

Ein durch Halogen-Halogen-Wechselwirkungen zusammengehaltenes 2D-Polychloridnetzwerk

Robin Brückner, Heike Haller, Simon Steinhauer, Carsten Müller und Sebastian Riedel*

Abstract: Aus einem Eutektikum zweier ionischer Flüssigkeiten wurde das neuartige Polychlorid $[\text{Et}_4\text{N}]_2[(\text{Cl}_3)_2\text{Cl}_2]$ kristallisiert, welches eine anionische Schichtstruktur aus einem 2D-Polychloridnetzwerk besitzt. Aufgrund ihres niedrigen Schmelzpunkts und Dampfdrucks kann die Verbindung als RTIL (room temperature ionic liquid) beschrieben werden. Die Verbindung wurde mittels IR- und Raman-Spektroskopie sowie Einkristall-Röntgenstrukturanalyse vollständig charakterisiert. Quantenchemische Festkörperberechnungen bestätigen die experimentellen Ergebnisse und geben weitere Einblicke in die Bindungssituation.

Die Polyhalogenchemie stellt ein weites wissenschaftliches Feld dar, das schon seit mehr als einhundert Jahren erforscht wird. Für lange Zeit waren Polyiodide die einzigen bekannten Polyhalogenide.^[1] Später wurden sowohl das Tribromidmonoanion $[\text{Br}_3]^-$ als auch das Trichloridmonoanion $[\text{Cl}_3]^-$ charakterisiert.^[2] In den letzten Jahren konnten im Bereich der Polyhalogenchemie neuartige Monoanionen wie $[\text{Br}_9]^-$ oder $[\text{Br}_{11}]^{[3-5]}$ sowie Dianionen wie $[\text{Br}_{20}]^{2-}$ charakterisiert werden.^[6,7] Diese neuartigen Verbindungen zeigen einzigartige Eigenschaften und lassen sich auch in größeren Mengen gut herstellen.

Zusätzlich zu ihrer Anwendung als Halogenierungsmittel^[8] haben diese Verbindungen ein großes Potential zur Anwendung als ionische Flüssigkeiten oder als Elektrolytmaterialien, z. B. in Redox-Flow-Batterien.^[9] Wie die Polybromide haben auch Polychloride als einfach handhabbare Chlorierungsmittel ein bedeutendes Anwendungspotential. Die Tatsache, dass Chlor in der Synthese von 55 % aller industriell produzierten Chemikalien zum Einsatz kommt, verdeutlicht die Wichtigkeit der Polychloridchemie.^[10]

Dementsprechend überrascht es, dass die Chemie der leichteren Halogene, insbesondere des Chlors, noch recht wenig erforscht ist. Im Fall des Chlors ist die einzige bekannte Struktur neben $[\text{Cl}_3]^-$ das $[\text{Cl}_3 \cdots \text{Cl}_2]^-$, welches von Taraba et al. 2003 charakterisiert wurde.^[11] Diese Kristallstruktur besteht aus einem $[\text{Cl}_3]^-$ -Anion, welches durch ein weiteres

Cl_2 -Molekül koordiniert wird. Somit bildet es eine unregelmäßig geformte „hockey-stick“-artige Struktur in C_s -Symmetrie aus. Dies steht jedoch in Widerspruch mit quantenchemischen Rechnungen, die für isoliertes $[\text{Cl}_3]^-$ eine V-förmige Struktur vorhersagen (C_{2v}), wie sie auch für die ähnlichen Pentahalogenide des Broms und Iods zu beobachten ist.^[12] Hochgenaue Coupled-Cluster-Rechnungen dagegen sagen für isoliertes $[\text{F}_3]^-$ eine „hockey-stick“-artige Struktur als geringfügig stabiler voraus.

In einer vor kurzem veröffentlichten Untersuchung von Polyfluoriden mittels Matrixisolationsspektroskopie konnte gezeigt werden, dass auch $[\text{F}_3]^-$ im Gegensatz zu den oben erwähnten Berechnungen eine V-förmige Struktur aufweist.^[13] Darüber hinaus wurde ebenfalls das kleinere Trifluoridanion $[\text{F}_3]^-$ in Edelgasmatrizen bei 4 und 10 K beobachtet und näher charakterisiert.^[14]

