

Synthese kristalliner Chalkogenide in ionischen Flüssigkeiten

Silke Santner, Johanna Heine und Stefanie Dehnen*

Stichwörter:

Chalkogene · Chalkogenide ·
Ionische Flüssigkeiten ·
Ionothermalsynthesen ·
Strukturen und Eigen-
schaften

Professor Bernd Harbrecht
zum 65. Geburtstag gewidmet



Kristalline Chalkogenide gehören zu den vielversprechendsten Materialklassen. Außer dicht gepackten Festkörperstrukturen können sie auch Arrangements molekularer Cluster und Netzwerke mit hohen Porositäten bilden, wie in den so genannten zeotypen Chalkogenidometallaten. Sie zeichnen sich durch große Strukturvielfalt und interessante physikalische Eigenschaften aus. Zusätzlich zu Halbleitereigenschaften findet man Photoleitfähigkeit, Ionenleitfähigkeit, die Möglichkeit zum Moleküleinfang sowie chemische und katalytische Aktivität. Das große Interesse an der Entwicklung neuer und maßgeschneideter Chalkogenide führte im Laufe der Jahre zu der Suche nach immer neuen und besseren Synthesestrategien. Es lässt sich ein klarer Trend in Richtung niedrigerer Synthesetemperaturen erkennen, was auf ökonomische und ökologische Gründe sowie den Wunsch nach einer besseren Reaktionskontrolle zurückzuführen ist. So kam es auch im Bereich der Chalkogenide zu Anwendungen von ionischen Flüssigkeiten als Designermedium für die Materialsynthese. In diesem Aufsatz fassen wir jüngste Entwicklungen zusammen und geben einen Überblick über verschiedene Familien von Chalkogeniden und deren Eigenschaften.

1. Einleitung

1.1. Chalkogenide – von der Grundlagenforschung zur Anwendung

Die Anwendung von Chalkogeniden in unterschiedlichsten technischen Bereichen ist aufgrund geeigneter optoelektronischer, elektrochemischer und struktureller Eigenschaften vielversprechend.^[1] Dies gilt wegen der Kombination spezifischer Strukturmerkmale mit Halbleitereigenschaften insbesondere für kristalline Chalkogenidnetzwerke^[2,3] und hier speziell für poröse Chalkogenide.^[4–8] Bei diesen kommt zu den genannten physikalischen oder physikochemischen Eigenschaften noch eine große innere Oberfläche hinzu, woraus sich Anwendungsbezüge in opto-elektronischen Bauteilen,^[3b,5] in der Photokatalyse,^[2b,6] für schnelle Ionenleiter^[2a,7] und Ionenaustausch^[8] ergeben. Naturgemäß hängen diese Funktionalitäten grundlegend von der Natur der jeweiligen Netzwerkstruktur ab, die wiederum auf der spezifischen Elementkombination basiert.^[3a,5a]

Die Bildung neuartiger kristalliner Chalkogenide mit unbekannten Strukturen und Zusammensetzungen daher ein äußerst vielversprechendes Gebiet moderner Materialforschung. Auch nichtkristalline und mikrokristalline Chalkogenidmaterialien stehen im Fokus aktueller Forschung und werden mit verschiedenartigsten Methoden hergestellt, worüber dieser Aufsatz allerdings nicht berichtet, da hierzu schon umfassende Übersichtsartikel verfügbar sind.^[9a]

1.2. Traditionelle Syntheserouten

Kristalline Chalkogenide werden traditionell über Festkörpersynthesen bei hohen Temperaturen hergestellt, was

Aus dem Inhalt

1. Einleitung	887
2. Ionothermalsynthesen	888
3. Kristalline Chalkogenide aus ionischen Flüssigkeiten	889
4. Weitere kristalline Chalkogenverbindungen aus ionischen Flüssigkeiten	901
5. Schlussfolgerungen und Ausblick	902

zumeist zur Bildung dicht gepackter Festkörperstrukturen führt. Verbindungen mit offenen Netzwerkstrukturen hingegen wurden bisher in der Regel über Synthesemethoden bei weniger hohen Temperaturen, im Polychalkogenidflux als Ersatz für die Festkörperverfahren^[9b,10] oder unter hydro-/solvothermalen Bedingungen generiert.^[4d,11,12] Letztere wurden vorwiegend in Form von Eintopfsynthesen durchgeführt, bei denen Zusammensetzung und Topologie der Produkte in gewissen Grenzen durch eine sorgfältige Wahl der eingesetzten Vorstufen eingestellt werden konnten.^[13] Gerade die Produkttopologie unterliegt in solchen Reaktionen jedoch noch immer weitgehend dem Zufall; besser steuerbare, schrittweise durchgeführte Reaktionen, bei denen wohldefinierte Phasen gezielt in andere überführt werden, um die Produkteigenschaften fein einzustellen, sind hingegen ausgesprochen rar.^[14] Als Beispiel sei hier auf Einkristall-zu-Einkristall-Transformationen (single-crystal-to-single-crystal, SC-SC) verwiesen.^[15,16]

Um eine noch bessere Reaktionskontrolle zu ermöglichen und das Produktspektrum gezielt beeinflussen und variieren zu können, sind Reaktionen nahe der Raumtemperatur ideal, was zudem mit dem aktuellen Bestreben nach ökologischer und ökonomischer Prozessierung korreliert. Dennoch sind Raumtemperatursynthesen von Chalkogenverbindungen, die in der Regel in protischen Lösungsmitteln wie Wasser oder Alkoholen durchgeführt werden, selten.^[17] Synthesewege in Lösung führen andererseits zumeist zur Bildung von Solva-

