $[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$ die koordinative Inertheit der WCAs nochmals besonders deutlich und ist hier ursächlich für die Stabilisierung des einwertigen Metallzentrums. Auch Verbindungen mit einwertigem Indi-

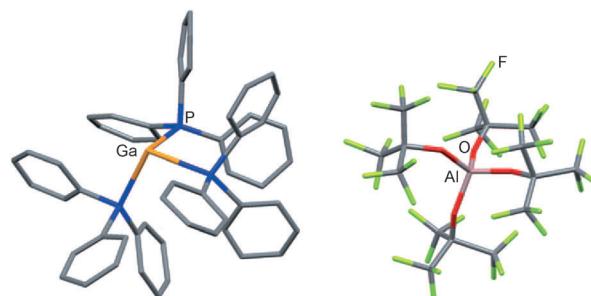


Abbildung 4. $[Ga(PPh_3)_3][Al(OC(CF_3)_3)_4] \cdot 1.5 C_6H_5F$ mit einwertigem Gallium und $[Al(OC(CF_3)_3)_4]^-$ als WCA. Wiedergabe nach Lit. [24].

um sind in ionischen Flüssigkeiten herstellbar, wie das Beispiel InGa_2Cl_7 zeigt.^[25]

4. Reduzierende Bedingungen: Metall-Metall-Bindungen und Cluster

Das Zusammenspiel von thermischer Stabilität und Polarität ionischer Flüssigkeiten, schwach koordinierenden Eigenschaften der IF-Konstituenten und auffallend guter Löslichkeit elementarer Metalle in Gegenwart von Metallhalogeniden eröffnen eine geradezu ideale Zugangsmöglichkeit zu Verbindungen mit Metall-Metall-Bindungen und Clustern. Zum Einsatz kommen hier zumeist ionische Flüssigkeiten mit quartären Ammonium- bzw. Imidazolium- oder Pyrrolidiniumkationen sowie Bis(trifluoridomethansulfonyl)imid- und Tetrachloridoaluminat-Anionen. Als Reduktionsmittel können inzwischen selbst Alkalimetalle wie Kalium mithilfe von Kronenether-Komplexierung in ionischen Flüssigkeiten gelöst und als Reaktand eingesetzt werden. So gelingt durch Reaktion von Kalium mit WCl_6 in Gegenwart von [18]Krone-6 in $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ (Bu_3MeN : Tributylmethylammonium) als ionischer Flüssigkeit die Synthese der Verbindung $[\text{Bu}_3\text{MeN}]_2[(\text{W}^{+V}\text{OCl}_4)_2\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2]$.^[26] Überraschend führt das hochreaktive Kalium dabei nicht zur Zersetzung der ionischen Flüssigkeit, sondern zur Zersetzung des Kronenethers. Das dabei gebildete 1,4-Dioxan fungiert als die Wolframato-me verbrückendes Donormolekül.

Nachfolgend gehen wir zunächst auf in ionischen Flüssigkeiten synthetisierte Verbindungen mit Metallen ein, für die Metall-Metall-Bindungen und Cluster bereits gut beschrieben sind, um dann zu einigen „Überraschungen“ überzugehen. So sind beispielsweise Element-Element-Bindungen charakteristisch für die Chemie des Bors und seiner Verbindungen.^[27] Vinas et al. zeigen mit Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{C}_{2n}\text{MIm}][\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ ($n: 1-9$), dass auch Bor-Clusteranionen als IF-Konstituenten fungieren können.^[28] Die Synthese erfolgt durch Umsetzung von $[\text{C}_n\text{MIm}]\text{Cl}$ mit $\text{Cs}[\text{Co}(\text{C}_2\text{B}_9\text{H}_{11})_2]$ in konventionellen organischen Lösungsmitteln. Das Anion besteht dabei aus einem Cobaltion, das von zwei ($\text{B}_9\text{C}_2\text{H}_{11}$)-Baeinheiten sandwichförmig koordiniert wird. Ein ähnliches Vorgehen nutzen Hughbanks et al. mit einer IF-basierten Extraktion und anschließender Kristallisation sechskerniger Zirconiumhalogenid-Cluster.^[29] Die in klassischen Hochtemperaturfestkörperreaktionen hergestellten Verbindungen $\text{KZr}_6\text{CCl}_{15}$, $\text{Li}_2\text{Zr}_6\text{MnCl}_{15}$ und $\text{Rb}_5\text{Zr}_6\text{BCl}_{18}$ werden zunächst in $[\text{EMIm}][\text{AlCl}_4]$ bei 100–120°C gelöst und durch Abkühlen auf Raumtemperatur kristallisiert. Auf diese Weise konnten die Verbindungen $[\text{EMIm}]_4[\text{Zr}_6\text{CCl}_{18}]$, $[\text{EMIm}]_5[\text{Zr}_6\text{MnCl}_{18}]$ und $[\text{EMIm}]_4[\text{Zr}_6\text{BCl}_{18}]$ synthetisiert werden. Auch wenn bereits bekannte Cluster erhalten wurden, belegt die Synthese eindrucksvoll die Stabilität und die guten Lösungseigenschaften ionischer Flüssigkeiten; zumal Synthesewege zu Zirkoniumclustern bislang mit wenigen Ausnahmen auf hohe Temperaturen ($> 500^\circ\text{C}$) beschränkt waren.^[30] In einer frühen Synthesesequenz konnten Hughbanks et al. bereits 1994 über lösliche sechskernige Zirconiumcluster im IF-System $[\text{EMIm}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$ und über den vollständigen Halogenaus-

tausch von Brom gegen Chlor ohne Zerstörung des Metall-clusters berichten.^[31] Eine unerwartete Temperaturführung stellen auch Ruck et al. für die erste Synthese eines Bismut-clusters in ionischen Flüssigkeiten vor.^[32] Hier wird BiCl_3 mit elementarem Bi in $[\text{BMIm}][\text{AlCl}_4]$ unter Bildung von $\text{Bi}_5^-[\text{AlCl}_4]_3$ mit dem bereits bekannten $[\text{Bi}_5]^{3+}$ -Kation umgesetzt.^[33] Die Bildung des Polykations durch Synproportionierung von Bi^0 und Bi^{+III} bei Raumtemperatur in der ionischen Flüssigkeit ist wiederum bemerkenswert.

Einen neuartigen Metalcluster beschreiben Saito et al. mit der Synthese eines Re-Dreirings in $[\text{EMIm}]_3[\text{Re}_3(\mu_3\text{-S})-(\mu\text{-S})_3\text{Br}_9]\text{Br}$.^[34] Die Verbindung wurde durch Umsetzung von $\text{Re}_3\text{S}_7\text{Cl}_7$ in $[\text{EMIm}][\text{AlBr}_4]$ erhalten. Bemerkenswert an dieser Reaktion ist, dass die ursprünglichen Re-Re-Doppelbindungen aufgebrochen werden. Wiederum erfolgt ein vollständiger Halogenaustausch von Chlor gegen Brom, wobei drei zusätzliche Bromatome an den Re-Dreiring koordiniert werden. Schließlich erfolgt überraschend eine Umwandlung von $\mu(\text{S}_2)$ -Liganden zu $\mu(\text{S})$ -Liganden. Sowohl die Zahl der verbleibenden Elektronen (6) im Re-Dreiring wie auch die beobachteten Bindungslängen sprechen mit nun 274 pm für einen Dreiring mit Re-Re-Einfachbindung (vgl. $\text{Re}=\text{Re}$: 245 pm). Eine verwandte Baugruppe liegt auch in $\text{Sn}^{+II}[\text{Sn}^{+II}\text{Cl}]_2[\text{W}_3\text{Cl}_{13}]$ vor, dessen $[\text{W}_3\text{Cl}_{13}]^{3-}$ -Cluster W-W-Bindungsabstände von 272 pm aufweist.^[35] Jedes Wolfram-atom des Clusters ist zudem mit drei terminalen Chloridionen sowie je zwei $\mu^2\text{-Cl}^-$ und einem $\mu^3\text{-Cl}^-$ koordiniert. Die Verbindung wurde durch Reduktion von WCl_6 mit elementarem Zinn in $[\text{BMIm}]\text{Cl}-\text{AlCl}_3$ als ionischer Flüssigkeit hergestellt. Ein Cr-Dreieckcluster mit Cr-Cr-Abständen von 294 pm liegt schließlich in $[\text{CrCl}_3]_3@[\text{BMIm}][\text{OMe}]$ vor, das durch Reaktion von CrCl_3 mit CrCl_2 und Methanol in $[\text{BMIm}]\text{Cl}$ hergestellt wurde.^[36]