An dieser Stelle berichten wir über die Synthese eines höheren Polychloridnetzwerks $[\text{Et}_4\text{N}]_2[(\text{Cl}_3)_2\text{Cl}_2]$. Die $[\text{Cl}_3]^-$ - und Cl_2 -Einheiten bilden eine Schichtstruktur, die am besten als 2D-Polychloridnetzwerk beschrieben werden kann. Die Verbindung wurde aus einer eutektischen Mischung der ionischen Flüssigkeiten (ILs) *N*-Butyl-*N*-methylpyrrolidiniumchlorid [BMP]Cl und *N*-Butyl-*N*-methylpyrrolidiniumtriflat [BMP]OTf kristallisiert, der zusätzlich Tetraethylammoniumchlorid ($[\text{Et}_4\text{N}]\text{Cl}$) zugesetzt wurde. Die Synthese erfolgte analog dem bekannten Ansatz zur Synthese von $[\text{Br}_{20}]^{2-}$ von Feldmann et al. aus dem Jahr 2011.^[6] Die Kombination der beiden ILs führt zu einer Schmelzpunktserniedrigung auf ca. 0 °C – deutlich niedriger als der Schmelzpunkt der reinen ILs ([BMP]Cl 124 °C, [BMP]OTf 4 °C). Die Zugabe von $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Cl}$ sowie von Cl_2 führt zu einer deutlichen Absenkung des entsprechenden Schmelzpunkts auf unter –30 °C. Die Löslichkeit von Chlor in [BMP]OTf und [BMP]Cl wurde auf 3.6 Gew.-% (13.1 Mol.-%) bzw. 33.9 Gew.-% (56.1 Mol.-%) bestimmt. Die deutlich bessere Löslichkeit von Chlor in [BMP]Cl ist auf die Bildung von Polychloriden zurückzuführen (siehe Raman-Spektrum in Abbildung S1 in den Hintergrundinformationen). Wird das Gemisch aus [BMP]Cl, [BMP]OTf, $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Cl}$ und Cl_2 unter –15 °C gekühlt, kristallisiert $[\text{Et}_4\text{N}]_2[(\text{Cl}_3)_2\text{Cl}_2]$ in Form von farblosen, plättchenförmigen Kristallen, die sich oberhalb von –9 °C wieder auflösen.

Die Kristallstruktur, welche aus Schichten von Polychloridanion mit dazwischen befindlichen Kationen besteht, wurde mittels Röntgenstrukturanalyse bestimmt (Abbildungen 1 und 2). Das Salz $[\text{Et}_4\text{N}]_2[(\text{Cl}_3)_2\text{Cl}_2]$ kristallisiert monoklin in der Raumgruppe $C2/m$. Wie bei fast allen Polyhalogeniden besteht die Struktur aus drei unterschiedlichen Bausteinen: Cl^- und $[\text{Cl}_3]^-$ als Lewis-Basen und Cl_2 als Lewis-Säure. Ein zentrales Cl^- (5) und eine verbrückende Cl_2 -Ein-

[*] R. Brückner, Dr. H. Haller, Dr. S. Steinhauer, Prof. S. Riedel
Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
Institut für Chemie und Biochemie – Anorganische Chemie
Fabeckstraße 34/36, 14195 Berlin (Deutschland)
E-Mail: s.riedel@fu-berlin.de

Dr. C. Müller
Fachbereich Biologie, Chemie, Pharmazie
Institut für Chemie und Biochemie – Theoretische Chemie
Takustraße 3, 14195 Berlin (Deutschland)

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind im WWW unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201507948> zu finden.

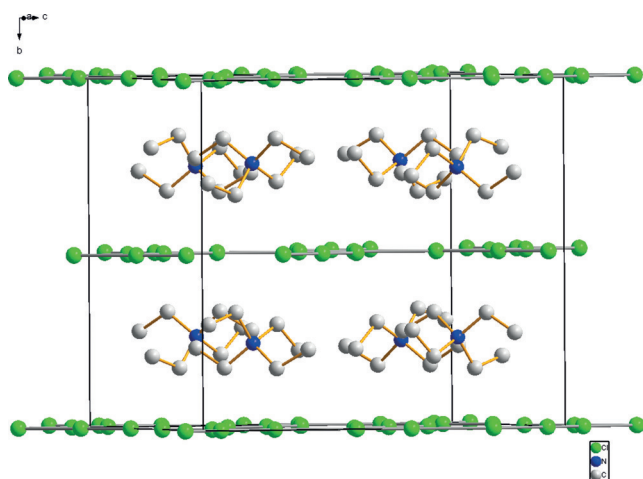


Abbildung 1. Kristallstruktur von $[\text{Et}_4\text{N}]_2[(\text{Cl}_3)_2\cdot\text{Cl}_2]$ entlang der a -Achse.