[*] M. Sc. S. Santner, Dr. J. Heine, Prof. Dr. S. Dehnen
Fachbereich Chemie und Wissenschaftliches Zentrum für
Materialwissenschaften, Philipps-Universität Marburg
Hans-Meerwein-Straße, 35032 Marburg (Deutschland)
E-Mail: dehnen@chemie.uni-marburg.de
Homepage: <http://www.uni-marburg.de/fb15/ag-dehnen>

ten, die für viele technische Anwendungen unbrauchbar sind. Für die Herstellung Solvens-freier kristalliner Chalkogenide, wie sie etwa für elektrochemische Anwendungen vorteilhaft, wenn nicht erforderlich sind, sind Reaktionsbedingungen ohne Lösungsmittel ideal, was zu einer enormen Aktivität in Richtung neuartiger Reaktionsmedien geführt hat.

1.3. Neuartige Synthesewege

Ionische Flüssigkeiten haben in jüngster Vergangenheit auch bei der Synthese kristalliner Chalkogenide verstärkt Anwendung gefunden. Speziell Reaktionen unter so genannten ionothermalen Bedingungen, die in Abschnitt 2 näher erläutert werden, waren hierbei von Interesse.^[11] Eine andere, damit verwandte Technik wurde kürzlich als „surfactant-thermal“ („tensidothermal“) Methode vorgestellt. Sie nutzt die spezifischen Eigenschaften von Tensiden wie Polyvinylpyrrolidon (PVP), Polyethylenglycol-400 (PEG-400) oder 1-Hexadecyl-3-methylimidazoliumchlorid ($[C_{16}C_1im]Cl$) bei erhöhten Temperaturen.^[18] Auf diesem Wege wurden Verbindungen wie $[NH_4]_8[Mn_2As_4S_{16}]$ ^[19] oder $[N_2H_4]_2[Mn_3Sb_4S_8(\mu_3-OH)_2]$ ^[20] hergestellt, die auf traditionellem Wege nicht zugänglich sind. Ganz ohne Solvens kommt die Synthese kristalliner Chalkogenide mithilfe mechanochemischer Verfahren aus. Diese sind besonders dann von Vorteil, wenn Verbindungen mit sehr hohen Schmelzpunkten, etwa Lanthanoidchalkogenide, verarbeitet werden sollen.^[21]

2. Ionothermalsynthesen

2.1. Eine kurze Geschichte der Ionothermalsynthesen

Der Begriff „ionische Flüssigkeit“ (ionic liquid, IL) beschreibt üblicherweise eine salzartige Verbindung, die bei Normalbedingungen (room-temperature ionic liquid, RTIL) oder, etwas allgemeiner, unterhalb von 100°C (near room-temperature ionic liquid) schmilzt.^[22] Ein historischer Vertreter ionischer Flüssigkeiten ist Ethylammoniumnitrat $[EtH_3N][NO_3]$, mit einem Schmelzpunkt von 12.8°C, über das 1914 von Walden berichtet wurde.^[23] Inzwischen wurden

mehr als Tausend ionische Flüssigkeiten hergestellt und veröffentlicht, und etliche davon sind kommerziell erhältlich.^[22, 24, 25] Das steigende Interesse an der Verwendung ionischer Flüssigkeiten lässt sich auf ihre exzellenten Solvseigenschaften zurückführen: Infolge spezifischer Kombination von Kationen und Anionen in den „Salzen“ lassen sich zahlreiche unterschiedliche Materialien in ihnen lösen, und sie weisen neben einem vernachlässigbaren Dampfdruck eine große thermische Stabilität und einen weiten Liquidusbereich auf. Heutzutage gehören ionische Flüssigkeiten zu den Designer-Chemikalien, die sowohl in der akademischen als auch in der industriellen Forschung kontinuierlich weiterentwickelt werden. In der Regel ist mindestens eines der Ionen organisch, was den Hauptausschlag für die erwünscht geringe Neigung zur Bildung fester Stoffe gibt. Mittlerweile diskutiert man auch Eigenschaften und gezielte Anwendungen von Mischungen ionischer Flüssigkeiten.^[26]

Unter Ionothermalreaktionen im Speziellen versteht man solche Reaktionen, die in ionischen Flüssigkeiten unter erhöhter Temperatur in abgeschlossenen Reaktionsgefäßen durchgeführt werden. Auf diese Weise ähneln sie den Solvothermaltechniken, jedoch ohne die Erzeugung eines hohen Dampfdrucks und damit außerhalb überkritischer Bedingungen. Typischerweise werden Temperaturen von bis zu 200°C angewendet, sodass die eingesetzten ionischen Flüssigkeiten nicht notwendigerweise unterhalb von 100°C flüssig sein müssen.^[27, 28] Bei solchen Reaktionen kann die ionische Flüssigkeit sowohl die Rolle des Lösungsmittels als auch die des strukturgebenden Templat übernehmen.

