

# Struktureller Beweis für ein höheres Polybromidmonoanion: Untersuchung von $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)][\text{Br}_9]^{**}$

Heike Haller, Mathias Ellwanger, Alexander Higelin und Sebastian Riedel\*

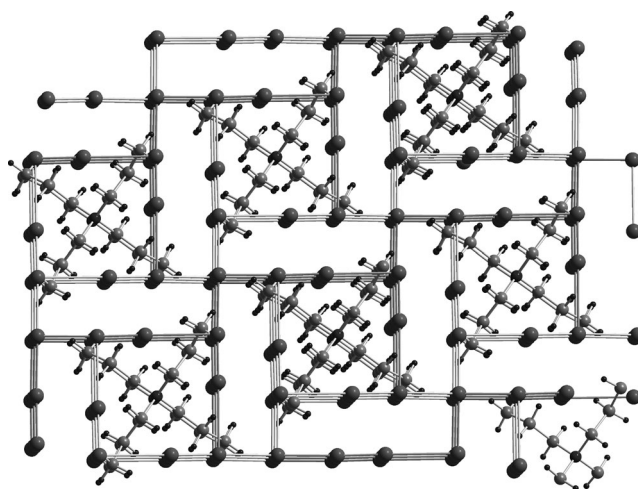
Die Chemie von Polyhalogeniden, besonders die von Polyiodiden, ist seit langem bekannt.<sup>[1,2]</sup> Die erste systematische Untersuchung dieser Anionen geht auf Jörgensen<sup>[3]</sup> im Jahr 1870 zurück. Seit diesen Anfängen der Polyiodidchemie wurde eine große Zahl dieser Verbindungen untersucht und charakterisiert.<sup>[4–6]</sup> Die leichteren und reaktiveren Halogene Brom, Chlor und Fluor wurden weitaus weniger untersucht, was vermutlich an der leichteren Handhabbarkeit von Iod liegt. Im vergangenen Jahr jedoch geriet die Untersuchung der leichteren Polyhalogenide erneut ins Blickfeld. So haben Feldmann et al. von der Synthese eines dreidimensionalen Netzwerkes  $[\text{C}_4\text{MPyr}]_2[\text{Br}_{20}]^{[7]}$  in ionischen Flüssigkeiten berichtet. Zudem wurde eine Reihe von Tetraalkylammoniumpolybromiden Raman-spektroskopisch untersucht.<sup>[8]</sup> Darüber hinaus wurde das erste freie Trifluoridmonoanion mithilfe von Matrixisolationsspektroskopie in Edelgasmatrizen (Argon und Neon) bei ca. 4 K charakterisiert.<sup>[9]</sup> Diese Veröffentlichungen zeigen, dass unser Wissen über Polyhalogenide noch immer sehr eingeschränkt ist.

Betrachtet man die Chemie von Polybromiden, stellt man fest, dass sie gegenüber der umfangreichen Chemie der Polyiodide relativ begrenzt ist.<sup>[1]</sup> Unter den Polybromidmonoanionen wurde lediglich das  $[\text{Br}_3]^-$ -Anion, einschließlich Einkristallstrukturanalyse, vollständig charakterisiert.<sup>[10–12]</sup> Alle weiteren bekannten Polybromidmonoanionen (Penta-, Hepta- und Nonabromid) wurden nur mithilfe von IR- und/oder Raman-Spektroskopie charakterisiert, weshalb ihre Strukturen lediglich auf Basis dieser Daten vorhergesagt wurden. Quantenchemische Rechnungen auf hohem Ab-initio-Niveau, die die schwingungsspektroskopisch vorhergesagte Struktur stützen könnten, sind für das Nonabromid allerdings nicht bekannt. Nur auf HF-Niveau wurden hier Untersuchungen durchgeführt, die allerdings wegen der fehlenden Elektronenkorrelation keine exakte Aussage ermöglichen. Wesentlich häufiger wurden Polybromide als Dianionen, z. B.  $[\text{Br}_8]^{2-}$ ,<sup>[10]</sup>  $[\text{Br}_{10}]^{2-}$ ,<sup>[13]</sup> und  $[\text{Br}_{20}]^{2-}$ ,<sup>[7]</sup> oder als Poly-

bromidnetzwerke,<sup>[7,14–16]</sup> wie  $[\{\text{Br}_3\}^{-1/2}\text{Br}_2]$  und  $[(\text{Br}^-)_2\cdot 3\text{Br}_2]$ , stabilisiert. Diese Verbindungen sind sicherlich nicht nur von akademischem Interesse. So können sie z. B. eine breite Anwendung in Zink-Brom-Batterien,<sup>[17,18]</sup> zur Wasseraufbereitung<sup>[19]</sup> und in selektiven Bromierungen finden.<sup>[20]</sup> Vielversprechend ist auch eine Anwendung als Redoxpaar in Farbstoffsolarzellen (DSSC), die heute ein immer wichtigeres Feld in der Energiegewinnung darstellen.