Ein im Hinblick auf die Realisierung von Metall-Metall-Bindungen und Clustern in ionischen Flüssigkeiten spektakuläres Ergebnis haben Grin et al. durch Umsetzung von Zintl-Phasen des Germaniums unter milden Reaktionsbedingungen in $[\text{DoMe}_3\text{N}][\text{AlCl}_4]$ (DoMe_3N : Dodecyltrimethylammonium) als ionischer Flüssigkeit erhalten. Hier führt die an sich unerwünschte schwache Azidität der $\beta\text{-H}$ -Atome des IF-Kations durch Hofmann-Abbau bei 300°C zu einer kontrollierten Oxidation des als Ausgangssubstanz verwendeten $\text{Na}_{12}\text{Ge}_{17}$. Neben geringen Mengen an $\alpha\text{-Ge}$ wurde auf diesem Weg mit $\square_{24}\text{Ge}_{136}$ als kristalliner Hauptphase der erste gastfreie Germaniumclathratkäfig und zudem eine neue Modifikation des Germaniums vorgestellt, welche aus Ge_{28-} und Ge_{20-} -Käfigen aufgebaut ist (Abbildung 5).^[37]

Eine analoge, von K_4Ge_9 ausgehende Synthese führt im ersten Schritt zu einem amorphen Produkt, das nach thermischer Nachbehandlung bei 370°C als $\text{K}_{8.4}\text{Ge}_{136}$ identifiziert werden kann.^[38] Das hierin vorliegende dreidimensionale Ge-Netzwerk besteht wiederum aus tetraedrisch koordinierten Ge-Atomen, welche Ge_{20-} und Ge_{28-} -Käfige bilden, die über gemeinsame Sechseckflächen verknüpft sind (Abbildung 6). Im Unterschied zum nicht aufgefüllten $\square_{24}\text{Ge}_{136}$ sind die Zentren der Käfige hier partiell mit Kalium gefüllt. Die beobachteten Ge-Ge-Abstände liegen mit 244–249 pm sogar unter denjenigen vollständig aufgefüllter Verbindungen wie $\text{Cs}_8\text{Na}_{16}\text{Ge}_{136}$.^[39] Im Vergleich zur Elementarzelle von

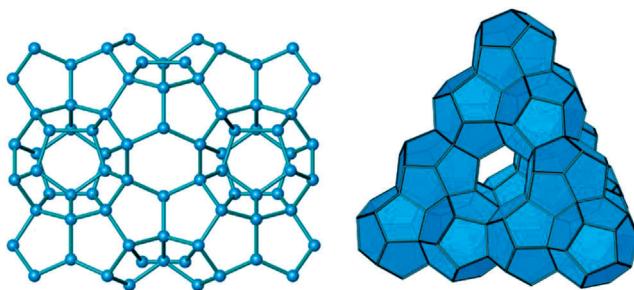


Abbildung 5. Nicht aufgefülltes Germaniumclathrat $\square_{24}\text{Ge}_{136}$ bestehend aus Ge_{20} - und Ge_{28} -Käfigen, die zusammen ein Übertetraeder bilden. Wiedergabe nach Lit. [37].

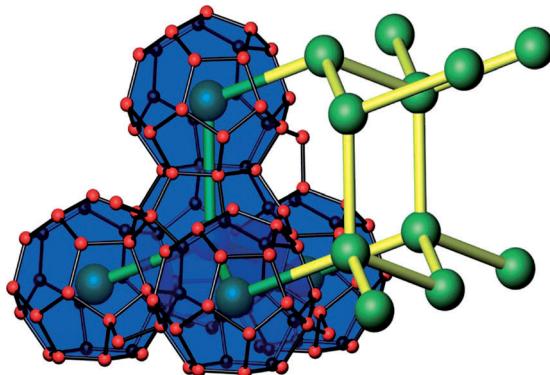


Abbildung 6. $\text{K}_{8.6}\text{Ge}_{136}$, mit Ge_{20} - und Ge_{28} -Käfigen, die über gemeinsame Sechseckflächen verknüpft sind (Ge: rot; K: grün). Wiedergabe nach Lit. [38].

$\square_{24}\text{Ge}_{136}$ ($a = 1521.2 \text{ pm}$) ist diejenige von $\text{K}_{8.4}\text{Ge}_{136}$ ($a = 1530.2 \text{ pm}$) trotz zusätzlicher ionischer Bindungswechselwirkung jedoch leicht vergrößert.

Erwartungsgemäß sind sowohl $\square_{24}\text{Ge}_{136}$ als auch $\text{K}_{8.4}\text{Ge}_{136}$ metastabil und wandeln sich bei 420 bzw. 471 °C in die thermodynamisch stabile Elementmodifikation α -Ge um. Erwähnenswert ist weiterhin, dass halbleitendes $\square_{24}\text{Ge}_{136}$ eine Bandlücke (etwa 1.4 eV) im sichtbaren Spektralbereich aufweist, was für zukünftige optoelektrische Anwendungen von Bedeutung sein kann.

5. Oxidierende Bedingungen: Chalkogen- und Halogen-reiche Verbindungen

Neben der hohen Stabilität gegenüber starken Reduktionsmitteln (vgl. Abschnitt 4.) können ausgewählte ionische Flüssigkeiten auch gegenüber stark oxidierenden Reaktionsbedingungen sehr stabil sein. Wiederum werden insbesondere ionische Flüssigkeiten mit quartären Ammonium-, Imidazolium- oder Pyrrolidiniumkationen sowie X^- , $[\text{AlX}_4]^-$ (X : Halogen) oder $[\text{NTf}_2]^-$ als Anion verwendet (vgl. Abschnitt 2). Generell hat sich die Löslichkeit der Chalkogene S, Se und Te in ionischen Flüssigkeiten als überraschend gut herausgestellt.^[40] Dieser Befund eröffnet in Verbindung mit der thermischen Stabilität und der Oxidationsstabilität unabsehbare Möglichkeiten für ionische Flüssigkeiten als Lö-

sungsmittel in der Chalkogenchemie. Schwach koordinierende Anionen als Bestandteil ionischer Flüssigkeiten schlagen schließlich eine Brücke zwischen Reaktionen in der Gasphase und Synthesen in kondensierter Materie.

Ein erster Meilenstein ist die Synthese neuer Metallkomplexe mit elementarem Schwefel als Neutralligand. Bemerkenswerterweise sind bislang nur wenige Verbindungen beschrieben worden, in denen Schwefelringe als Neutralliganden fungieren.^[41] Typischerweise sind derartige Koordinationsverbindungen wegen der energetisch bevorzugten Bildung von Metall(poly)sulfiden in kondensierter Phase nicht existent. Andererseits legen quantenmechanische Rechnungen eine Existenzfähigkeit von Schwefel als Neutralligand in kondensierter Phase durchaus nahe.^[42] Diesen Überlegungen folgend konnten Krossing et al. unter Ausnutzung der milden Reaktionsbedingungen und der Anwesenheit von WCAs (vgl. Abschnitt 3.) verschiedene Metall-Schwefel-Komplexe, insbesondere mit Kupfer und Silber als Metallzentren, erhalten. Als Synthesesequenz wurde eine sonographische Beschallung von Reaktionsgemischen aus $\text{Ag}[\text{Al}(\text{OR}^F)_4]$ (R^F : z.B. $\text{C}(\text{CF}_3)_3$) und CuI bzw. von $[\text{Cu}(1,2-\text{F}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2][\text{Al}(\text{OR}^F)_4]$ in CS_2 und CH_2Cl_2 mit einem Überschuss an Schwefel gewählt.^[43] Die resultierenden Verbindungen $[(\eta^1\text{-S}_8)\text{Cu}(1,5,9\text{-}\eta^3\text{-S}_{12})][\text{Al}(\text{OR}^F)_4]$ und $[(\text{CH}_2\text{Cl}_2)\text{-Cu}(1,5,9\text{-}\eta^3\text{-S}_{12})][\text{Al}(\text{OR}^F)_4]$ stellen die ersten Beispiele für Metallkomplexe mit einem neutralen S_{12} -Ring als Ligand dar. Weiterhin gelang mit $[(\eta^1\text{-S}_8)\text{Cu}(1,5,9\text{-}\eta^3\text{-S}_{12})][\text{Al}(\text{OR}^F)_4]$ die Synthese der ersten Verbindung, in der zwei Modifikationen desselben Elements, nämlich S_{12} und S_8 , an ein Metallatom gebunden vorliegen (Abbildung 7). Ursächlich für diese ungewöhnliche Koordination sind wiederum die besonders schwach koordinierenden, perfluorierten $[\text{Al}(\text{OR}^F)_4]^-$ -Anionen (vgl. Abschnitt 3.).