Die Technik wurde 2004 für Zeolithsynthesen in eutekischen Gemischen von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumbromid und Harnstoff/Cholinchlorid eingeführt.^[11] Im Unterschied zu den herkömmlichen Hydrothermalprozessen kommt es hier nicht zu einer Konkurrenz zwischen Lösungsmittel und Templat bei der Wechselwirkung mit dem sich bildenden Feststoff, was sich vorteilhaft auf die Strukturbildung auswirkt. Dies gilt insbesondere für die gezielte Synthese poröser kristalliner Materialien. Bisher kamen Ionothermaltechniken vor allem bei der Synthese oxidischer Materialien zum Einsatz, speziell im Bereich der Zeolithe, Metall-organischen Netzwerke (MOFs)^[29] und Nanomaterialien.^[30] Demgegenüber befindet sich die Anwendung der Methode zur Herstellung kristalliner Chalkogenide noch in den Anfängen.^[31]



Silke Santner erhielt ihren Bachelor of Science 2010 und den Master of Science 2013 von der Philipps-Universität Marburg, letztere mit einer Abschlussarbeit über die Reaktivität von Chalkogenidotetrelaten in protischen Lösungsmitteln und ionischen Flüssigkeiten unter Anleitung von Stefanie Dehnen. Sie beschäftigt sich im Rahmen ihrer Doktorarbeit in derselben Arbeitsgruppe mit Ionothermalsynthesen von Chalkogenidometallaten.

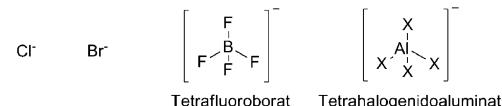
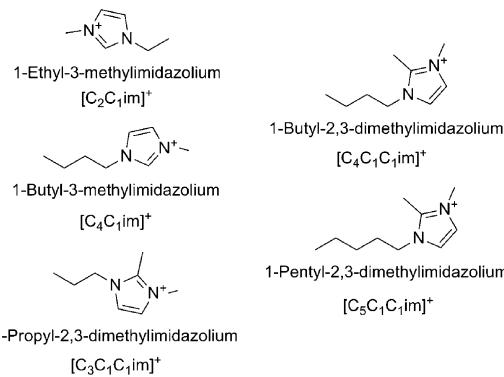


Johanna Heine schloss ihr Chemie-Studium an der Philipps-Universität Marburg 2008 mit dem Diplom ab und promovierte 2011 unter Anleitung von Stefanie Dehnen. Im Anschluss arbeitete sie als Postdoktorandin in der Gruppe von Klaus Müller-Buschbaum an der Julius-Maximilians-Universität Würzburg (2012–2013), wo sie Synthesen und Lumineszenzeigenschaften von Lanthanoid-basierten Polymeren untersuchte. 2013 kehrte sie nach Marburg zurück, um sich dort eigenständigen Arbeiten über Hybridverbindungen auf Basis von Halogenidometallaten zu widmen.

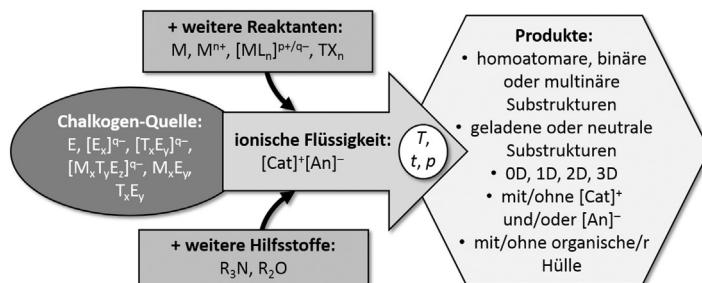
2.2. Synthese von Chalkogenverbindungen über den ionothermalen Ansatz

Im Folgenden werden wir einen Überblick über alle kristallinen Chalkogenverbindungen geben, die in ionischen Flüssigkeiten hergestellt wurden – zum allergrößten Teil unter Ionothermalbedingungen. In Abschnitt 3 werden Chalkogenide behandelt, Verbindungen mit Chalkogenatomen in formal negativen (mittleren) Oxidationsstufen. Diese treten als Salze mit Polychalkogenido(halb)metallat-anionen oder mit polykationischen Metall-Chalkogen-Aggregaten auf. In Abschnitt 4 werden wir Chalkogenverbindungen mit formal neutralen oder sogar oxidierten Chalkogenatomen beleuchten. Eine Zusammenfassung spezifischer Eigenschaften ist jeweils im Anschluss zu finden.

Alle der hier vorgestellten Verbindungen wurden zwar generell in ionischen Flüssigkeiten synthetisiert, die jeweils verwendete ionische Flüssigkeit selbst und die Reaktionsbedingungen können hierbei aber sehr verschieden sein. Schema 1 fasst daher alle Parameter zusammen, die bei der Bildung kristalliner Chalkogenide in ionischen Flüssigkeiten variieren können und variiert wurden. Schema 2 listet alle Kationen und Anionen der bisher in diesem Zusammenhang eingesetzten ionischen Flüssigkeiten auf. Man beachte, dass bisher alle entsprechenden Synthesen unter Verwendung von ionischen Flüssigkeiten mit Imidazolium-basierten Kationen erfolgten. Dies lässt sich darauf zurückführen, dass für das



Schema 2. Überblick über alle Kationen (oben) und Anionen (unten), die in ionischen Flüssigkeiten zur Bildung von Chalkogenverbindungen kombiniert wurden, mitsamt entsprechenden Abkürzungen. Die Kettenlängen der Substituenten an den Positionen 1, 2 bzw. 3 am Imidazolring werden mit den Parametern m , n bzw. o in der Formel $[C_mC_nC_oim]^+$ angegeben. Wenn nur zwei Substituenten zugegen sind, beziehen sich die Angaben nur auf die organischen Substituenten an den Positionen 1 und 3.