Hier berichten wir von der ersten Synthese des Nonabromidsalzes  $[\text{NPr}_4][\text{Br}_9]$ . Die Reaktion von Tetrapropylammoniumbromid mit einem Überschuss an Brom führte zur Bildung braunroter Kristalle. Die Kristalle sind relativ stabil und können sogar für einen kurzen Zeitraum an der Luft gehandhabt werden.

Die Einkristallstrukturbestimmung zeigt, dass das Salz  $[\text{NPr}_4][\text{Br}_9]$  in der tetragonalen Raumgruppe  $I\bar{4}$  kristallisiert (Abbildung 1). Ähnlich wie andere bekannte Polyhalogenide ist  $[\text{Br}_9]$  aus einem zentralen Bromidanion  $\text{Br}^-$  aufgebaut, das



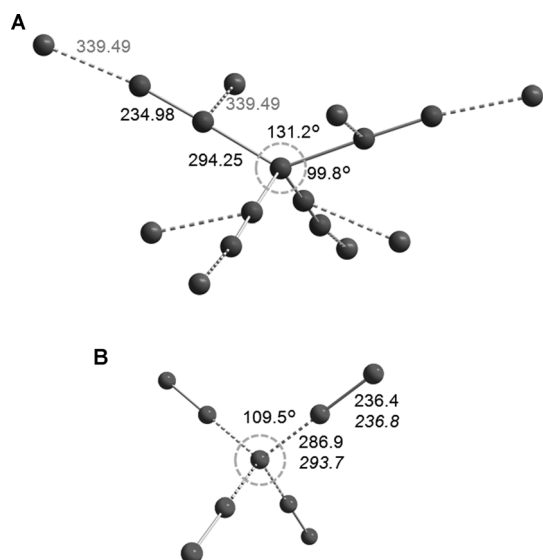
**Abbildung 1.** Dreidimensionales Netzwerk des  $[\text{NPr}_4][\text{Br}_9]$ -Komplexes in der tetragonalen Raumgruppe  $I\bar{4}$ .

Ladung an die end-on koordinierten Lewis-Säuren ( $\text{Br}_2$ ) abgibt (Abbildung 2). Die Ladung wird hier in die antibindenden LUMOs verschoben und schwächt so die Br-Br-Bindung der koordinierten  $\text{Br}_2$ -Moleküle. Diese Bindungsbeschreibung wird dadurch bestätigt, dass die Bindung der terminalen  $\text{Br}_2$ -Liganden um 6.9 pm (235 pm) gegenüber der Bindung in molekularem  $\text{Br}_2$  (228.1 pm)<sup>[21]</sup> verlängert wird. Diese ist aber immer noch kürzer als die auf CCSD(T)/aug-cc-pVTZ-Niveau berechnete  $[\text{Br}_2]^-$ -Bindung mit einer Länge von 286.2 pm. Die hier beobachtete  $[\text{Br}_9]^-$ -Konfiguration

[\*] Dipl.-Chem. H. Haller, M. Ellwanger, Dipl.-Chem. A. Higelin, Dr. S. Riedel  
Institut für Analytische und Anorganische Chemie  
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg  
Albertstraße 21 (Deutschland)  
E-Mail: sebastian.riedel@psichem.de  
Homepage: <http://www.psichem.de>

[\*\*] Wir danken Prof. Ingo Krossing für anregende Diskussionen, Dr. Martin Ade für die Durchführung der TGA-Messungen und Dr. Philipp Eiden für die Hilfe bei den Leitfähigkeitsmessungen. Diese Arbeit wurde unterstützt vom Fonds der chemischen Industrie und der DFG.

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201105237> zu finden.



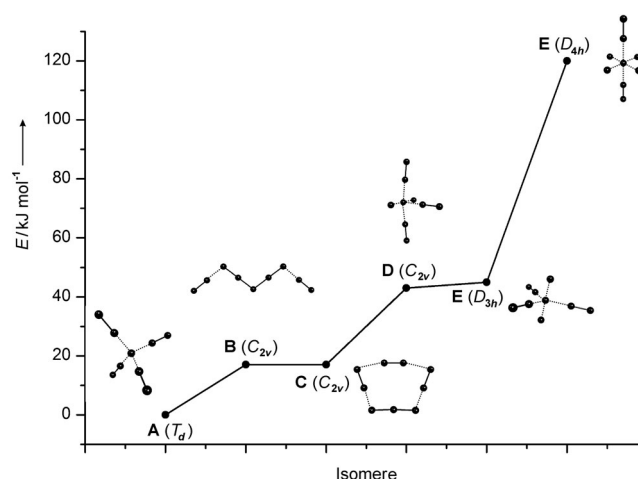
**Abbildung 2.** A) Struktur der  $[\text{Br}_9]^-$ -Einheit im Kristall. B) Optimierte  $[\text{Br}_9]^-$ -Struktur ( $T_d$ -Symmetrie), MP2/def2-TZVPP (normale Schrift), SCS-MP2/def2-TZVPP (Kursivschrift).

unterscheidet sich von jener der literaturbekannten höheren Homologen der Nonaiodide,  $[\text{I}_9]^-$ , von denen die folgenden drei Konfigurationen bekannt sind:  $[\text{I}_3]^- \cdot 3 \text{I}_2$ ,  $[\text{I}_5]^- \cdot 2 \text{I}_2$  oder  $[\text{I}_7]^- \cdot \text{I}_2$ .<sup>[1]</sup>

Zusätzlich zu den bereits beschriebenen Abständen gibt es längere Bindungen zwischen den  $[\text{Br}_9]^-$ -Einheiten von 339.5 pm. Auch diese Bindungen sind kürzer als der doppelte Van-der-Waals-Radius von 370 pm. Diese längeren Kontakte verknüpfen die  $[\text{Br}_9]^-$ -Einheiten zu einem dreidimensionalen Netzwerk (Abbildung 1).