Abbildung 2. Ansicht der anionischen Schichtstruktur von $[\text{Et}_4\text{N}]_2-[(\text{Cl}_3)_2\cdot\text{Cl}_2]$ (Ellipsoide mit 50% Wahrscheinlichkeit). Bindungslängen in pm und -winkel in $^\circ$: r_{56} 255.8(3), r_{67} 211.0(3), r_{23} 223.2(2), r_{24} 234.6(2), $r_{11'}$ 202.3(3), $r_{88'}$ 203.7(4), r_{15} 301.9(2), r_{58} 292.0(3); α_{567} 177.4(2), α_{423} 176.5(1).

heit in zwei verschiedenen kristallographischen Positionen (1-1' und 8-8') bilden eine lineare Kette. Die Bindungen der koordinierten Chlormoleküle sind nur geringfügig länger als im freiem Cl_2 (199.4(2) pm),^[15] wie bereits von anderen koordinierten Cl_2 -Einheiten bekannt ist.^[11] Eine zusätzliche Cl_2 -Einheit (6-7) koordiniert end-on orthogonal zur Kette. Diese Koordination ist bedeutend stärker (255.7(6) pm) als die der verbrückenden Einheiten und kann so auch als verzerrtes $[\text{Cl}_3]^-$ -Anion ($\beta\text{-Cl}_3$) angesehen werden. Die Bindungen zwischen dieser $[\text{Cl}_3]^-$ -Einheit und den zwei koordinierten Cl_2 -Einheiten betragen 301.9(1) bzw. 291.9(5) pm und sind somit wesentlich länger als normale Cl-Cl-Bindungen, aber immer noch merklich kürzer als die Summe der Van-der-Waals-Radien (350 pm).^[16] Die parallelen Ketten lagern sich zu

planaren Schichten zusammen. Zwischen den Ketten befindet sich ein weiteres $[\text{Cl}_3]^-$ -Anion ($\alpha\text{-Cl}_3$), das keinerlei Koordination zum Polychloridgerüst zeigt und im Gegensatz zum $\beta\text{-Cl}_3$ nahezu symmetrisch mit einem Bindungslängenunterschied von nur 11.4 pm vorliegt. Von allen fünf bekannten Kristallstrukturen, die ein $[\text{Cl}_3]^-$ -Anion enthalten, ist dies die gleichmäßigste.^[17]

Die DFT-Strukturoptimierung der internen Koordinaten (Zellparameter festgehalten) wurde mit dem B3LYP-Funktional mit Dispersionskorrektur (D2 nach Grimme)^[18] durchgeführt. Daten der Röntgenstrukturanalyse sollten überprüft, IR- und Raman-Spektren simuliert und Erkenntnisse über die Bindungsverhältnisse innerhalb der Polychloridschichten gewonnen werden. Die zugehörigen Gegenionen wurden vernachlässigt, da ihr Einfluss auf die Eigenschaften des Netzwerks als sehr gering betrachtet wird. Der Vergleich der wichtigsten Bindungslängen und -winkel zeigt, dass die Ergebnisse der B3LYP-D2-Strukturoptimierung sehr gut mit den experimentellen Daten übereinstimmen (Tabelle 1).

Tabelle 1: Berechnete und experimentelle Strukturparameter.

Bindung/ Winkel ^[a]	Röntgen- struktur	B3LYP-D2	Fragment
$r_{11'}$	202.3(3)	207.4	$\alpha\text{-Cl}_2$
$r_{88'}$	203.7(4)	211.2	$\beta\text{-Cl}_2$
r_{56}	255.8(3)	243.6	$\beta\text{-Cl}_3$
r_{67}	211.0(3)	219.7	$\beta\text{-Cl}_3$
r_{23}	223.2(2)	228.5	$\alpha\text{-Cl}_3$
r_{24}	234.6(2)	231.2	$\alpha\text{-Cl}_3$
r_{15}	301.9(2)	294.7	
r_{85}	292.0(3)	280.1	
α_{567}	177.4(2)	179.1	$\beta\text{-Cl}_3$
α_{423}	176.5(1)	179.8	$\alpha\text{-Cl}_3$

[a] Bindungslängen in pm und -winkel in $^\circ$.