Schema 1. Allgemeiner Syntheseansatz für die Bildung kristalliner Chalkogenverbindungen in ionischen Flüssigkeiten unter Angabe aller variablen Parameter. Die Hilfsstoffe sind nicht notwendigerweise Bestandteil des angestrebten Produkts; sie dienen vielmehr der Netzwerkbildung oder dem Netzwerkbau. Für die meisten bekannten Fälle gilt bisher $E = Se$. $[Cat]^+$ = Kation, $[An]^-$ = Anion.



Stefanie Dehnen studierte an der Universität Karlsruhe (KIT) und promovierte 1996 bei Dieter Fenske. Nach einem Postdoktorat bei Reinhart Ahlrichs (1997) habilitierte sie sich 2004 für das Fach anorganische Chemie. Im gleichen Jahr wurde sie mit dem Wöhler-Nachwuchspreis der GDCh ausgezeichnet. Seit 2006 ist sie Professorin für Anorganische Chemie an der Philipps-Universität Marburg und im Wissenschaftlichen Zentrum für Materialwissenschaften, dem sie von 2012 bis 2014 als geschäftsführende Direktorin vorstand. Zurzeit ist sie Vorstandsmitglied der Wöhler-Vereinigung für Anorganische Chemie in der GDCh.

Lösen der Vorstufen und eine geordnete Kristallisation der Produkte eine ausreichend hohe Polarität der ionischen Flüssigkeit voraussetzt. Es ist jedoch nicht auszuschließen, dass auch andere Kationen-Anionen-Kombinationen funktionieren können, was künftig zu ergründen ist.

3. Kristalline Chalkogenide aus ionischen Flüssigkeiten

Chalkogenide lassen sich nach verschiedenen Kriterien klassifizieren. In der Folge werden wir sie anhand der dominanten Substrukturen einteilen. In allen Verbindungen, die hier vorgestellt werden, sind die Chalkogenatome Bestandteil komplexer Architekturen. Binäre oder multinäre kristalline Feststoffe mit isolierten Monochalkogenid-Anionen (E^{2-}) sind nicht Bestandteil der Diskussion, da keine der je publizierten Verbindungen dieses Typs aus ionischen Flüssigkeiten gewonnen wurden.

3.1. Polyanionische Chalkogenide

Die meisten der bekannten komplexen Chalkogenidverbindungen enthalten polyanionische Substrukturen. Diese treten entweder in Form molekularer Aggregate („nulldimensional“, 0D), als Stränge (1D), Schichten (2D) oder dreidimensionale Netzwerke (3D) auf. Ungeachtet der großen Vielfalt polyanionischer Chalkogenidsubstrukturen scheinen manche Strukturmotive gegenüber anderen bevor-

zugt zu sein, da sie in vielen der Phasen in unterschiedlichen Zusammensetzungen und Topologien auftreten. Dies gilt in besonderer Weise für die große Zahl von Chalkogenidometallat-Netzwerken der Elemente der Gruppe 14, die zumeist in Form ihrer Selenide beschrieben wurden. Die häufigsten Strukturmotive werden im nächsten Unterabschnitt kurz vorgestellt.

3.1.1. Häufige Strukturmotive

Typische sekundäre Bausteine der hier diskutierten Strukturen, so genannte „secondary building units“ (SBUs; Abbildung 1), sind das $[ME_4]$ -Tetraeder (TD), das $[M_3E_9]$ -

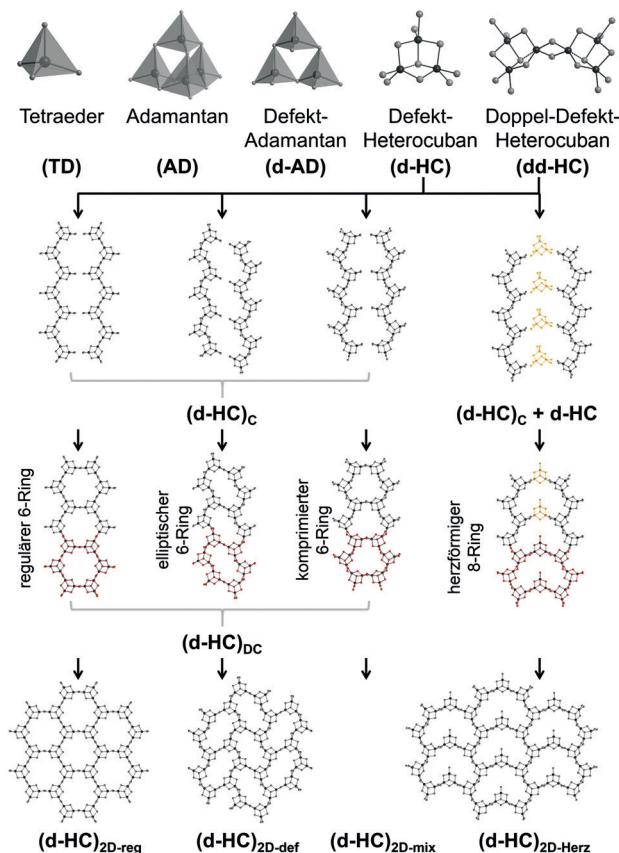


Abbildung 1. Sekundäre Bausteine (secondary building units, SBUs) von Chalkogenidometallatstrukturen (oberste Zeile), die zu tertiären Bausteinen (tertiary building units, TBUs) mit lamellaren Strukturen (je zweite Zeile von oben und unten) sowie weiterhin zu diversen Schichtstrukturen (unten) aggregieren können.