Eine Untersuchung der molekularen  $[\text{Br}_9]^-$ -Einheiten mit quantenchemischen Rechnungen gibt weitere Einblicke in die Chemie dieses Anions. Daher wurden mögliche Isomere auf MP2- und HF-Niveau berechnet. Die tetraedrische Anordnung ( $T_d$ -Symmetrie) von vier  $\text{Br}_2$ -Molekülen um ein Bromidanion wurde dabei als stabilste Konfiguration ermittelt; dies ist in Übereinstimmung mit einer früheren Studie auf HF-Niveau.<sup>[8]</sup> Allerdings zeigte sich bei dieser früheren Studie, dass die weiteren möglichen Strukturisomere von **B** ( $C_{2v}$ ), **E** ( $D_{3h}$ ) und **F** ( $D_{4h}$ ) als Übergangszustände oder Sattelpunkte höherer Ordnung vorliegen (Abbildung 3). Außerdem wurde berechnet, dass keine der geschlossenen Ringstrukturen stabil ist.<sup>[8]</sup> Diese Beobachtung ist in Widerspruch zu unseren Rechnungen auf MP2-Niveau, bei denen die Isomere bei Verwendung der gleichen Symmetriebeschränkungen als tatsächliche Minima auf der Hyperfläche ermittelt wurden (Abbildung 3). Darüber hinaus sind auf diesem Niveau auch die Ringstrukturen als stabil anzusehen, da eine  $\text{Br}_2$ -Eliminierung ausgehend von der Minimumstruktur **C** auf MP2/def2-TZVPP-Niveau als endotherm (29.4 kJ mol<sup>-1</sup>) berechnet wurde.

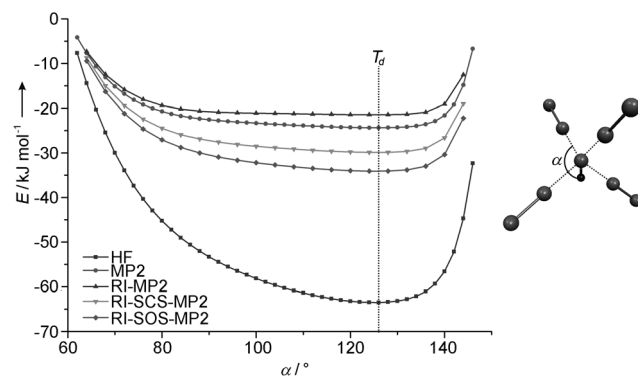
Diese Diskrepanz ist hauptsächlich der fehlenden Elektronenkorrelation bei der HF-Methode zuzuschreiben, während DFT-Methoden unsere Ergebnisse auf MP2-Niveau reproduziert haben. Nichtsdestoweniger kann die experimentelle  $[\text{Br}_9]^-$ -Struktur im Kristall im Prinzip als verzerrte te-



**Abbildung 3.** Diagramm der Potentialfläche von  $[\text{Br}_9]^-$ -Isomeren, berechnet auf RI-MP2/def2-TZVPP-Niveau. Die Werte entsprechen Energien in kJ mol<sup>-1</sup> relativ zum stabilsten Isomer A. A: 0, B: 17, C: 17, D: 43, E: 45, F: 120 kJ mol<sup>-1</sup>.

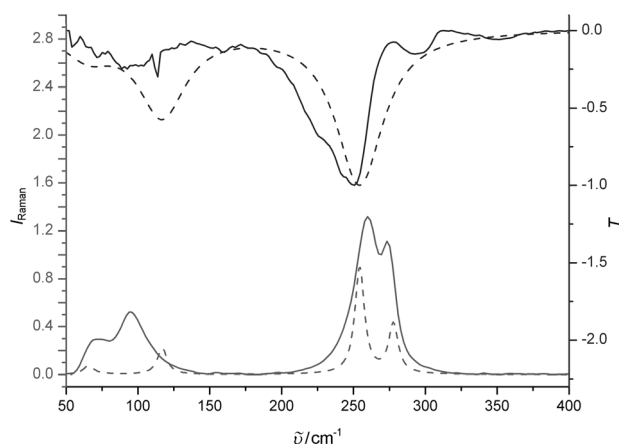
traedrische Struktur interpretiert werden. Dieser beobachtete Unterschied zwischen Kristall- und Gasphasenstruktur kann hauptsächlich Kristallpackungseffekten zugeschrieben werden. Das sukzessive Scannen der Winkelöffnung auf verschiedenen Theorieniveaus zeigte in der Tat ein sehr flaches Energieprofil über einen großen Bereich des Bindungswinkels  $\alpha$ , was eine große Bandbreite an Konfigurationen ermöglicht (Abbildung 4).