Die meisten Bindungslängen werden sehr gut wiedergegeben, Abweichungen betragen meist weniger als 1 pm (Tabelle 1). Nur die sehr schwachen Wechselwirkungen zwischen den Cl_2^- und $[\text{Cl}_3]^-$ -Einheiten innerhalb der $\text{Cl}_3\text{-Cl}_2$ -Kette werden überschätzt, woraus in den Berechnungen zu kurze Bindungslängen resultieren. Dieser Effekt steht höchstwahrscheinlich im Zusammenhang mit der bekannten Überschätzung der Dispersionseffekte durch die D2-Korrektur in Festkörpern.^[19]

Ein Vergleich mit Berechnungen für isolierte Cl_2^- ($r = 200.4$ pm) und $[\text{Cl}_3]^-$ -Einheiten ($r = 230.3$ pm) auf gleichem Theorieniveau zeigt, dass die Cl_2 -ähnlichen und die isolierte $[\text{Cl}_3]^-$ -ähnliche Einheit in der Polychloridschicht nur sehr geringfügig gegenüber ihrem Gleichgewichtszustand im Vakuum verzerrt sind. Die zweite $[\text{Cl}_3]^-$ -ähnliche Einheit ($\beta\text{-Cl}_3$) ist deutlich stärker verzerrt und stellt ein Zwischenstadium zwischen einem $[\text{Cl}_3]^-$ und einem Cl_2 , das an ein Cl^- koordiniert ist, dar. Die Bindungssituation in solchen Polyhalogenetzwerken kann darüber hinaus sehr gut mittels Schwingungsspektroskopie untersucht werden. Insbesondere die Raman-Spektroskopie ist hier eine sehr gute Methode, da das vorliegende System eine starke Raman-Streuung zeigt

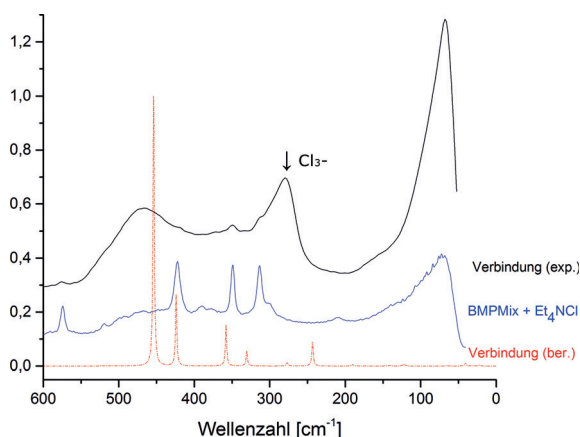


Abbildung 3. Experimentelle (durchgezogene Linien) und berechnete Raman-Spektren (B3LYP-D2) (gestrichelte Linie).

(Abbildung 3). Das Raman-Spektrum zeigt eine intensive Bande bei 280 cm^{-1} (ber. 277 cm^{-1}), welche der symmetrischen Streckschwingung des $[\text{Cl}_3]^-$ -Ions zuzuordnen ist. Dies stimmt gut mit früher beobachteten Spektren von $[\text{Et}_4\text{N}]^+[\text{Cl}_3\cdots\text{Cl}_2]^-$ (274 cm^{-1}) und $[\text{Pr}_4\text{N}]^+[\text{Cl}_3]^-$ (272 cm^{-1}) überein.^[12] Eine weitere breite, intensive Bande bei 465 cm^{-1} (ber. 454 cm^{-1}) wird der Streckschwingung einer der Cl_2 -Einheiten zugeordnet.^[11,12] Zusätzlich wurde eine weniger intensive Bande bei 420 cm^{-1} (ber. 424 cm^{-1}) beobachtet, die der Streckschwingung der anderen Cl_2 -Einheit zugeordnet wird. Bei 350 cm^{-1} und 313 cm^{-1} wurden zwei schwache Banden beobachtet, die zum Triflatanion^[20] gehören, das in den als Medium verwendeten ILs enthalten war. Die sehr starke Bande unterhalb von 100 cm^{-1} wird von longitudinalen Schwingungen verursacht.

Zusätzlich zum Raman-Spektrum wurde ein FIR-Spektrum gemessen (Abbildung 4 sowie Tabelle 2). Das experimentelle IR-Spektrum zeigt die zwei erwarteten breiten Banden der symmetrischen (277 cm^{-1}) und antisymmetrischen (228 cm^{-1}) Streckschwingung von $[\text{Cl}_3]^-$.^[21]

Ein grundsätzliches Problem bei Reaktionen zwischen organischen Substanzen und elementarem Chlor ist die partielle Chlorierung des organischen Kations. Um diesen wei-

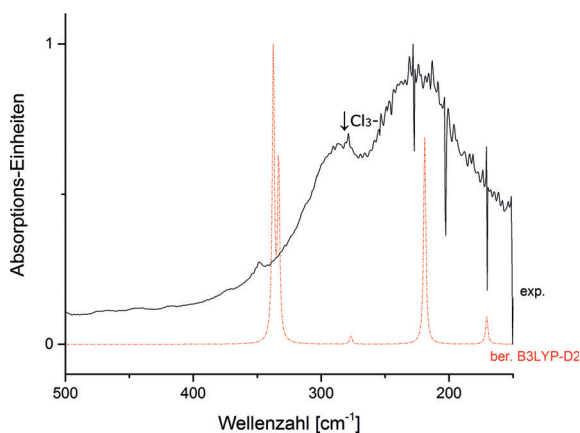


Abbildung 4. Experimentelles (durchgezogene Linie) und berechnetes IR-Spektrum (B3LYP-D2) (gestrichelte Linie).