Defekt-Adamantan (d-AD), das sich von einer $[M_4E_{10}]$ -Einheit (AD) durch Entfernen einer ME-Ecke ableiten lässt, und das $[M_3E_4]$ -Defekt-Heterocuban (d-HC). Verknüpft man zwei Defekt-Heterocuban-Einheiten über zwei μ -Brücken, erhält man ein Doppel-Defekt-Heterocuban $[M_6E_{10}]$ (dd-HC). In den Bausteinen TD, d-AD und AD haben alle M-Atome eine tetraedrische Umgebung durch E^{2-} -Liganden. In den d-HC- oder dd-HC-Einheiten hingegen werden alle M-

Atome in trigonal-bipyramidaler Weise fünffach koordiniert. In einigen Fällen ist einer der M···E-Abstände innerhalb der d-HC-Einheit jedoch stark vergrößert, sodass nur noch zwei Drittel der M-Atome trigonal-bipyramidal umgeben sind, während ein Drittel innerhalb eines verzerrten Tetraeders zu finden ist.

Die SBUs d-HC und dd-HC lassen sich weiterhin zu Strukturen der literaturbekannten Zusammensetzung $\{[M_3E_7]^{2-}\}_n$ aggregieren,^[32–35] wie es in Lit. [36] diskutiert wird. Die aus den genannten SBUs aufgebauten, in Sn-Se-Verbindungen häufig zu beobachtenden Substrukturen sollen hier als tertiäre Bausteine (tertiary building units, TBUs) eingeführt werden. Eine Aggregation von d-HC-Bausteinen über zwei der drei M-Atom-Ecken ergibt 1D-Ketten ((d-HC)_c). Nach einer Zusammenlagerung zweier solcher Ketten zu einem Doppelkettenmotiv ((d-HC)_{DC}) sind zwei Drittel der d-HC-Einheiten über alle drei Ecken weiter verknüpft. Je nachdem, wie stark die Kettenstrukturen selbst verzerrt sind, erhält man mehr oder weniger regelmäßige Sechsringe innerhalb der Doppelketten. Eine weitere Aggregation führt schließlich zu 2D-Schichtstrukturen regulärer ((d-HC)_{2D-reg}) oder deformierter ((d-HC)_{2D-def}) Sechsringen mit Verknüpfung über alle M-Atome. 2015 wurde eine Struktur publiziert, die auf herzförmigen Achtringen als neuartigem Strukturmotiv basiert. Diese Ringe entstehen, wenn zwei (d-HC)_c-Ketten über 1/4 Äquivalent weiterer d-HC-Einheiten verknüpft sind. Zusätzliche Verbrückung über weitere 5/8 Äquivalente von d-HC-Bausteinen (oder über 2/3 Äquivalente von d-HC-Bausteinen, wenn man von Original-(d-HC)_c-Strukturen ausgeht) ergibt eine Schichtstruktur aus herzförmigen Ringen ((d-HC)_{2D-Herz}). Eine gemischte Struktur, in welcher herzförmige Achtringe und verzerrte Sechsringe alternieren ((d-HC)_{2D-mix}), lässt sich formal durch Kombination der entsprechenden Doppelkettenmotive erhalten. Bisher ist es nicht möglich, die erhaltenen Strukturmotive streng mit den spezifischen Reaktionsbedingungen zu korrelieren.

3.1.2. Molekulare Verbindungen

In diesem Unterabschnitt werden alle kristallinen Chalkogenide mit molekularen Anionen beschrieben, die bisher aus ionischen Flüssigkeiten gewonnen wurden. Als Ausgangsstoffe fungierten hierbei entweder binäre oder ternäre Feststoffe, Elemente oder Salze von Chalkogenidotetrelat-anionen – zum Teil unter Zusatz weiterer Metallnitrate oder -halogenide. Eines der frühen Resultate bei der Synthese von Chalkogeniden aus ionischen Flüssigkeiten war die Isolierung des gemischten Halogenid-Chalkogenid-Clusteranions in $[C_2C_1im]_3[Re_3(\mu_3-S)(\mu-S)_3Br_9]Br$ (**1**) durch zweitägige Umsetzung von $Re_3S_7Cl_7$ in einem $[C_2C_1im]Br-AlBr_3$ -Gemisch bei 70°C.^[37] Anders als bei gängigen Ionothermalsynthesen wurde das Reaktionsgemisch anschließend in Acetonitril refluxiert, filtriert und nachfolgend mit Diethylether überschichtet. Der dabei anfallende, schwarze Feststoff wurde erneut aufgelöst und mit Diethylether überschichtet, woraufhin sich Einkristalle bildeten. Infolge von Halogenidaustausch und Entfernung von S-Atomen entstand der 0D-Cluster mit einem d-HC-artigen $[Re_3S_4]$ -Clusterkern. Jedes Re-Atom wird zusätzlich von drei Br⁻-Liganden koordiniert