Allerdings hat dieser Kristallpackungseffekt so gut wie keinen Einfluss auf das zu erwartende Schwingungsspektrum von  $[\text{NPr}_4][\text{Br}_9]$ . Es zeigte sich, dass das Polybromid ein her-



**Abbildung 4.** Energieprofil der  $[\text{Br}_9]^-$ - $\alpha$ -Winkelöffnung.

vorrager Raman-Streuer ist, was die Raman-Spektroskopie hier zur Methode der Wahl macht. Die experimentellen und berechneten ( $[\text{Br}_9]^-$  in  $T_d$ -Symmetrie) Raman-Spektren sind in sehr guter Übereinstimmung (Abbildung 5). Wegen der Elektronendonierung in das LUMO der koordinierten  $\text{Br}_2$ -Einheit und der sich daraus ergebenden Bindungsschwächung beobachten wir außerdem eine Rotverschiebung von koordiniertem  $\text{Br}_2$  gegenüber freiem  $\text{Br}_2$  um 45 cm<sup>-1</sup>.



**Abbildung 5.** Vergleich von experimentellen Schwingungsspektren (Raman: durchgehende Linie unten, IR: durchgehende Linie oben) und berechneten Spektren auf RI-MP2/def2-TZVPP-Niveau (gestrichelte Linien); Raman-Intensitäten auf HF-Niveau berechnet. [A<sub>1</sub>: Raman: 274 cm<sup>-1</sup> (ber.: 277 cm<sup>-1</sup>); T<sub>2</sub>: Raman: 259 cm<sup>-1</sup>; IR: 250 und 113 cm<sup>-1</sup> (ber.: 255 cm<sup>-1</sup>).

Das Polybromid zeigt eine relativ geringe Bromflüchtigkeit, wenn man die Gasphase über der Substanz mit der über elementarem Brom vergleicht. Um die thermische Zersetzung zu untersuchen, haben wir eine thermogravimetrische Analyse von [NPr<sub>4</sub>][Br<sub>9</sub>] durchgeführt. Der Schmelzpunkt wurde zu nur 37.5°C bestimmt (siehe Hintergrundinformationen). Danach fanden wir ein kontinuierliches Abdampfen von Brom bis 233.3°C, mit der charakteristischen Zersetzung von [NPr<sub>4</sub>]Br bei 264.3°C (Literatur: 265°C). Dieser niedrige Dampfdruck von Br<sub>2</sub> sowie der niedrige Schmelzpunkt sind Anzeichen dafür, dass wir das hier beschriebene Polybromid als ionische Flüssigkeit klassifizieren können.

Um die Beobachtung der Bromflüchtigkeit des Nonabromids einordnen zu können, haben wir die thermochemische Stabilität einiger Polybromide mit quantenchemischen Rechnungen untersucht (Tabelle 1). Der bevorzugte Zerfallsweg von [Br<sub>3</sub>]<sup>-</sup> ist die Eliminierung von Br<sub>2</sub>, die mit 127.4 kJ mol<sup>-1</sup> gegenüber derjenigen von [Br<sub>2</sub>]<sup>-</sup> mit 207.4 kJ mol<sup>-1</sup> auf CCSD(T)/def2-TZVPP-Niveau als endotherm berechnet wurde. Betrachtet man die gesamte Reihe von [Br<sub>3</sub>]<sup>-</sup> bis [Br<sub>11</sub>]<sup>-</sup>, findet man eine Abnahme der Elimi-

nierungsenergie von Br<sub>2</sub> mit der Größe des Polybromidmonoanions. Die größte Veränderung wird zwischen [Br<sub>3</sub>]<sup>-</sup> und [Br<sub>5</sub>]<sup>-</sup> mit 127.4 bzw. 56.3 kJ mol<sup>-1</sup> gefunden. Eine weitere Br<sub>2</sub>-Eliminierung ausgehend von [Br<sub>7</sub>]<sup>-</sup> oder [Br<sub>9</sub>]<sup>-</sup> wurde zu 43.0 bzw. 36.7 kJ mol<sup>-1</sup> auf SCS-MP2-Niveau berechnet.

Außerdem zeigen quantenmechanische Rechnungen, dass das bis heute unbekannte [Br<sub>11</sub>]<sup>-</sup> gegen eine Eliminierung von Br<sub>2</sub> stabil ist (Tabelle 1). Strukturell konnten zwei Minima auf der Potentialhyperfläche lokalisiert werden, die sich energetisch um weniger als 1 kJ mol<sup>-1</sup> unterscheiden. Eine Konfiguration zeigt eine quadratisch-pyramidale Anordnung (C<sub>4v</sub>-Symmetrie) von fünf Br<sub>2</sub>-Molekülen um ein Bromidion; für die zweite Konfiguration wurde eine trigonal-bipyramidale Anordnung mit D<sub>3h</sub>-Symmetrie berechnet (siehe Hintergrundinformationen). Weiterhin erreicht die zusätzliche Addition von Brom ein Energieplateau bei [Br<sub>9</sub>]<sup>-</sup>, da eine weitere Bromkoordination auf SCS-MP2-Niveau nur mit ca. 35 kJ mol<sup>-1</sup> begünstigt ist, wogegen eine frühere Koordination von Br<sub>2</sub> die Polybromidmonoanionen stärker stabilisiert hat (Tabelle 1).