Eine weitere Reaktion unter Einsatz von elementarem Schwefel sowie elementarem Antimon in einem Gemisch aus $[\text{EMIm}]^+\text{Br}^-$ und AlCl_3 führt zur Kristallisation von $[\text{Sb}_7\text{S}_8\text{Br}_2][\text{AlCl}_4]_3$.^[44] Mit dieser Verbindung stellen Kanatzidis et al. ein über eine Ecke verknüpftes $[\text{Sb}_7\text{S}_8\text{Br}_2]^{3+}$ -Doppelheterocubankation vor. Die Verbindung ist zudem das erste in einer ionischen Flüssigkeit hergestellte Heterocuban und erweitert damit die bekannten Synthesestrategien zu

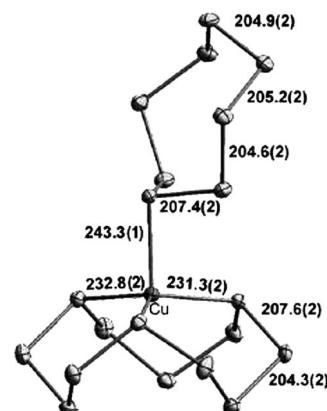


Abbildung 7. $[\text{Cu}(\text{S}_{12})(\text{S}_8)]^+$ -Kation mit einem S_{12} - und einem S_8 -Ring, die an Cu^{+1} koordinieren (Abstände in pm). Wiedergabe nach Lit. [43].

Chalkogenidclustern und Heterocubanen.^[45] Ein Heterocuban wird auch durch Reaktion von Bi, BiCl₃, GaCl₃ und elementarem Schwefel in [BMIm]Cl erhalten. Die auf diesem Wege erhaltene Verbindung [Bi₃GaS₅]₂[Ga₃Cl₁₀]₂[GaCl₄]₂S₈ enthält sowohl ein neuartiges [Bi₃GaS₅]²⁺-Heterocuban-Dikation als auch ein neuartiges, sternförmiges [Ga₃Cl₁₀]⁻-Anion. Letzteres besteht aus drei (GaCl₄)-Tetraedern, die eine gemeinsame Ecke aufweisen. Neben diesen beiden Kristallbausteinen liegen monomere [GaCl₄]⁻-Anionen und nicht geladene, kronenförmige S₈-Moleküle in der schichtartig aufgebauten Verbindung vor (Abbildung 8).^[46]

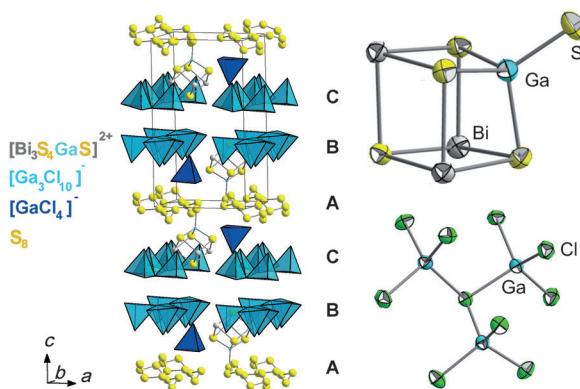


Abbildung 8. [Bi₃GaS₅]₂[Ga₃Cl₁₀]₂[GaCl₄]₂S₈ mit [Bi₃GaS₅]²⁺-Heterocuban-Dikationen, sternförmigen [Ga₃Cl₁₀]⁻- und monomeren [GaCl₄]⁻-Anionen sowie kronenförmigen S₈-Molekülen. Wiedergabe nach Lit. [46].

Auch die schweren Chalkogene können in ionischen Flüssigkeiten gelöst und zur Reaktion gebracht werden. So gelingt die Herstellung von Tellurkationen wie [Te₄]²⁺ oder [Te₆]²⁺ in ionischen Flüssigkeiten selbst bei Raumtemperatur, was im Vergleich zu bereits bekannten Gasphasentransportreaktionen bei 250–350 °C eine sehr interessante Erweiterung des Syntheserepertoires darstellt.^[47] Durch Reaktion der Elemente Tellur und Bismut bei 165 °C in [EMIm]Br-AlCl₃ gelingt ebenso die Synthese von [Bi₂Te₂Br][AlCl₄].^[48] Diese Verbindung enthält ausgedehnte kationische [Bi₂Te₂Br]⁺-Schichten, die durch [AlCl₄]⁻-Anionen separiert sind. Strukturell bedingt liegt ein intrinsischer zweidimensionaler Halbleiter vor, der aufgrund seiner Bandlücke (0.8 eV) sowohl für thermoelektrische Anwendungen als auch für Solarzellen von Interesse sein könnte.

Neben Reaktionen mit elementaren Chalkogenen liegen erste Arbeiten zur Verwendung elementarer Halogene als Reaktand in ionischen Flüssigkeiten vor. So gelingt die Fluorierung organischer Verbindungen mit Alkalimetallfluoriden aufgrund der geringen Nukleophilie und Löslichkeit dieser Salze in konventionellen Lösungsmitteln in Gegenwart von KF-CaF₂^[49] nur durch Komplexierung mit Kronenethern^[50] oder Zusatz geeigneter Polymere.^[51] Alkylammoniumfluoride wie [Bu₄N]F stellen zwar eine wertvolle Alternative dar, bringen allerdings häufig unerwünschte Nebenreaktionen (z. B. Eliminierungen) mit sich.^[52] Durch Einsatz eines Gemisches aus Wasser, Kaliumfluorid und verschiedensten Imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeiten

gelangen Chi et al. die Etablierung einer effizienten Synthese von Fluoralkanen ausgehend von Alkylmesylaten und Alkylhalogeniden.^[53] Neben einer erhöhten Reaktivität und Ausbeuten > 90% konnte zudem die Konzentration an Nebenprodukten deutlich reduziert werden. Weitere Details zur Halogenierung organischer Verbindungen in ionischen Flüssigkeiten sind in einer Übersicht von Stavber et al. zu finden.^[54]

Im Unterschied zur Halogenierung organischer Verbindungen sind Synthesen neuartiger anorganischer Halogenverbindungen in ionischen Flüssigkeiten bislang wenig beschrieben (vgl. Abschnitt 4.). Prinzipiell eröffnet die hohe Löslichkeit vieler Metallhalogenide jedoch vielfältige Wege zu neuartigen Halogenidometallaten. Dabei können sowohl isolierte Baugruppen als auch Halogenid-verbrückte Netzwerke vorliegen.^[55] Strukturell besonderes vielfältig sind vernetzte Baugruppen im Fall der Iodidometallate. So gelingt durch Reaktion zwei- und vierwertiger Metalliodide in [Bu₃MeN][NTf₂] die Synthese von Verbindungen mit Kronenether-komplexierten Metallzentren des Typs $[(M^{+II}I([18]Krone-6))_2I]^+$ (M: Sn, Pb). Dabei liegen in Pb₂SnI₈·2([18]Krone-6)^[56] und dem gemischtvalenten Sn₃I₈·2([18]Krone-6)^[57] neben isolierten trigonal-bipyramidalen [Sn^{+IV}I₅]⁻-Anionen auch dimere, V-förmige $[(M^{+II}I([18]Krone-6))_2I]^+$ -Kationen (M: Pb, Sn) vor, wobei sowohl ein nichtverbrücktes [SnI₅]⁻ als auch das V-förmige Kation erstmals beobachtet werden. Ferner ist die Gemischtvalenz eines Iodostannats, die durch Mößbauer-Spektroskopie eindeutig belegt wurde, bisher ohne Beispiel. Auch dreidimensionale Iodidometallat-Netzwerke können in ionischen Flüssigkeiten mit unsymmetrisch substituierten, sterisch anspruchsvollen Kationen realisiert werden. Dem IF-Kation kommt somit ein Templateffekt zu (vgl. Abschnitt 6.), der zum Beispiel im System GeI₄I⁻ zu neuen Tetraedernetzwerken führt.^[58] Ein Templateffekt des Kations der verwendeten ionischen Flüssigkeit wird auch für die Bildung von [Bu₃MeN]₃[cis-Bi₃I₁₂] postuliert.^[59] Die hier vorgefundene cis-Verknüpfung dreier (BiI₆)-Oktaeder über je zwei gemeinsame Flächen ist im Sinne der Minimierung repulsiver Bi³⁺-Bi³⁺-Wechselwirkung gegenüber einer trans-Verknüpfung deutlich ungünstiger. Folgerichtig wurde trans-[Bi₃I₁₂]³⁻, im Gegensatz zur cis-Form, bereits mehrfach beschrieben.