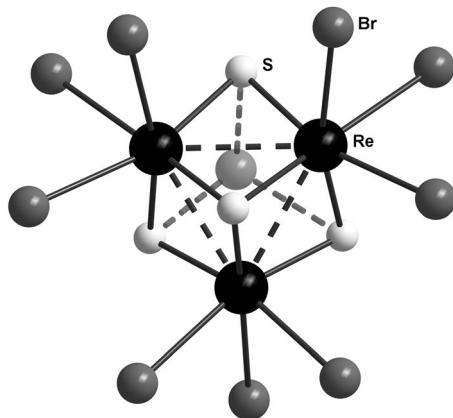


Abbildung 2. $[\text{Re}_3\text{S}_4]$ -Einheit mit d-HC-Struktur und neun terminalen Bromidoliganden in **1**. Schwache Wechselwirkungen zu dem Br-Atom einer zusätzlich cokristallisierenden $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{Br}$ -Einheit ergeben insgesamt ein verzerrtes HC-Strukturmotiv.

(Abbildung 2). Dieses Clusteranion stellte die erste $[\text{M}_3\text{E}_4]$ -Einheit ($\text{M} = \text{Mo, W, Re}$) mit neun Halogenidoliganden dar. Die Re-Re-Abstände von 2.73–2.75 Å lassen auf Re-Re-Einfachbindungen innerhalb eines nahezu gleichseitigen Dreiecks schließen. Die d-HC-Einheit wird von einem zusätzlichen, von den drei S-Atomen jedoch weiter entfernten μ_3 -Br-Atom zu einer verzerrten Heterocubanstruktur (HC) erweitert; das genannte Br-Atom gehört zu der in der Molekülstruktur von **1** zusätzlich cokristallisierenden $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{Br}$ -Einheit.

Über Ionothermalsynthesen unter Verwendung der entsprechenden Elemente in $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{[BF}_4]$ bei 150°C wurden vier Nickelverbindungen gewonnen. Einkristalle der $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]^+$ -Salze von $[\text{Ni}(\text{P}_2\text{S}_8)]^{2-}$ (**2**), $[\text{Ni}(\text{P}_3\text{S}_6)(\text{P}_2\text{S}_8)]^{3-}$ (**3**), $[\text{Ni}(\text{P}_3\text{S}_9)]^{4-}$ (**4**) und $[(\text{NiP}_3\text{S}_8)_4(\text{PS}_4)]^{7-}$ (**5**) wurden hierbei neben schwarzem Pulver erhalten.^[38] Die Anionenstrukturen von **2–4** enthalten jeweils ein Ni-Atom, das von sechs S-Atomen oktaedrisch koordiniert wird, während in der von **5** vier Ni-Atome enthalten sind, die jeweils fünf S-Atome und ein P-Atom als Liganden binden (Abbildung 3). In jeder der Verbindungen sind die P-Atome tetraederisch von vier S-Atomen umgeben und bilden zusammen unterschiedliche $[\text{P}_x\text{S}_y]^{n-}$ -Liganden. Diese waren zwar schon literaturbekannt, die hier gezeigten Koordinationsmodi sind jedoch neu. $[\text{P}_2\text{S}_8]^{2-}$ besteht aus zwei $[\text{PS}_4]$ -Einheiten, die sich eine S-Ecke direkt teilen, während zwei andere Ecken über ein zusätzliches S-Atom zu einer Trisulfidbrücke erweitert werden. Das Ni-Atom in **2** wird von zwei S-Atomen koordiniert, die an ein P-Atom binden, und zudem von dem zentralen S-Atom der Trisulfidbrücke. In **3** binden zwei unterschiedliche Liganden an das Ni-Atom: ein $[\text{P}_2\text{S}_8]^{2-}$ -Ligand, dessen Koordinationsmodus dem in **2** gleicht, und ein $[\text{P}_3\text{S}_9]^{3-}$ -Ligand, der aus drei eckenverknüpften $[\text{PS}_4]$ -Einheiten gebildet wird. Zwei dieser $[\text{P}_3\text{S}_9]^{3-}$ -Liganden koordinieren an das Ni-Atom in **4**. In der relativ komplexen Anionenstruktur von **5** wird eine zentrale $[\text{PS}_4]^{3-}$ -Einheit von vier untereinander verknüpften $[\text{NiP}_3\text{S}_8]^-$ -Gruppen umgeben. Jedes der vier Ni-Atome wird von zwei S-Atomen und einem P-Atom einer $[\text{P}_3\text{S}_8]^-$ -Gruppe sowie einem S-Atom eines benachbarten $[\text{P}_3\text{S}_8]^-$ -Liganden koordiniert. Das ist insofern bemerkenswert, als der Thio-