Zum besseren Vergleich der Stabilität der Polybromide haben wir die Thermochemie der entsprechenden Polyiodidmonoanionen von [I<sub>3</sub>]<sup>-</sup> bis [I<sub>9</sub>]<sup>-</sup> untersucht. Zwar sind die Strukturen der höheren Polyiodide [I<sub>7</sub>]<sup>-</sup> und [I<sub>9</sub>]<sup>-</sup> in C<sub>3v</sub>- und T<sub>d</sub>-Symmetrie experimentell unbekannt, jedoch wurden entsprechende Minima auf der Energiepotentialfläche gefunden. Unsere Rechnungen zeigen, dass die Polyiodidanionen mit 5–10 kJ mol<sup>-1</sup> auf SCS-MP2-Niveau geringfügig stärker stabilisiert werden als ihre leichteren Homologen. Die Bedeutung der Dispersionswechselwirkung wurde mithilfe der Dispersionskorrektur von Grimme<sup>[22]</sup> evaluiert. Es wurde gezeigt, dass die Dispersionskorrektur für beide Halogene in etwa auf demselben Niveau liegt, wobei ihr Einfluss auf die höheren Polyhalogenide zunimmt (Tabelle S13 der Hintergrundinformationen). Zudem wurde die Bedeutung der Spin-Bahn-Kopplung auf die thermochemische Stabilität mithilfe eines zweikomponentigen Verfahrens auf BP86-Niveau berechnet. Es stellte sich heraus, dass dieser relativistische Effekt einen zu vernachlässigenden Beitrag zur Stabilisierung leistet (Tabelle S13 der Hintergrundinformationen). Die berechneten thermochemischen Daten auf SCS-MP2-Niveau sind in äußerst guter Übereinstimmung mit den hochgenauen CCSD(T)-Werten, was eine zuverlässige thermochemische Abschätzung sogar für große Polybromidnetzwerke ermöglicht (Tabelle 1).

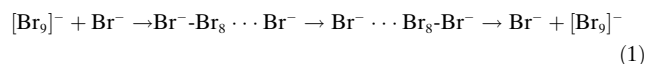
Solche höheren Polybromidnetzwerke könnten wichtige Beiträge zur beobachteten, ungewöhnlich hohen Leitfähigkeit von Br<sup>-</sup>/Br<sub>2</sub>-Mischungen leisten.<sup>[26]</sup> Leitfähigkeitsuntersuchungen von elementarem Brom und Iod unter Verwendung des entsprechenden Anions in der festen und flüssigen Phase lassen darauf schließen, dass die Leitfähigkeit auf einem Grotthuss-ähnlichen Mechanismus beruht.<sup>[26–29]</sup> Basierend auf diesen

**Tabelle 1:** Berechnete Reaktionsenergien (kJ mol<sup>-1</sup>) von Polybromidmonoanionen auf verschiedenen Niveaus, basierend auf RI-MP2/def2-TZVPP-optimierten Strukturen.

| Reaktion <sup>[a]</sup>   | MP2   | SCS-MP2 | SOS-MP2 | CCSD  | CCSD(T) |
|---|-------|---------|---------|-------|---------|
| a) [Br <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> → Br <sub>2</sub> + Br <sup>-</sup>                  | 138.5 | 126.9   | 121.1   | 114.3 | 127.4   |
| b) [Br <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> → [Br <sub>2</sub> ] <sup>-</sup> + Br               | 229.1 | 214.8   | 207.6   | 186.7 | 207.4   |
| c) [Br <sub>5</sub> ] <sup>-</sup> → [Br <sub>3</sub> ] <sup>-</sup> + Br <sub>2</sub>  | 66.1  | 55.6    | 50.4    | 47.0  | 56.3    |
| d) [Br <sub>7</sub> ] <sup>-</sup> → [Br <sub>5</sub> ] <sup>-</sup> + Br <sub>2</sub>  | 51.1  | 43.0    | 39.0    | 38.5  | 43.6    |
| e) [Br <sub>9</sub> ] <sup>-</sup> → [Br <sub>7</sub> ] <sup>-</sup> + Br <sub>2</sub>  | 43.8  | 36.7    | 33.2    |       |         |
| f) [Br <sub>11</sub> ] <sup>-</sup> → [Br <sub>9</sub> ] <sup>-</sup> + Br <sub>2</sub> | 43.0  | 34.7    | 30.6    |       |         |
| g) [Br <sub>5</sub> ] <sup>-</sup> → 2 Br <sub>2</sub> + Br <sup>-</sup>                | 204.6 | 182.5   | 171.5   | 161.4 | 183.7   |
| h) [Br <sub>7</sub> ] <sup>-</sup> → 3 Br <sub>2</sub> + Br <sup>-</sup>                | 255.8 | 225.6   | 210.5   |       |         |
| i) [Br <sub>9</sub> ] <sup>-</sup> → 4 Br <sub>2</sub> + Br <sup>-</sup>                | 299.6 | 262.3   | 243.7   |       |         |
| j) [Br <sub>11</sub> ] <sup>-</sup> → 5 Br <sub>2</sub> + Br <sup>-</sup>               | 342.6 | 297.0   | 274.2   |       |         |