Unsere Arbeiten zur Löslichkeit und Reaktivität von Metallhalogeniden in ionischen Flüssigkeiten haben ferner gezeigt, dass diese selbst gegenüber elementaren Halogenen eine hohe Löslichkeit und exzellente Oxidationsstabilität aufweisen können. Ionische Flüssigkeiten sind damit prädestiniert als Reaktionsmedium zur Synthese halogenreicher Verbindungen. Erste Versuche mit elementarem Iod haben bei Reaktion von CdI₂ und [18]Krone-6 in [Bu₃MeN][NTf₂] zur Kristallisation der Verbindung CdI₂([18]Krone-6)·2I₂ geführt.^[56] Diese besteht aus CdI₂([18]Krone-6)-Baugruppen, welche terminal von je einem I₂-Molekül koordiniert werden. Gemäß einer näheren Betrachtung der Bindungsabstände und -winkel liegt formal eine lineare CdI₂-Einheit vor, deren Cd-I-Abstand einem für die Gasphase berechneten CdI₂-Molekül entspricht.^[60] Neben Iod kann auch das flüchtigere und reaktivere Homologe Brom in ionischen Flüssigkeiten zur Reaktion gebracht werden. Dies demonstriert – wieder-

um mit $[\text{Bu}_3\text{MeN}][\text{NTf}_2]$ als ionischer Flüssigkeit – eine Umsetzung von CuBr_2 mit $\text{P}(o\text{-Tolyl})_3$ und Br_2 .^[61] Die erhaltene Verbindung $[\{\text{P}(o\text{-Tolyl})_3\}\text{Br}]_2[\text{Cu}_2\text{Br}_6](\text{Br}_2)$ weist $[\text{Cu}_2\text{Br}_6]^{2-}$ -Anionen auf, die über Br_2 -Moleküle zu $^1_\infty[(\text{Cu}_2\text{Br}_6)(\text{Br}_2)]^{2-}$ -Ketten verknüpft sind. Bemerkenswerterweise erfolgt in Gegenwart von molekularem Brom selbst bei einer Reaktionstemperatur von 100°C keine Zersetzung der ionischen Flüssigkeit.

Die für die Handhabung elementarer Halogene notwendige Oxidationsstabilität der ionischen Flüssigkeit ist offensichtlich. Von ebenso großer Bedeutung sind jedoch die hohe Löslichkeit und der geringe Dampfdruck der Halogene in der ionischen Flüssigkeit. Diesbezüglich hat sich ein Eutektikum aus $[\text{C}_{10}\text{MPyr}][\text{Br}]$ (C_{10}MPyr : *N*-Decyl-*N*-methylpyrrolidinium) und $[\text{C}_4\text{MPyr}][\text{OTf}]$ als vorteilhaft erwiesen, da aufgrund des niedrigen Schmelzpunkts (etwa -30°C) eine Kristallisation von Zielverbindungen auch unterhalb von Raumtemperatur möglich ist.^[62] Unter diesen Bedingungen konnte jüngst die Verbindung $[\text{C}_4\text{MPyr}]_2[\text{Br}_{20}]$ in Form tiefroter, hydrolyse- und temperaturlabiler Einkristalle erhalten werden. Gemäß der Schreibweise $[\text{C}_4\text{MPyr}]^+{}_2[\text{Br}^-]_9(\text{Br}_2)$ liegt ein Polybromid mit ungewöhnlich hohem Bromgehalt vor. Die Verbindung kann als stark verzerrte CsCl -Struktur aufgefasst werden, wobei $[\text{C}_4\text{MPyr}]^+$ und Br^- formal die regulären Gitterplätze einnehmen. Die Bromid-Anionen als formale Netzwerknoten sind zudem verzerrt oktaedrisch über molekulares Brom zu einem $^3_\infty[(\text{Br}^-)_2(\text{Br}_2)_9]$ -Netzwerk verknüpft (Abbildung 9). Insgesamt liegt mit $[\text{C}_4\text{MPyr}]_2[\text{Br}_{20}]$ nicht nur das erste dreidimensionale Polybromid-Netzwerk vor, die Verbindung besitzt mit einem Verhältnis $\text{X}^0/\text{X}^{-1}=18:2=9$ auch einen höheren Gehalt an elementarem Halogen als das bislang halogenreichste Polyhalogenid Fc_3I_{29} (Fc : Ferrocenium; $\text{X}^0/\text{X}^{-1}=26:3=8.67$).^[63] Überraschend ist weiterhin, dass $[\text{C}_4\text{MPyr}]_2[\text{Br}_{20}]$ gemäß Thermogravimetrie erst oberhalb von 60°C Brom freisetzt.

6. Zeolith-artige und Metall-organische Netzwerkverbindungen

Neben den vorangestellten Themengebieten haben ionische Flüssigkeiten in den letzten Jahren verstärkt Verwendung als Reaktionsmedium zur Synthese Zeolith-analoger Gerüstverbindungen und Metall-organischer Netzwerke (MOF) gefunden.^[2c,64] Üblicherweise nutzt die Synthese Zeolith-analoger Gerüstverbindungen hydro- und solvothermale Reaktionsbedingungen unter Zuhilfenahme geeigneter Template.^[65] Als eine neue Methode stellen Morris et al. 2004 in einer ersten Übersicht die ionothermale Synthese in ionischen Flüssigkeiten vor.^[64b,66] Diese erweisen sich dabei in mehrreli Hinsicht als überaus vorteilhaft. Einerseits können die intrinsisch enthaltenen voluminösen organischen Kationen unmittelbar als Templat fungieren. Hier haben insbesondere ionische Flüssigkeiten mit quartären Ammonium- und Imidazolium-basierten Kationen einige Bedeutung erlangt. Neben einem Templateffekt wird zum Teil zusätzlich ein strukturdirigierender Einfluss beobachtet.^[67] Weiterhin macht der vernachlässigbare Dampfdruck ionischer Flüssigkeiten die Verwendung von Autoklaven und die damit ver-

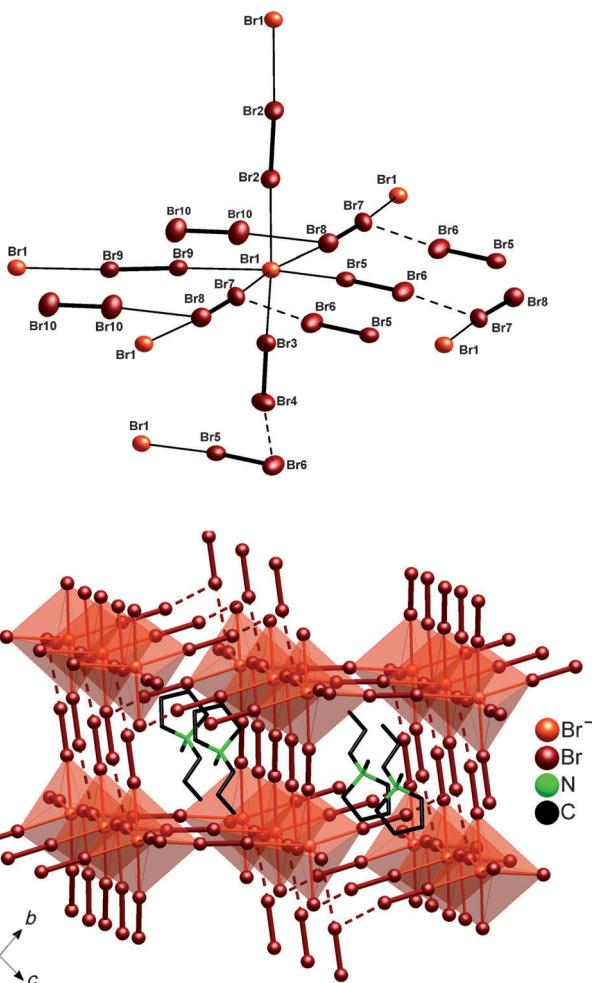


Abbildung 9. $^3_\infty[(\text{Br}^-)_2(\text{Br}_2)_9]$ -Netzwerk in $[\text{C}_4\text{MPyr}]_2[\text{Br}_{20}]$ mit zentralen Bromidionen (hellrot), die über molekulares Brom (dunkelrot) verknüpft werden (oben) und dreidimensionale Anordnung als verzerrte CsCl -Struktur mit als Templat fungierenden $[\text{C}_4\text{MPyr}]^+$ -Kationen (unten). Wiedergabe nach Lit. [62].