Tabelle 2: Experimentelle und berechnete Schwingungsfrequenzen.

Frequenz ^[a]	Raman ^[b]	IR	Ber. (Raman) ^[c]	Ber. (IR) ^[c]	Lit. ^[11,16]
$\nu_s [\text{Cl}_3]^-$		228.5		219.1	232
$\nu_1 [\text{Cl}_3]^-$	279.8	278.6	278.7	276.8	275
$2\nu_2 [\text{Cl}_3]^-$	333.2		330.4	333.3	330
$\nu_s [\text{Cl}_3\cdots\text{Cl}_2]^-$			358.0	337.4	
$\nu_1 [\text{Cl}_3\cdots\text{Cl}_2]^-$	420.3		424.1		
$\nu_1 \text{ L-sh}$	465.7		453.8		466

[a] Frequenzen in cm^{-1} . [b] Berechnete Bande bei 358 cm^{-1} , vermutlich überlagert von der OTf-Bande. [c] Berechnet auf B3LYP-D2-Niveau.

teren möglichen Reaktionsweg zu überprüfen, wurde nach der Zugabe von Chlor ein NMR-Spektrum des Eutektikums aufgenommen. Es wurden keine Signale beobachtet, die auf eine Chlorierung des Kations hindeuten (siehe Abbildung S2 in den Hintergrundinformationen).

Um eine qualitative Charakterisierung der Bindungsverhältnisse in den Cl -Schichten zu ermöglichen, wurden die Mulliken-Ladungen aus der Hartree-Fock-Wellenfunktion unter Berücksichtigung der experimentellen Kristallstruktur berechnet (Abbildung 5). Die Elementarzelle des isolierten

1	-0.045	$\alpha\text{-Cl}_2$
2	-0.021	
3	-0.415	$\alpha\text{-Cl}_3$
4	-0.562	
5	-0.658	
6	-0.009	$\beta\text{-Cl}_3$
7	-0.222	
8	-0.068	$\beta\text{-Cl}_2$

Abbildung 5. Berechnete Mulliken-Ladungen des Polychloridnetzwerks auf Grundlage der experimentell ermittelten Struktur auf HF-Niveau.

Cl -Netzwerks hat eine Ladung von -4 . Das Netzwerk besteht aus stärker gebundenen $\text{Cl}_3\text{-Cl}_2$ -Ketten mit Mulliken-Ladungen von -0.990 und -0.090 bzw. -0.136 und schwächer gebundenen $[\text{Cl}_3]^-$ -Ionen mit einer Mulliken-Ladung von -0.998 . Zur weiteren Untersuchung wurde das elektrostatische Potential innerhalb der Bindungsebene berechnet.

Abbildung 6 zeigt eine kombinierte Darstellung des elektrostatischen Potentials mit einer zusätzlichen Linie, die einer Elektronendichte von 0.001 e bohr^{-3} entspricht, dem von Bader et al. vorgeschlagenen Wert für die Diskussion des elektrostatischen Potentials von Molekülen.^[22] Bemerkenswert in dieser Darstellung sind die Regionen weniger negativen Potentials entlang der verlängerten Bindungsachse der $\alpha\text{-Cl}_3$ -Einheiten, die auch als σ -Löcher bezeichnet werden, und die dazugehörigen „Gürtel“ negativeren Potentials senkrecht zur Bindungsachse an den seitlichen Chloratomen. Die Atome innerhalb der $\text{Cl}_2\text{-Cl}_3$ -Ketten sind zu nahe beieinander, um σ -Löcher zu beobachten, aber die „Gürtel“ sind sowohl für $\beta\text{-Cl}_2$ als auch für $\beta\text{-Cl}_3$ sichtbar. Zudem kann man eine schwache σ -Loch-Wechselwirkung sowohl zwischen den $\beta\text{-Cl}_2$ - und $\alpha\text{-Cl}_3$ -Einheiten, als auch zwischen den $\beta\text{-Cl}_3$ - und