[a] Dissoziationsenergien: a) DFT-LSD-NL-Niveau: 135.1 kJ mol<sup>-1</sup>,<sup>[23]</sup> MP2: 120.6 kJ mol<sup>-1</sup>,<sup>[24]</sup> 159.2 kJ mol<sup>-1</sup>,<sup>[25]</sup> b) DFT-LSD-NL: 200.7 kJ mol<sup>-1</sup>,<sup>[23]</sup> 221.9 kJ mol<sup>-1</sup>,<sup>[25]</sup> c) DFT-LSD-NL: 59.8 kJ mol<sup>-1</sup>,<sup>[23]</sup>

früheren Erfahrungen haben wir die Leitfähigkeit von  $[\text{NPr}_4][\text{Br}_9]$  bei Temperaturen von 20 bis 65 °C gemessen (siehe Hintergrundinformationen). Schon bei 25.7 °C, wo die Leitfähigkeit des Nonabromids in der unterkühlten Schmelze gemessen wurde, beobachteten wir eine überraschend hohe Leitfähigkeit von  $22.8 \text{ mS cm}^{-1}$ . Wie erwartet, steigt die Leitfähigkeit mit der Temperatur. Bei 52 °C wurde ein überaus hoher Wert von  $52.6 \text{ mS cm}^{-1}$  erreicht, was in der Tat einen Grotthuss-ähnlichen Mechanismus vermuten lässt, bei dem die Ladung über die  $[\text{Br}_9]^-$ -Einheiten transferiert wird [Gl. (1)].



Wir haben hier über die erste Kristallstruktur und quantenchemische Berechnungen eines höheren Polybromidmonoanions berichtet. Die Veränderung der Struktur von  $[\text{NPr}_4][\text{Br}_9]$  gegenüber der ideal tetraedrischen Umgebung (Gasphasenstruktur) kann mit Kristallpackungseffekten erklärt werden und wurde mithilfe von sukzessiven Scans der Potentialfläche um den Bindungswinkel untersucht. Es wurde gezeigt, dass die Potentialhyperfläche einen äußerst flachen Verlauf aufweist. Zusätzliche Charakterisierungen wurden mithilfe von Raman- und IR-Spektroskopie vorgenommen, die auf einen quantitativen Umsatz schließen lassen.

Die leichte Herstell- und Handhabbarkeit bei Raumtemperatur und an Luft machen diesen Komplex zu einem idealen Reagens für z. B. Bromierungen. Außerdem kann die Verbindung wegen ihrer hohen Leitfähigkeit als flüssiger Elektrolyt in Batterien oder in Farbstoffsolarzellen (DSSCs) Anwendung finden. Gerade in DSSCs ist die Reduktion der Farbstoffkationen durch flüssige Elektrolyte eine wesentliche Komponente. Der in solchen Anwendungen am häufigsten eingesetzte Elektrolyt ist das Iodid/Triiodid ( $\text{I}^-/\text{I}_3^-$ )-System, das beispielsweise in Acetonitril oder in ionischen Flüssigkeiten gelöst wird.<sup>[30–32]</sup> Das hier vorgestellte, neue Redoxpaar ( $\text{Br}^-/\text{Br}_9^-$ ) würde gerade in solchen Anwendungen ein neues Potentialfenster eröffnen, und das ohne die Notwendigkeit eines zusätzlichen Lösungsmittels. Weitere Untersuchungen zu Polyhalogeniden und ihren Anwendungen finden derzeit in unserer Gruppe statt.

## Experimentelles

Alle Experimente wurden mithilfe von Standard-Schlenk-Techniken durchgeführt. Zu Tetrapropylammoniumbromid (Acros Organics, 98 %) wurde Brom (Merck) im Verhältnis 1:8 zugegeben oder zukondensiert, und es wurde eine rotbraune Flüssigkeit erhalten. Nach einigen Tagen bei Raumtemperatur unter Argon wurden entsprechende rotbraune Kristalle von  $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)]_4[\text{Br}_9]$  erhalten.

Die FT-Raman-Spektren wurden mit einem Bruker-Vertex-70-Spektrometer, ausgestattet mit einem RAM-II-Modul und einem Flüssigstickstoff-gekühlten Ge-Detektor (Rückstreunungsmodus), in abgeschmolzenen Glaskapillaren bei Raumtemperatur aufgenommen (1064 nm, 10 mW Leistung, Auflösung  $4 \text{ cm}^{-1}$ ). IR-Spektren wurden mit einem Nicolet-Magna-IR-760-Spektrometer unter Verwendung einer Diamant-Orbit-ATR-Einheit aufgenommen (ATR = abgeschwächte Totalreflexion). Die Spektren wurden auf Grundlage der Eindringtiefe und der Brechungsindexabhängigkeit von Intensi-

täten und Frequenzen mit Standardtechniken, die in dem OMNIC-Softwarepaket enthalten sind, korrigiert.