bundenen Materialkosten und Sicherheitsanforderungen überflüssig.^[2c] Nimmt man diese Eigenschaften mit der thermisch-chemischen Stabilität zusammen, wird unmittelbar offensichtlich, warum ionische Flüssigkeiten oder Gemische verschiedener ionischer Flüssigkeiten hoch interessante Lösungsmittelsysteme für die Herstellung Zeolith-analoger Gerüstverbindungen und MOFs darstellen.^[68] Wasserspuren, die insbesondere in stark hygrokopischen ionischen Flüssigkeiten selbst nach intensivem Trocknen noch enthalten sein können und typischerweise die thermisch-chemische Stabilität stark herabsetzen (vgl. 2), können hier sogar nutzbringend sein und als Mineralisator eine ähnlich positive Wirkung auf den Reaktionsverlauf entfalten wie Wasser, Hydroxid- oder Fluorid-Ionen in klassischen Hydro-/Solvothermal-synthesen.^[69] Natürlich zeigt auch der gezielte Zusatz geringer Mengen an Wasser oder Fluorid bei Synthesen in ionischen Flüssigkeiten häufig eine entsprechende Wirkung.^[70]

Basierend auf den genannten Vorteilen haben ionische Flüssigkeiten insbesondere zur Herstellung komplexer

Alumophosphate Anwendung gefunden. So konnten unter Einsatz von [EMIm]Br oder Cholinchlorid-Harnstoff-Mischungen Alumophosphate der Bezeichnung SIZ-1, SIZ-2, SIZ-3, SIZ-4, SIZ-5, SIZ-6 und ALPO-CJ2 realisiert werden (Abbildung 10).^[69b] Kirschhock et al. konnten weitere Alumophosphate unter Verwendung von [BenzMIm]Cl (BenzMIm: 1-Benzyl-3-methylimidazolium) als ionischer Flüssigkeit herstellen.^[71]

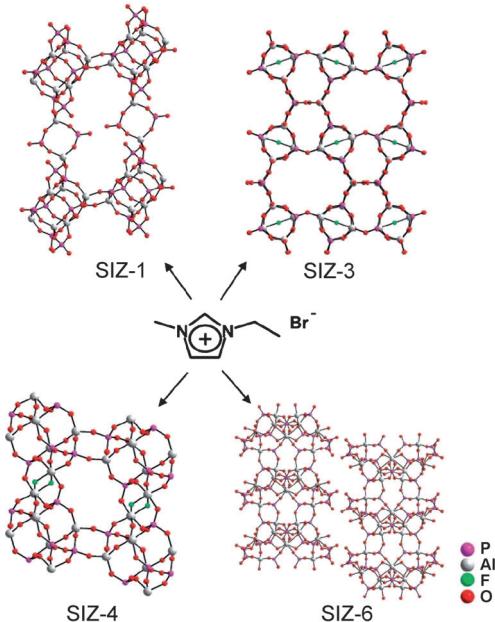


Abbildung 10. Einige in ionischen Flüssigkeiten synthetisierte Alumophosphate. Wiedergabe nach Lit. [69b].

Mithilfe der ionothermalen Synthese gelingt ebenfalls ein Zugang zu einer Vielzahl an MOFs.^[72] Kim et al. berichteten 2004 mit $[\text{Cu}_3(\text{tpt})_4](\text{BF}_4)_3 \cdot (\text{TPT})_{2/3} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (TPT: 2,4,6-Tris(4-pyridyl)-1,3,5-triazin) über die Synthese des ersten dreidimensionalen MOFs in ionischen Flüssigkeiten.^[73] Das dabei erhaltene hochsymmetrische, (3,4)-verknüpfte Netzwerk weist eine zu C_3N_4 ähnliche kubische Topologie auf. Die Verbindung entsteht durch Reaktion eines Gemisches aus $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ und TPT in $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ bei 170°C in Form tiefvioletter Kristalle (Abbildung 11). Der Einsatz von Krottawasser-haltigem Kupfernitrat beschleunigt wiederum die Kristallisation des Produkts. In ähnlicher Weise wird auch das Nickelphosphit $[\text{H}_3\text{O}]_5[\text{Ni}_8(\text{HPO}_3)_9\text{Cl}_3] \cdot 1.5\text{H}_2\text{O}$ erhalten, das mit 18-gliedrigen Ringen ungewöhnlich weite Poren aufweist und strukturell bedingt zudem eine hohe magnetische Anisotropie aufweist.^[74]

Li et al. gelang unter Verwendung von $[\text{BMIm}][\text{BF}_4]$ die Synthese des ungewöhnlichen zweidimensionalen MOF $[\text{Cu}(\text{bpp})][\text{BF}_4]$ (BPP: 1,3-Bis(4-pyridyl)propan).^[75] Ausgehend von wasserhaltigem Kupfernitrat und BPP kristallisiert die Verbindung in Form orangefarbener Kristalle. Gemäß der Kristallstruktur werden darin Cu^{+1} -Kationen jeweils von einem N-Atom des BPP-Liganden koordiniert, woraus wellenförmige $^1\text{Cu}(\text{bpp})$ -Ketten resultieren. Die Kupferatome weisen zusätzlich d^{10} - d^{10} -Wechselwirkungen mit benachbar-

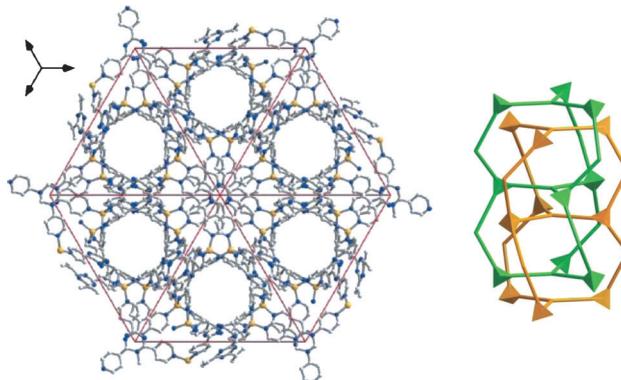


Abbildung 11. Dreidimensionales Netzwerk in $[\text{Cu}_3(\text{tpt})_4](\text{BF}_4)_3 \cdot (\text{TPT})_{2/3} \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (links) und Schema der sich durchdringenden Netzwerke (rechts). Kupferatome sind mit tetraedrischer Koordination, TPT-Liganden als Stäbe dargestellt; in den Hohlräumen eingelagertes Wasser und $[\text{BF}_4]^-$ sind der Übersichtlichkeit wegen nicht eingezeichnet. Wiedergabe nach Lit. [73].

ten Kupferatomen auf, sodass insgesamt eine zweidimensionale Netzwerkstruktur resultiert. Im Unterschied zu diesem kationischen Netzwerk liegt in $[\text{EMIm}][\text{Cd}(\text{btc})]$ (BTC: 1,3,5-Benzoltricarboxylat) ein anionisches Netzwerk vor, das ebenfalls in ionischen Flüssigkeiten hergestellt wurde.^[76] Die anionischen $[\text{Cd}(\text{btc})]^-$ -Einheiten bestehen aus Cd-Atomen, die oktaedrisch von Sauerstoffatomen der BTC-Liganden umgeben sind. Thermogravimetrische Analysen belegen, dass die Verbindung bis zu einer Temperatur von 300°C thermisch stabil bleibt. Andere Arbeiten berichteten über die Synthese eines dreidimensionalen Zink-MOF^[77] sowie eines $\text{La}^{+3\text{I}}\text{-Co}^{+2\text{I}}$ -Heterometallnetzwerks.^[78] Weiterentwicklungen bezüglich der Reaktionsführung betreffen einerseits ein Erhitzen in ionothermalen Synthesen durch Mikrowellenbestrahlung^[64a] sowie die Synthese homochiraler MOFs wie $[\text{BMIm}]_2[\text{Ni}(\text{tma})_2(\text{H}_2\text{O})_2]$ (TMA: Trimesinat), welches ausgehend von der chiralen ionischen Flüssigkeit 1-Butyl-3-methylimidazolium-L-aspartat hergestellt wurde.^[2c, 79]

Den Einfluss der ionischen Flüssigkeit auf die Zusammensetzung des MOF-Gerüsts haben Kwon et al. im System $\text{Ni}(\text{Ac})_2\text{-H}_3\text{BTC}$ (Ac: Acetat; H_3BTC : 1,3,5-Benzoltricarbonsäure bzw. Trimesinsäure) nachgewiesen.^[80] Hier sind abhängig von der Art der Alkylketten des Kations und der Art des Anions in $[\text{C}_n\text{MIm}]X$ als ionischer Flüssigkeit (C_n : Ethyl, *n*-Propyl, *n*-Butyl; X: Cl, Br, I) fünf verschiedene Metall-organische Netzwerke der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{C}_n\text{MIm}]_2[\text{Ni}_3(\text{btc})_2(\text{Ac})_2]$ (C_n : Ethyl (A1), *n*-Propyl (A2), *n*-Butyl (A3)) und $[\text{C}_n\text{MIm}]_2[\text{Ni}_3(\text{btc})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ (C_n : *n*-Propyl (B1), *n*-Butyl (B2)) zugänglich (Abbildung 12). Interessant in Bezug auf die Auswahl des Anions der ionischen Flüssigkeit ist, dass das Halogenid die Kinetik der Reaktion und damit die resultierende Struktur steuert. Die beiden möglichen Strukturtypen A und B weisen dabei lineare Ni_3 -Einheiten auf, welche durch eckenverknüpfte (NiO_6) -Oktaeder gebildet und von (H)BTC-Einheiten verbrückt werden.