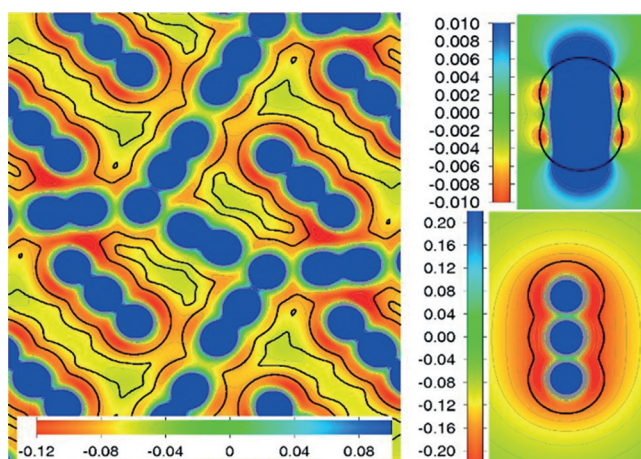


Abbildung 6. Auftragung des elektrostatischen Potentials des Polychloridnetzwerks (in atomaren Einheiten, a.u.) und der isolierten Cl_2^- und $[\text{Cl}_3]^-$ -Einheiten. Die dicken schwarzen Linien entsprechen einer Elektronendichte von 0.001 ebohr^{-3} . Die dünnen grauen Linien beschreiben Regionen gleichen elektrostatischen Potentials, wie in der jeweiligen Farbpalette beschrieben.

$\alpha\text{-Cl}_3$ -Einheiten beobachten. Diese Halogen-Halogen-Wechselwirkungen führen zu einer deutlichen Stabilisierung des negativ geladenen Polychloridnetzwerks.

Zusammenfassend stellen wir fest, dass das erste höhere Polychloridnetzwerk aus ionischen Flüssigkeiten kristallisiert und vollständig charakterisiert wurde. Das $[\text{Et}_4\text{N}][(\text{Cl}_3)_2\text{Cl}_2]$ -Salz kann am besten als anionisches 2D-Netzwerk aus $[\text{Cl}_3]^-$ - und Cl_2^- -Einheiten beschrieben werden. Die chemischen Bindungen zwischen diesen Einheiten sind als Halogen-Halogen-Wechselwirkung zu verstehen und wurden durch quantenchemische Rechnungen bestätigt. Die vorliegende Verbindung besitzt einen Schmelzpunkt bei ca. -9°C , einen niedrigen Chlordampfdruck und kann somit als RTIL (room temperature ionic liquid) angesehen werden.

Experimentelles

Die gesamte präparative Arbeit wurde mittels Standard-Schlenktechnik ausgeführt. Die ionischen Flüssigkeiten $[\text{BMP}]\text{Cl}$ und $[\text{BMP}]\text{OTf}$ wurden für zwei Tage bei 50°C bei vermindertem Druck getrocknet und danach ohne weitere Aufreinigung genutzt. Das Cl_2 -Gas wurde vor Gebrauch über CaCl_2 geleitet, um Spuren von H_2O zu entfernen. $[\text{BMP}]\text{Cl}$ und $[\text{BMP}]\text{OTf}$ wurden von der Firma IoLiTec bezogen, das genutzte Cl_2 -Gas (2.5) von Linde Gas. $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Cl}$ wurde von AppliChem bezogen und ohne weitere Behandlung eingesetzt.

Die Raman-Spektren wurden an einem Bruker MultiRAM II mit einem Tieftemperatur Ge-Detektor (1064 nm, 50 mW, Auflösung 1 cm^{-1}) aufgenommen, die IR-Spektren an einem Bruker Vertex 80v mit einem FIR-DTGS-Detektor (Auflösung 2 cm^{-1}).

$[\text{BMP}]\text{Cl}$ (773 mg; 4.4 mmol) und $[\text{BMP}]\text{OTf}$ (1320 mg; 4.4 mmol) wurden in einem mit Argon gespülten Schlenkkolben vereinigt und etwa 1 h gerührt, bis eine milchige zähflüssige Masse entstand. Nach der Zugabe von unlöslichem $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Cl}$ (270 mg; 2.2 mmol), wurde Cl_2 -Gas durch die Suspension geleitet, die sich daraufhin sehr schnell verflüssigte, wobei sich das $[\text{Et}_4\text{N}]\text{Cl}$ nach und nach löste und eine klare, strahlend gelbe Lösung entstand. Nach vollständiger Lösung des Ammoniumsalzes wurde $\text{Cl}_{2(g)}$ weitere 5 min eingeleitet. Danach wurde der Kolben verschlossen und bei

Raumtemperatur über Nacht gerührt. Schließlich wurde der Kolben bei -20°C gelagert, wobei sich nach 5 Tagen kleine farblose plättchenförmige Kristalle bildeten.