Gleichzeitige thermogravimetrische (TG-) und differential-thermoanalytische (DTA-)Messungen wurde auf einen STA 429 (Netzsch) durchgeführt. Die Probe wurde in einem Korundtiegel in synthetischer trockener Luft ( $200 \text{ mL min}^{-1}$ ) von Raumtemperatur auf 550 °C mit einer Heizgeschwindigkeit von  $5^\circ\text{C min}^{-1}$  erhitzt. Als DTA-Referenz wurde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  verwendet. Geringe Mengen von schwarzem Kohlenstoff verblieben im Korundtiegel.

Leitfähigkeitsmessungen erfolgten mit einem S30 SevenEasy (Mettler Toledo) unter Verwendung einer Platinelektrode InLab710 mit einer Zellkonstanten von  $0.8096 \text{ cm}^{-1}$  in einer mit 3.5 mL Probe gefüllten Zelle.

Kristalldaten für  $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]^+[\text{Br}_9]^-$ :  $\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{NBr}_9$ ,  $M_w = 905.50 \text{ g mol}^{-1}$ , tetragonal, Raumgruppe  $I4$ ,  $a = b = 12.112(3)$ ,  $c = 8.666(2) \text{ Å}$ ,  $\alpha = 90$ ,  $\beta = 90$ ,  $\gamma = 90^\circ$ ,  $V = 1271.2(4) \text{ Å}^3$ ,  $Z = 2$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 2.365 \text{ Mg m}^{-3}$ ,  $F(000) = 844$ ,  $\lambda = 0.71073 \text{ Å}$ ,  $T = 100(2) \text{ K}$ , Absorptionskoeffizient  $= 14.188 \text{ mm}^{-1}$ , Absorptionskorrektur: Multi-Scan,  $T_{\text{min}} = 0.3156$ ,  $T_{\text{max}} = 0.7469$ . Die Strukturdaten wurden auf einem Bruker-SMART-APEX2-CCD-Flächendetektor-Diffraktometer mit  $\text{Mo-K}_\alpha$ -Strahlung aufgenommen. Ein Einkristall wurde bei Raumtemperatur mit Perfluoretheröl bedeckt und auf einem 0.1-mm-Micromount aufgesetzt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden in SHELXTL<sup>[33]</sup> und OLEX2<sup>[34]</sup> gelöst und nach kleinsten Quadraten verfeinert, mit gewichteten  $F^2$ -Werten aller Reflexe. Die endgültigen Verfeinerungen konvergierten bei  $\text{Goof} = 1.014$ ,  $R1 = 0.0357$  und  $wR2 = 0.0824$  für alle Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ). Die Wasserstoffatome wurden während der Verfeinerung in berechnete Positionen eingefügt. Alle Versuche, die Positionen der Wasserstoffatome in den Differenz-Fourier-Karten zu finden, scheiterten. Die Grafiken wurden mithilfe von Diamond generiert.<sup>[35]</sup> CCDC 835811 ( $[\text{N}(\text{C}_3\text{H}_7)_4]^+[\text{Br}_9]^-$ ) enthält 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](http://www.ccdc.cam.ac.uk/data_request/cif) erhältlich.

Quantenchemische Rechnungen: Alle Molekülstrukturen wurden auf DFT-Niveau BP86,<sup>[36–40]</sup> PBE0<sup>[36,37,41–43]</sup> sowie Ab-initio-HF und -MP2 mit dem Programm Turbomole 6.2<sup>[44]</sup> optimiert. Die im Programmpaket enthaltenen def-SV(P)- und def2-TZVPP-Basisätze zusammen mit quasirelativistischen energiejustierten Small-Core-Pseudopotentialen (effective-core potentials, ECP) der Stuttgart/Köln-Gruppe für Iod<sup>[45]</sup> wurden verwendet. Alle Rechnungen wurden mit Turbomole V6.2 und den darin implementierten analytischen Gradientenmethoden durchgeführt. Die Werte aus Spin-skalierten MP2-Rechnungen (SCS<sup>[46]</sup> oder SOS<sup>[47]</sup> siehe Hintergrundinformationen), ebenso wie die Coupled-Cluster-Werte, wurden mit voroptimierten RI-MP2/def2-TZVPP-Strukturen erhalten. Minima auf der Energiepotentialfläche wurden, unter Verwendung numerischer zweiter Ableitungen basierend auf Energien und analytischen Gradienten, durch harmonische Schwingungsfrequenzanalysen bestimmt. Wir geben relative Energien ohne Nullpunktschwingungskorrekturen an, da diese die Thermochemie nur unwesentlich verändern. Spin-Bahn-Beiträge wurden in dieser Arbeit nur für Iod berücksichtigt.