Organophosphate als weitere Gruppe organisch-anorganischer Netzwerkverbindungen werden im Hinblick auf verschiedene Anwendungsspektrum diskutiert, die von der Gas-

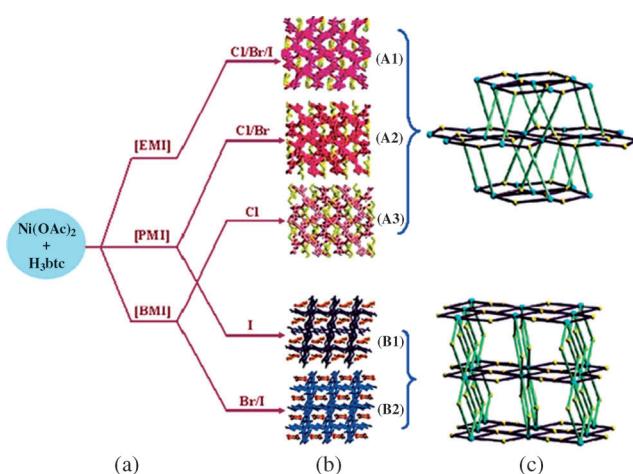


Abbildung 12. Steuerung der MOF-Bildung durch Variation der ionischen Flüssigkeit im System $\text{Ni}(\text{Ac})_2 \cdot \text{H}_3\text{btc}$: Einfluss von Kation (a) und Anion (b) auf Struktur und Zusammensetzung des resultierenden Netzwerks (c) mit IF (A1–A3): gelb; IF (B1–B2): orange; Ni: türkis; BTC: gelb; zweidimensionale Schichten: grün/violett. Wiedergabe nach Lit. [80b].

speicherung^[81] bis zur Pharmakotherapie^[82] reichen. Hier berichten Morris et al. mit $\text{Al}_5\text{F}(\text{C}_4\text{H}_9\text{PO}_3)_6(\text{OH})_2(\text{C}_4\text{N}_2\text{H}_6)_2$ und $\text{Ga}_4\text{F}_2(\text{C}_4\text{H}_9\text{PO}_3)\text{H}_5 \cdot (\text{C}_7\text{N}_2\text{H}_{11})$ über die Synthese und Charakterisierung zweier neuer Organophosphate unter Verwendung von $[\text{EMIm}]^+$ als ionischer Flüssigkeit sowie HF als Mineralisator.^[83] In beiden Verbindungen sind die Metallzentren oktaedrisch von Sauerstoff und Fluor umgeben, wobei auch das Stickstoffatom des $[\text{EMIm}]^+$ -Kations zur koordinativen Absättigung des Metalls beiträgt. Über ein Aluminiumphosphat-basiertes Molekularsieb mit interessanten Struktur- und Materialeigenschaften berichteten Tian et al.^[84] Strukturell liegen hier zwei voneinander unabhängige dreidimensionale Kanalsysteme vor, welche aus 8- bzw. 20-gliedrigen Ringen als Poren bestehen. Darüber hinaus ragen freie Al-OH- bzw. P-OH-Gruppen in das Kanalsystem hinein und ermöglichen eine Funktionalisierung der Kanalwand. Die mit DNL-1 benannte Verbindung der Zusammensetzung $[(\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{18})_{104}(\text{C}_6\text{N}_2\text{H}_{11})_{80}(\text{H}_2\text{O})_{910}][\text{Al}_{768}\text{P}_{768}\text{O}_{2976}(\text{OH})_{192}\text{F}_{288}]$ wurde in $[\text{EMIm}]^+$ synthetisiert und zeigt in ersten Untersuchungen großes Potenzial als Katalysator, Gasspeicher oder als Membran zur Gastrennung.

7. Zusammenfassung

Auch wenn die Zahl der Beispiele noch überschaubar ist, liegt der Nutzen ionischer Flüssigkeiten für die Synthese anorganischer Verbindungen klar auf der Hand. Die Kombination von thermisch-chemischer Stabilität, raumerfüllenden Kationen/Anionen, koordinativer Inertheit, polar-aprotischen Eigenschaften und geringem Dampfdruck machen ionische Flüssigkeiten zu besonderen Lösungsmitteln. Synthesen niedervalenter Kationen, neuartiger Verbindungen mit Metall-Metall-Bindungen und Clustern, die Herstellung Chalkogen-/Halogen-reicher Verbindungen sowie der Aufbau ungewöhnlicher koordinativer Bindungssituationen und

neuer Netzwerkverbindungen machen sich diese Vorteile bereits zunutze. Voraussetzung für die erfolgreiche Synthese neuartiger Verbindungen ist jedoch eine sorgfältige Auswahl der für die konkrete Fragestellung geeigneten ionischen Flüssigkeit. Kristallisation und Abtrennung neuer Verbindungen aus den meist hochviskosen Lösungsmitteln stellen weitere Herausforderungen dar. Die vergleichsweise hohen Herstellungskosten und der massive Qualitätsverlust der ionischen Flüssigkeiten, falls diese mit Wasserspuren oder Zersetzungprodukten verunreinigt sind, können zusätzlich zu erheblichen Einschränkungen in der anorganischen Synthesechemie führen.

In Summe ist das Potenzial ionischer Flüssigkeiten für die anorganische Synthesechemie aber bei weitem nicht ausgeschöpft und bietet Raum für viele weitere spektakuläre Verbindungen. Diese erste Übersicht soll daher auch als Ermunterung verstanden werden, Reaktionen in ionischen Flüssigkeiten zur Synthese anorganischer Verbindungen in das eigene Repertoire mit aufzunehmen.

Die Autoren danken Anette Baust, Karlsruhe, für vielfältige Arbeiten und Korrekturen am Manuskript; Dr. Christiane Feldmann-Leben, Ettlingen, für vielfältige Anregungen. Timothy Slater, Augsburg, danken wir für die Übersetzung ins Englische. Finanziell wurde diese Arbeit unterstützt durch das Centrum für Funktionelle Nanostrukturen (CFN) der Deutschen Forschungsgemeinschaft (DFG) am Karlsruher Institut für Technologie (KIT), die Karlsruher Schule für Optik und Photonik (KSOP), das Karlsruher Institut für Technologie (KIT) sowie durch das Land Baden-Württemberg.

Eingegangen am 4. Februar 2011
Online veröffentlicht am 11. Oktober 2011

- [1] a) A. F. Holleman, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, de Gruyter, Berlin, **2007**; b) D. Shriver, P. Atkins, *Inorganic Chemistry*, Oxford Textbooks, London, **2006**.
- [2] Aktuelle Übersichten: a) P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**; b) R. Giernoth, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2896–2901; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2834–2839; c) Z. Ma, J. Yu, S. Dai, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 261–285.
- [3] P. Walden, *Izv. Imp. Akad. Nauk* **1914**, 405–422.
- [4] a) E. F. Aust, *Nachr. Chem.* **2009**, *156*, 529–530; b) S. Werner, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2010**, *1*, 203–230; c) L. F. Vega, O. Vilaseca, F. Llorell, *Fluid Phase Equilib.* **2010**, *294*, 15–30.
- [5] Aktuelle Übersichten: a) Z. B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2196–2212; b) I. Krossing, J. M. Slattery, C. Daguenet, P. J. Dyson, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13427–13434; c) D. Zahn, F. Uhlig, J. Thar, C. Spickermann, B. Kirchner, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3695–3697; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3639–3641; d) P. Hapiot, C. Lagrost, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 2238–2264; e) K. Ueno, H. Tokuda, M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 1649–1658; f) D. Rooney, J. Jacquemin, R. Gardas, *Top. Curr. Chem.* **2009**, *290*, 185–212; g) S. Aparicio, M. Atilhan, F. Karadas, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 9580–9595; h) P. M. Dean, J. M. Pringle, D. R. MacFarlane, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 9144–9153.
- [6] a) H. Weingärtner, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 664–682; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 654–670; b) R. Ludwig, U. Kragl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1000–1015.