Kristallstrukturdaten für $[\text{NEt}_4][\text{Cl}_3]$: $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{Cl}_4\text{N}$, $M_w = 272.05$, monoklin, Raumgruppe $C2/m$, $a = 1448.2(2) \text{ pm}$, $b = 1270.2(1) \text{ pm}$; $c = 1500.4(1) \text{ pm}$, $\beta = 102.3(1)^\circ$, $V = 2696.3(3) \times 10^6 \text{ pm}^3$, $Z = 8$, $\rho_{\text{ber.}} = 1.340 \text{ g cm}^{-3}$, $F(000) = 1144$, $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$, $T = 100(2) \text{ K}$, Absorptionskoeffizient $= 0.841 \text{ mm}^{-1}$, Absorptionskorrektur: Multi-scan, $T_{\text{min}} = 0.6398$, $T_{\text{max}} = 0.7454$. Die Strukturdaten wurden auf einem Bruker D8 Venture CMOS Flächendetektor-Diffraktometer mit $\text{Mo}_{\text{K}\alpha}$ -Strahlung aufgenommen. Der Einkristall wurde bei -25°C mit Perfluoretheröl ummantelt und auf einem 0.1 mm Micromount befestigt. Die Struktur wurde mit Direkten Methoden in SHELXTL^[23] gelöst und nach kleinsten Quadraten mit gewichteten F^2 -Werten für alle Reflexe mit OLEX2^[24] verfeinert. Die endgültigen Verfeinerungen konvergierten bei $\text{GooF} = 1.162$, $R1 = 0.0672$ und $wR2 = 0.1511$ für alle Reflexe ($I > 2\sigma(I)$). Die Wasserstoffatome wurden während der Verfeinerung in berechnete Positionen eingefügt. Die Grafiken wurden mithilfe von Diamond^[25] generiert. Die Strukturdaten wurden beim Cambridge Crystal Data Centre (CCDC) hinterlegt und können mit der Hinterlegungsnummer CCDC 1416833 angefordert werden.

Berechnungsdetails: Hartree-Fock(HF)- und DFT-Rechnungen wurden auf Grundlage der experimentellen Strukturdaten unter Vernachlässigung der Gegenionen durchgeführt. Ein energiekonsistentes quasi-relativistisches Multielektronenfit-Stuttgart-Köln-Pseudopotential mit einem inaktiven $[\text{Ne}]$ -Kern wurde verwendet.^[26] Die Valenzelektronen wurden durch einen Triple- ζ -Basissatz dargestellt, der in einer früheren Untersuchung von festem Chlor^[27] aus einem $(6s6p)/[3s3p]$ -Basissatz von Dolg abgeleitet wurde.^[28] (Für Details zu diesem Basissatz und seiner Ableitung, siehe Ref. [27] und zugehörige Hintergrundinformationen.) Alle Berechnungen wurden mit dem Programm Crystal14 durchgeführt.^[29] Bei allen DFT-Strukturoptimierungen wurde die Dispersionskorrektur D2 nach Grimme^[18] verwendet, wie in Crystal14 implementiert.^[30] Ein $6 \times 6 \times 6$ Monkhorst-Pack-Gitter zur k-Raum-Erfassung und Rundungskriterien für 2-Elektronen-Integrale (Grenzwerte für die Überlappung der Atomorbitale zweier Atome, die bestimmen, ob Coulomb- oder Ausgleichsintegrale evaluiert werden oder nicht; siehe TOLINTEG, vgl. Crystal14 Handbuch)^[25] von 10^{-10} , 10^{-10} , 10^{-10} , 10^{-20} , und 10^{-50} wurden ausgewählt.

Danksagung

Wir danken der Zentraleinrichtung für Datenverarbeitung (ZEDAT) der Freien Universität Berlin für Rechenzeit und Administration sowie Dr. Helmut Beckers, Prof. Dieter Lentz und Prof. Beate Paulus für hilfreiche Diskussionen.