Eingegangen am 26. Juli 2011,  
veränderte Fassung am 30. August 2011  
Online veröffentlicht am 6. Oktober 2011

**Stichwörter:** Elektrolyte · Ionische Flüssigkeiten · Leitfähige Materialien · Polybromide · Polyiodide · Quantenmechanische Rechnungen

- [1] P. H. Svensson, L. Kloo, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1649.
- [2] P. Deplano, J. R. Ferraro, M. L. Mercuri, E. F. Trogu, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *188*, 71.



- [3] S. M. Jørgensen, *J. Prakt. Chem.* **1870**, 2, 347.
- [4] C. Walbaum, I. Pantenburg, P. Junk, G. B. Deacon, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 1444.
- [5] C. Walbaum, I. Pantenburg, G. Meyer, *Z. Naturforsch. B* **2010**, 65, 1077.
- [6] C. Link, I. Pantenburg, G. Meyer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, 634, 616.
- [7] M. Wolff, J. Meyer, C. Feldmann, *Angew. Chem.* **2011**, 123, 5073; *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 4970.
- [8] X. Chen, M. A. Rickard, J. W. Hull, Jr., C. Zheng, A. Leugers, P. Simoncic, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 8684.
- [9] S. Riedel, T. Köchner, X. Wang, L. Andrews, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 7156.
- [10] K. N. Robertson, P. K. Bakshi, T. S. Cameron, O. Knop, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 104.
- [11] K. O. Strømme, *Acta Chem. Scand.* **1959**, 13, 2089.
- [12] G. L. Breneman, R. D. Willett, *Acta Crystallographica* **1967**, 23, 334.
- [13] C. W. Cunningham, G. R. Burns, V. McKee, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, 167, 135.
- [14] N. Bricklebank, P. J. Skabara, D. E. Hibbs, M. B. Hursthouse, K. M. Abdul Malik, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 3007.
- [15] M. C. Aragoni, M. Arca, F. A. Devillanova, M. B. Hursthouse, S. L. Huth, F. Isaia, V. Lippolis, A. Mancini, H. Ogilvie, *Inorg. Chem. Commun.* **2005**, 8, 79.
- [16] M. C. Aragoni, M. Arca, F. A. Devillanova, F. Isaia, V. Lippolis, A. Mancini, L. Pala, A. M. Z. Slawin, J. D. Woollins, *Chem. Commun.* **2003**, 2226.
- [17] P. Singh, B. Jonshagen, *Bull. Electrochem.* **1990**, 6, 251.
- [18] P. Singh, B. Jonshagen, *J. Power Sources* **1991**, 35, 405.
- [19] R. D. Goodenough, J. F. Mills, J. Place, *Environ. Sci. Technol.* **1969**, 3, 854.
- [20] M.-F. Ruasse, G. L. Moro, B. Galland, R. Bianchini, C. Chiappe, G. Bellucci, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 12492.
- [21] K. P. Huber, G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, 4: Constants of Diatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, **1979**.
- [22] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104.
- [23] P. Schuster, H. Mikosch, G. Bauer, *J. Chem. Phys.* **1998**, 109, 1833.
- [24] J. J. Novoa, F. Mota, S. Alvarez, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 6561.
- [25] G. L. Gutsev, *Zh. Fiz. Khim.* **1992**, 66, 2998.
- [26] I. Rubinstein, M. Bixon, E. Gileadi, *J. Phys. Chem.* **1980**, 84, 715.
- [27] I. Rubinstein, E. Gileadi, *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* **1980**, 108, 191.
- [28] E. Gileadi, E. Kirowa-Eisner, *Electrochim. Acta* **2006**, 51, 6003.
- [29] A. Bretstovisky, E. Kirowa-Eisner, E. Gileadi, *Electrochim. Acta* **1986**, 31, 1553.
- [30] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Grätzel, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6382.
- [31] A. Hagfeldt, M. Grätzel, *Chem. Rev.* **1995**, 95, 49.
- [32] R. Kawano, M. Watanabe, *Chem. Commun.* **2003**, 330.
- [33] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, 64, 112.
- [34] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 339.
- [35] K. Brandenburg, 3.1 ed., Crystal Impact GbR, Bonn, **2009**.
- [36] P. A. M. Dirac, *Proc. R. Soc. London Ser. A* **1929**, 123, 714.
- [37] J. C. Slater, *Phys. Rev.* **1951**, 81, 385.
- [38] S. H. Vosko, L. Wilk, M. Nusair, *Can. J. Phys.* **1980**, 58, 1200.
- [39] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, 38, 3098.
- [40] J. P. Perdew, *Phys. Rev. B* **1986**, 33, 8822.
- [41] J. P. Perdew, Y. Wang, *Phys. Rev. B* **1992**, 45, 13244.
- [42] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865.
- [43] J. P. Perdew, M. Ernzerhof, K. Burke, *J. Chem. Phys.* **1996**, 105, 9982.
- [44] Turbomole V6.2, a development of University of Karlsruhe and Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe, **2011**, <http://www.turbomole.com>.
- [45] K. A. Peterson, D. Figgen, E. Goll, S. H. M. Dolg, *J. Chem. Phys.* **2003**, 119, 11113.
- [46] S. Grimme, *J. Chem. Phys.* **2003**, 118, 9095.
- [47] Y. Jung, R. C. Lochan, A. D. Dutoi, M. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 9793.