- gew. Chem. **2007**, *119*, 6702–6704; Angew. Chem. Int. Ed. **2007**, *46*, 6582–6584; c) M. C. Kroon, L. J. Florusse, E. Kuehne, G. J. Witkamp, C. J. Peters, Ind. Eng. Chem. Res. **2010**, *49*, 3474–3478.
- [7] Aktuelle Übersicht: K. Bica, P. Gärtner, Eur. J. Org. Chem. **2008**, *3235*–3250.
- [8] Aktuelle Übersicht: A. C. Gujar, M. G. White, Catalysis **2009**, *21*, 154–190.
- [9] a) S. Hayashi, H. Hamaguchi, Chem. Lett. **2004**, *33*, 1590–1591; b) B. Mallick, B. Balke, C. Felser, A. V. Mudring, Angew. Chem. **2008**, *120*, 7747–7750; Angew. Chem. Int. Ed. **2008**, *47*, 7635–7638.
- [10] S. Tang, A. Babai, A. V. Mudring, Angew. Chem. **2008**, *120*, 7743–7746; Angew. Chem. Int. Ed. **2008**, *47*, 7631–7634.
- [11] Aktuelle Übersichten: a) S. G. Lee, Chem. Commun. **2006**, *1049*–1063; b) M. Puchault, M. Vaultier, Top. Curr. Chem. **2009**, *290*, 83–126; c) A. V. Mudring, S. Tang, Eur. J. Inorg. Chem. **2010**, 2569–2581; d) Y. Yukihiko, G. Saito, Phys. Chem. Chem. Phys. **2010**, *12*, 1675–1684.
- [12] Y. Liu, S. S. Wang, W. Liu, Q. X. Wan, H. H. Wu, G. H. Gao, Curr. Org. Chem. **2009**, *13*, 1322–1346.
- [13] a) T. Jiang, B. Han, Curr. Org. Chem. **2009**, *13*, 1278–1299; b) S. Antoniotti, V. Dalla, E. Dunach, Angew. Chem. **2010**, *122*, 8032–8060; Angew. Chem. Int. Ed. **2010**, *49*, 7860–7888; c) H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, D. Morvan, Appl. Catal. A **2010**, *373*, 1–56.
- [14] a) Y. Bai, Y. Cao, J. Zhang, M. Wang, R. Li, P. Wang, S. M. Zakeeruddin, M. Grätzel, Nat. Mater. **2008**, *7*, 626–630; b) M. Armand, F. Endres, D. R. MacFarlane, H. Ohno, B. Scrosati, Nat. Mater. **2009**, *8*, 621–629; c) A. Lewandowski, A. Swiderska-Mocek, J. Power Sources **2009**, *194*, 601–609.
- [15] a) M. Antonietti, D. Kuang, B. Smarsly, Y. Zhou, Angew. Chem. **2004**, *116*, 5096–5100; Angew. Chem. Int. Ed. **2004**, *43*, 4988–4992; b) H. Goesmann, C. Feldmann, Angew. Chem. **2010**, *122*, 1402–1437; Angew. Chem. Int. Ed. **2010**, *49*, 1362–1395.
- [16] P. Eiden, Q. Liu, S. Z. El Abedin, F. Endres, I. Krossing, Chem. Eur. J. **2009**, *15*, 3426–3434.
- [17] a) Q. Zhou, W. A. Henderson, G. B. Appetecchi, M. Montanino, S. Passerini, J. Phys. Chem. B **2008**, *112*, 13577–13580; b) H. Matsumoto, N. Terasawa, T. Umecky, S. Tsuzuki, H. Sakaebi, K. Asaka, K. Tatsumi, Chem. Lett. **2008**, *37*, 1020–1021; c) D. Bejan, N. Ignat'ev, H. Willner, J. Fluorine Chem. **2010**, *131*, 325–332; d) M. Shamsipur, A. A. M. Beigi, M. Teymour, S. M. Pourmortazavi, M. Irandoust, J. Mol. Liq. **2010**, *157*, 43–50.
- [18] Aktuelle Übersichten in: a) S. H. Strauss, Chem. Rev. **1993**, *93*, 927–942; b) I. Krossing, I. Raabe, Angew. Chem. **2004**, *116*, 2116–2142; Angew. Chem. Int. Ed. **2004**, *43*, 2066–2090; c) S. Bulut, P. Klose, M. M. Huang, H. Weingärtner, P. J. Dyson, G. Laurenczy, C. Friedrich, J. Menz, K. Kümmerer, I. Krossing, Chem. Eur. J. **2010**, *16*, 13139–13154.
- [19] A. V. Mudring, A. Babai, S. Arenz, R. Giernoth, Angew. Chem. **2005**, *117*, 5621–5624; Angew. Chem. Int. Ed. **2005**, *44*, 5485–5488.
- [20] I. Billard, G. Moutiers, A. Labet, A. E. Azzi, C. Gaillard, C. Mariet, K. Lützenkirchen, Inorg. Chem. **2003**, *42*, 1726–1733.
- [21] A. Babai, A. V. Mudring, Inorg. Chem. **2006**, *45*, 3249–3255.
- [22] P. Nockemann, M. Pellens, K. V. Hecke, L. V. Meervelt, J. Wouters, B. Thijss, E. Vanecht, T. N. Parac-Vogt, H. Mehdi, S. Schaltin, J. Fransaer, S. Zahn, B. Kirchner, K. Binnemans, Chem. Eur. J. **2010**, *16*, 1849–1858.
- [23] A. Babai, A. V. Mudring, Z. Anorg. Allg. Chem. **2006**, *632*, 1956–1958.
- [24] J. M. Slattery, A. Higelin, T. Bayer, I. Krossing, Angew. Chem. **2010**, *122*, 3297–3301; Angew. Chem. Int. Ed. **2010**, *49*, 3228–3231.
- [25] T. Timofte, A. V. Mudring, Z. Anorg. Allg. Chem. **2008**, *634*, 624–625.
- [26] A. Okrut, C. Feldmann, Z. Anorg. Allg. Chem. **2007**, *633*, 2144–2146.
- [27] B. Albert, H. Hillebrecht, Angew. Chem. **2009**, *121*, 8794–8824; Angew. Chem. Int. Ed. **2009**, *48*, 8640–8668.
- [28] M. Nieuwenhuyzen, K. R. Seddon, F. Teixidor, A. V. Puga, C. Vinas, Inorg. Chem. **2009**, *48*, 889–901.
- [29] D. Sun, T. Hughbanks, Inorg. Chem. **2000**, *39*, 1964–1968.
- [30] a) L. Chen, F. A. Cotton, W. A. Wojtczak, Angew. Chem. **1995**, *107*, 2050–2052; Angew. Chem. Int. Ed. **1995**, *34*, 1877–1879; b) F. Rogel, J. D. Corbett, J. Am. Chem. Soc. **1990**, *112*, 8198–8200.
- [31] C. E. J. Runyan, T. Hughbanks, J. Am. Chem. Soc. **1994**, *116*, 7909–7910.
- [32] E. Ahmed, D. Köhler, M. Ruck, Z. Anorg. Allg. Chem. **2009**, *635*, 297–300.
- [33] J. D. Corbett, Inorg. Chem. **1968**, *7*, 198–208.
- [34] H. Sakamoto, Y. Watanabe, T. Saito, Inorg. Chem. **2006**, *45*, 4578–4579.
- [35] E. Ahmed, M. Groh, M. Ruck, Eur. J. Inorg. Chem. **2010**, 5294–5297.
- [36] B. Mallick, H. Kierspel, A. V. Mudring, J. Am. Chem. Soc. **2008**, *130*, 10068–10069.
- [37] A. M. Guloy, R. Ramlau, Z. Tang, W. Schnelle, M. Baitinger, Y. Grin, Nature **2006**, *443*, 320–323.
- [38] A. M. Guloy, Z. Tang, R. Ramlau, B. Böhme, M. Baitinger, Y. Grin, Eur. J. Inorg. Chem. **2009**, 2455–2458.
- [39] S. Bobev, S. C. Sevov, J. Am. Chem. Soc. **1999**, *121*, 3795–3796.
- [40] E. Boros, M. J. Earle, M. A. Gilea, A. Metlen, A. V. Mudring, F. Rieger, A. J. Robertson, K. R. Seddon, A. A. Tomaszowska, L. Trusov, J. S. Vyle, Chem. Commun. **2010**, *46*, 716–718.
- [41] a) T. S. Cameron, A. Decken, I. Dionne, M. Fang, I. Krossing, J. Passmore, Chem. Eur. J. **2002**, *8*, 3386–3401; b) F. A. Cotton, E. V. Dikarev, M. A. Petrukhina, Angew. Chem. **2001**, *113*, 1569–1571; Angew. Chem. Int. Ed. **2001**, *40*, 1521–1523; c) A. Bacchi, W. Baratta, F. Calderazzo, F. Marchetti, G. Pelizzi, Inorg. Chem. **2002**, *41*, 3894–3900; d) H. W. Roesky, M. Thomas, J. Schimlowiak, P. G. Jones, W. Pinkert, G. M. Sheldrick, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1982**, 895–896.
- [42] a) M. W. Wong, Y. Steudel, R. Steudel, Inorg. Chem. **2005**, *44*, 8908–8915; b) Y. Steudel, M. W. Wong, R. Steudel, Eur. J. Inorg. Chem. **2005**, 2514–2525.
- [43] G. Santiso-Quiñones, R. Brückner, C. Knapp, I. Dionne, J. Passmore, I. Krossing, Angew. Chem. **2009**, *121*, 1153–1157; Angew. Chem. Int. Ed. **2009**, *48*, 1133–1137.
- [44] Q. Zhang, I. Chung, J. I. Jang, J. B. Ketterson, M. G. Kanatzidis, J. Am. Chem. Soc. **2009**, *131*, 9896–9897.
- [45] W. Uhl, Rev. Inorg. Chem. **1998**, *18*, 239–282.
- [46] D. Freudemann, C. Feldmann, Dalton Trans. **2011**, *40*, 452–456.
- [47] E. Ahmed, E. Ahrens, M. Heise, M. Ruck, Z. Anorg. Allg. Chem. **2010**, *636*, 2602–2606.
- [48] K. Biswas, Q. Zhang, I. Chung, J. H. Song, J. Androulakis, A. J. Freeman, M. G. Kanatzidis, J. Am. Chem. Soc. **2010**, *132*, 14760–14762.
- [49] J. H. Clark, A. J. Hyde, D. K. Smith, J. Chem. Soc. Chem. Commun. **1986**, 791–793.
- [50] C. L. Liotta, H. P. Harris, J. Am. Chem. Soc. **1974**, *96*, 2250–2252.
- [51] S. Colonna, A. Re, G. Gelbard, E. Cesariotti, J. Chem. Soc. Perkin Trans. **1979**, 2248–2252.
- [52] D. P. Cox, J. Terpinsky, W. Lawrynowicz, J. Org. Chem. **1984**, *49*, 3216–3219.
- [53] D. W. Kim, C. E. Song, D. Y. Chi, J. Am. Chem. Soc. **2002**, *124*, 10278–10279.
- [54] J. Pavlinac, M. Zupan, K. K. Laali, S. Stavber, Tetrahedron **2009**, *65*, 5625–5662.
- [55] a) T. Xie, W. Brockner, M. Gjikaj, Z. Anorg. Allg. Chem. **2010**, *636*, 2633–2640; b) A. Kanatani, K. Matsumoto, R. Hagiwara,

- Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 1049–1055; c) J. C. Leye, M. Gjikaj, A. Adam, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2009**, 4837–4843; d) M. Deetlefs, C. L. Hussey, T. J. Mohammed, K. R. Seddon, J. A. van den Berg, J. A. Zora, *Dalton Trans.* **2006**, 2334–2341; e) A. Babai, A. V. Mudring, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 8168–8169.
- [56] M. Wolff, C. Feldmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 1787–1791.
- [57] M. Wolff, T. Harmening, R. Pöttgen, C. Feldmann, *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 3153–3156.
- [58] M. Wolff, C. Feldmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 1179–1186.
- [59] A. Okrut, C. Feldmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, 632, 409–412.
- [60] P. W. Allen, L. E. Sutton, *Acta Crystallogr.* **1950**, 3, 46–72.
- [61] A. Okrut, C. Feldmann, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 3084–3087.
- [62] M. Wolff, J. Meyer, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 5073–5077; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 4970–4973.
- [63] K. F. Tebbe, R. Buchem, *Angew. Chem.* **1997**, 109, 1403–1405; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, 36, 1345–1346.
- [64] Aktuelle Übersichten: a) R. E. Morris, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 450–452; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 442–444; b) E. R. Parnham, R. E. Russell, *Acc. Chem. Res.* **2007**, 40, 1005–1013.
- [65] J. Y. Lu, *Coord. Chem. Rev.* **2003**, 246, 327–347.
- [66] E. R. Cooper, C. D. Andrews, P. S. Wheatley, P. B. Webb, P. Wormald, R. E. Morris, *Nature* **2004**, 430, 1012–1016.
- [67] a) R. E. Morris, *J. Mater. Chem.* **2005**, 15, 931–938; b) L. A. Villaescusa, P. Lightfoot, R. E. Morris, *Chem. Commun.* **2002**, 2220–2221; c) I. Bull, L. A. Villaescusa, S. J. Teat, M. A. Camblor, P. Wright, R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 7128–7129.
- [68] K. Hayamizu, Y. Aihara, H. Nakagawa, T. Nukuda, W. S. Price, *J. Phys. Chem. B* **2004**, 108, 19527–19532.
- [69] a) P. Bonhôte, A. P. Dias, M. Armand, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 1168–1178; b) J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, E. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2001**, 3, 156–164; c) C. G. Hanke, R. M. Lynden-Bell, *J. Phys. Chem. B* **2003**, 107, 10873–10878.
- [70] a) R. E. Morris, A. Burton, L. M. Bull, *Chem. Mater.* **2004**, 16, 2844–2851; b) S. I. Zones, R. J. Darton, R. Morris, S. J. Hwang, *J. Phys. Chem. B* **2005**, 109, 652–661.
- [71] E. J. Fayad, N. Bats, C. E. A. Kirschhock, B. Rebours, A. A. Quoineaud, J. A. Martens, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 4689–4692; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 4585–4588.
- [72] a) P. Kuhn, M. Antonietti, A. Thomas, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 3499–3502; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 3450–3453; b) J. Zhang, S. M. Chen, X. H. Bu, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 5514–5517; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 5434–5437; c) Z. J. Lin, D. S. Wragg, J. E. Warren, R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 10334–10335; d) S. M. Chen, J. Zhang, X. H. Bu, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 5567–5569.
- [73] D. N. Dybtsev, H. Chun, K. Kim, *Chem. Commun.* **2004**, 1594–1595.
- [74] H. Xing, W. Yang, T. Su, Y. Li, J. Xu, T. Nakano, J. Yu, R. Xu, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 2378–2381; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 2328–2331.
- [75] K. Jin, X. Huang, L. Pang, J. Li, A. Appel, S. Wherland, *Chem. Commun.* **2002**, 2872–2873.
- [76] J. H. Liao, P. C. Wu, W. C. Huang, *Cryst. Growth Des.* **2006**, 6, 1062–1063.
- [77] L. Xu, E. Y. Choi, Y. U. Kwon, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, 11, 150–154.
- [78] W. X. Chen, Y. P. Ren, L. S. Long, R. B. Huang, L. S. Zheng, *CrystEngComm* **2009**, 11, 1522–1525.
- [79] a) Z. J. Lin, D. S. Wragg, R. E. Morris, *Chem. Commun.* **2006**, 2021–2023; b) Z. J. Lin, A. M. Z. Slawin, R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, 129, 4880–4881.
- [80] a) L. Xu, E. Y. Choi, Y. U. Kwon, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 1907–1909; b) L. Xu, S. Yan, E. Y. Choi, J. Y. Lee, Y. U. Kwon, *Chem. Commun.* **2009**, 3431–3433.
- [81] M. Eddaoudi, J. Kim, N. Rosi, D. Vodak, J. Wachter, O. M. Yaghi, *Science* **2002**, 295, 469–472.
- [82] P. Horcajada, C. Serre, M. Vallet-Regi, M. Sebban, F. Taulelle, G. Ferey, *Angew. Chem.* **2006**, 118, 6120–6124; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 5974–5978.
- [83] P. J. Byrne, D. S. Wragg, J. E. Warren, R. E. Morris, *Dalton Trans.* **2005**, 795–799.
- [84] Y. Wei, Z. Tian, H. Gies, R. Xu, H. Ma, R. Pei, W. Zhang, Y. Xu, I. Wang, K. Li, B. Wang, G. Wen, L. Lin, *Angew. Chem.* **2010**, 122, 5495–5498; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 5367–5370.