Stichwörter: Festkörperberechnungen · Halogen-Halogen-Bindungen · Ionische Flüssigkeiten · Kristallstrukturen · Polychloride

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15579–15583
Angew. Chem. **2015**, *127*, 15800–15804

- [1] S. M. Jørgensen, *J. Prakt. Chem.* **1870**, *2*, 347.
- [2] a) F. D. Chattaway, G. Hoyle, *J. Chem. Soc.* **1923**, *123*, 654–662; b) W. Zhang, A. R. Oganov, A. F. Goncharov, Q. Zhu, S. E. Boulfelfel, A. O. Lyakhov, E. Stavrou, M. Somayazulu, V. B. Prakapenka, Z. Konôpková, *Science* **2013**, *342*, 1502–1505.
- [3] H. Haller, M. Ellwanger, A. Higelin, S. Riedel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11528–11532; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11732–11736.

- [4] H. Haller, M. Ellwanger, A. Higelin, S. Riedel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, 638, 553–558.
- [5] H. Haller, J. Schröder, S. Riedel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 4937–4940; *Angew. Chem.* **2013**, 125, 5037–5040.
- [6] M. Wolff, J. Meyer, C. Feldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 4970–4973; *Angew. Chem.* **2011**, 123, 5073–5077.
- [7] M. Wolff, A. Okrut, C. Feldmann, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 11683–11694.
- [8] T. M. Beck, H. Haller, J. Streuff, S. Riedel, *Synthesis* **2014**, 46, 740–747.
- [9] H. Haller, M. Hog, F. Scholz, H. Scherer, I. Krossing, S. Riedel, *Z. Naturforsch. B.* **2013**, 68, 1103–1107.
- [10] M. Bertau, A. Müller, P. Fröhlich, M. Katzberg, *Industrielle Anorganische Chemie*, Wiley-VCH, Weinheim, **2013**.
- [11] J. Taraba, Z. Zak, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 3591–3594.
- [12] R. Brückner, H. Haller, M. Ellwanger, S. Riedel, *Chem. Eur. J.* **2012**, 18, 5741–5747.
- [13] a) T. Vent-Schmidt, F. Brosi, J. Metzger, T. Schlöder, X. Wang, L. Andrews, C. Müller, H. Beckers, S. Riedel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 8279–8283; *Angew. Chem.* **2015**, 127, 8397–8401; b) F. Brosi, T. Vent-Schmidt, S. Kieninger, T. Schlöder, H. Beckers, S. Riedel, *Chem. Eur. J.* **2015**, DOI: 10.1002/chem.201502849.
- [14] S. Riedel, T. Köchner, X. Wang, L. Andrews, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 7156–7164.
- [15] B. M. Powell, K. M. Heal, B. H. Torrie, *Mol. Phys.* **1984**, 53, 929–939.
- [16] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1964**, 68, 441–451.
- [17] H. Haller, S. Riedel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, 640, 1281–1291.
- [18] S. Grimme, *J. Comput. Chem.* **2006**, 27, 1787–1799.
- [19] a) B. Civalleri, C. M. Zicovich-Wilson, L. Valenzano, P. Ugliengo, *CrystEngComm* **2008**, 10, 405–410; b) T. Kerber, M. Sierka, J. Sauer, *J. Comput. Chem.* **2008**, 29, 2088–2097; c) F. Göttl, J. Hafner, *J. Chem. Phys.* **2011**, 134, 064102; d) B. Civalleri, L. Maschio, P. Ugliengo, C. M. Zicovich-Wilson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, 12, 6382–6386; e) Z. Hüsge, C. Müller, B. Paulus, L. Maschio, *Surf. Sci.* **2014**, 627, 11–15.
- [20] M. E. Tuttolomondo, A. Navarro, E. L. Varetta, A. B. Altabef, *J. Raman Spectrosc.* **2005**, 36, 427–434.
- [21] J. C. Evans, G. Y. Lo, *J. Chem. Phys.* **1966**, 44, 3638–3639.
- [22] R. F. W. Bader, M. T. Carroll, J. R. Cheeseman, C. Chang, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, 109, 7968–7979.
- [23] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr. Sect. A* **2008**, 64, 112–122.
- [24] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, 42, 339–341.
- [25] K. Brandenburg, *DIAMOND*, 3.1 ed., Crystal Impact GbR, Bonn, **2009**.
- [26] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuß, *Mol. Phys.* **1993**, 80, 1431–1441.
- [27] K. G. Steenbergen, N. Gaston, C. Müller, B. Paulus, *J. Chem. Phys.* **2014**, 141, 124707/1–124707/6.
- [28] M. Dolg, Dissertation, Universität Stuttgart, **1989**.
- [29] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, Ph. D'Arco, M. Llunel, M. Causa, Y. Noël, *Crystal14, User's Manual*, University of Torino, Torino, **2014**.
- [30] a) S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, 132, 154104; b) S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, 32, 1456–1465.

Eingegangen am 25. August 2015

Online veröffentlicht am 5. November 2015