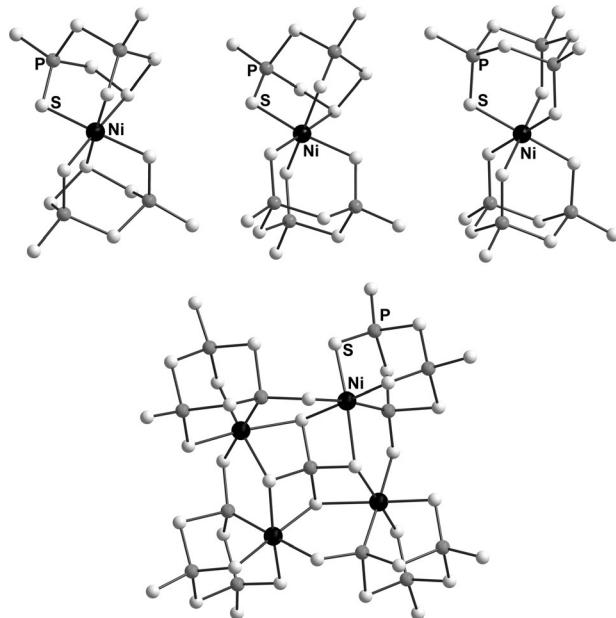


Abbildung 3. Molekülstruktur der Nickel-Thiophosphatanionen in den entsprechenden Salzen **2**, **3**, **4** (oben, von links) und **5** (unten).

phosphatoligand hier nicht nur über S-Atome bindet, sondern zugleich auch als P-Donorligand auftritt.

2012 haben Huang und Mitarbeiter von der Ionothermalsynthese einer Verbindung berichtet, die diskrete T5-Supertetraedercluster enthält,^[39] und somit die größten bekannten Vertreter der supertetraedrischen T_n -Familie, die als isolierte Cluster erstmals mithilfe organischer Superbasen von Feng und Mitarbeitern hergestellt worden waren.^[40] Die über Ionothermalreaktion erhaltenen Cluster enthalten terminäre Cu/M/S-Clusterkerne ($\text{M} =$ entweder Ga oder In) und $[\text{C}_4\text{im}]$ -Liganden (Abbildung 4). Für die Synthese wurden Gemische aus In_2S_3 und CuI oder $[\text{enH}]_2[\text{Ga}_4\text{S}_7(\text{en})_2]$ ($\text{en} =$ Ethyldiamin) und $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ zusammen mit Thioacetamid oder elementarem Schwefel, Dimethylamin und verschiedenen Aminen/Mineralisatoren (Pyridin, 1,3-Di-(4-pyridyl)propan, 4,4'-Bipyridin oder Na_2CO_3) fünf bis sieben Tage bei 160–180°C in $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$ umgesetzt. Die ionische Flüssigkeit stellt hier nicht, wie so oft, nur die Gegenionen, sondern wirkt auch als reaktives Lösungsmittel, das $[\text{C}_4\text{im}]$ -Liganden liefert. Diese koordinieren an Ga^{3+} -Ionen in den Ecken der anorganisch-organischen Hybrid-Clusteranionen in $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]_8[\text{NH}_4]_3[\text{Cu}_5\text{Ga}_{30}\text{S}_{52}(\text{SH})_2(\text{C}_4\text{im})_2]$ (**6**) oder $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]_{9.5}[\text{NH}_4]_2[\text{Cu}_5\text{Ga}_{30}\text{S}_{52}(\text{SH})_{1.5}\text{Cl}(\text{C}_4\text{im})_{1.5}]$ (**7**), die neben $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]_{12}[\text{NH}_4][\text{Cu}_5\text{In}_{30}\text{S}_{52}(\text{SH})_2\text{Cl}_2]$ (**8**) und $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]_{10}[\text{NH}_4]_3[\text{Cu}_5\text{Ga}_{30}\text{S}_{52}(\text{SH})_4]$ (**9**) mit rein anorganischen Clusteranionen erhalten wurden. Die $(\text{SH})^-$, Cl^- oder $[\text{C}_4\text{im}]$ -Liganden an den Ecken der Cluster schützen diese vor der Aggregation unter Bildung der thermodynamisch begünstigten Feststoffe.

Der Kristallstrukturanalyse, EDX- und ICP-AES-Analysen zufolge weisen die Cluster eine Cu/M-Zusammensetzung von 5:30 auf. Sie kristallisieren in verzerrten Überstrukturen des hexagonalen (**8**, **9**) oder kubischen Diamanttyps (**6**, **7**). Die Kationen ordnen sich auf den Flächen der Tetraeder an, sodass sie über π -Wechselwirkungen mit den Anionen und

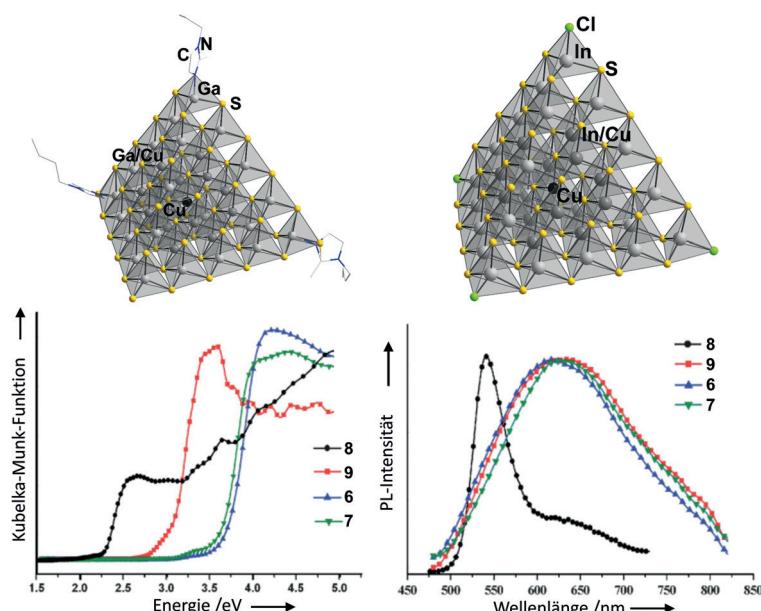


Abbildung 4. T5-artige supertetraedrische Cluster. Oben links: Anorganisch-organische Hybridverbindung, gezeigt am Beispiel des Clusters in **6**. Oben rechts: Rein anorganisches Clusteranion in **8**. Unten links: Optische Festkörper-Absorptionspektren von **6–9**. Unten rechts: Festkörper-Photolumineszenz-Spektrum von **6–9** bei Raumtemperatur ($\lambda_{\text{ex}} = 370 \text{ nm}$). Wiedergabe aus Lit. [39] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

C-H··S-Wasserstoffbrücken zur Stabilisierung der Cluster beitragen.

Zur Untersuchung möglicher Halbleitereigenschaften von **6–9** wurden deren optische Absorptionsspektren gemessen (Abbildung 4, links unten), die Bandlücken von 3.68 (**6**), 3.62 (**7**), 2.28 (**8**) und 3.04 eV (**9**) ergaben. **6**, **7** und **9** zeigen zudem breite Photolumineszenzbanden zwischen $\lambda = 500$ und 800 nm, mit einer Halbwertsbreite von $\Delta\lambda = 180 \text{ nm}$ nach Anregung bei $\lambda = 250$ –450 nm. **8** zeigt eine schmalere Emissionsbande bei $\lambda = 540 \text{ nm}$ mit einer Halbwertsbreite von $\Delta\lambda = 50 \text{ nm}$ (Abbildung 4, unten rechts), was dem Verhalten eines zuvor publizierten Cu-In-S-T5-Clusternetzwerks ähnelt.^[41]

Eine ionothermale Behandlung von Chalkogenidot-tetra-latsalzen oder entsprechenden Mischungen der Elemente führte zur Bildung neuer Salze von sehr einfachen oder sehr komplexen Chalkogenidot-tetrelatanionen – je nach Reaktionsbedingungen. orangefarbene Plättchen von $[\text{enH}]_4 \cdot [\text{Sn}_2\text{Se}_6]$ (**10**) entstanden bei viertägigem Erhitzen von $\text{Li}_4 \cdot [\text{Sn}_2\text{Se}_6]$ mit en in $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ auf 100°C .^[42] Interessanterweise wurden die Alkalimetallkationen des Ausgangsstoffs hier nicht vom Kation der ionischen Flüssigkeit verdrängt, sondern von protonierten en-Molekülen. Das Anion, das aus zwei kantenverknüpften $[\text{SnSe}_4]$ -TD-Einheiten besteht, bleibt unverändert.

Das gleiche, einfache Selenidostannatanion wurde auch in einer Reaktion von $\text{CrCl}_3 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$, Sn und Se in Gegenwart von Tetraethylenpentamin (tepa) oder Pentaethylenhexamin (peha) gebildet, indem das Gemisch in $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$ sechs Tage lang auf 160°C erhitzt wurde.^[43] Die Produkte, $[\text{Cr}(\text{tepa})\text{OH}]_2 \cdot [\text{Sn}_2\text{Se}_6] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**11**) und $[\text{Cr}(\text{peha})]_2 \cdot (\text{Sn}_2\text{Se}_6)\text{Cl}_2$ (**12**), sind die ersten Chalkogenidotstannatsalze mit Gegenionen in

Form von Übergangsmetallkomplexen, die aus ionischen Flüssigkeiten gewonnen wurden. Diese speziellen Verbindungen bilden sich nur unter Ionothermalbedingungen, nicht hingegen unter Solvothermalbedingungen in reinem peha oder tepa, wo nur schwarzes, amorphes Pulver anfällt. In **11** und **12** sind die komplexen Gegenionen nicht über Metall-Chalkogen-Bindungen an die Anionen gebunden, wie man es für andere Chalkogenidostannate mit Übergangsmetallkomplexen kennt. Stattdessen wechselwirken Kationen und Anionen hier über N-H··Se-, O-H··Se- und N-H··Cl-Wasserstoffbrücken sowie (in **11**) zusätzlich über H_2O -Moleküle, wodurch 3D-Netzwerke entstehen.

Das größte diskrete Hauptgruppenelement-Polyanion wurde 2012 synthetisiert.^[44] Das so genannte Zeoball-Anion $[\text{Sn}_{36-x}\text{Ge}_{24+x}\text{Se}_{132}]^{24-}$ (**13**: $x=0$; **14**: $x=3.5$) vereint eine Zeolith-artige Zusammensetzung mit einer kugelförmigen Struktur und einem großen Hohlraum (Abbildung 5, oben links). Der äußere Durchmesser beträgt 28.3 \AA , und die Kavität hat einen Durchmesser von 11.6 \AA . Rote kristalline Blöcke der entsprechenden Salze mit 24 Gegenionen der ionischen Flüssigkeit pro Formeleinheit (Abbildung 5, oben rechts) entstanden infolge einer zweitägigen Reaktion von $[\text{K}_4(\text{H}_2\text{O})_3][\text{Ge}_4\text{Se}_{10}]$ mit $\text{SnCl}_4 \cdot 5 \text{ H}_2\text{O}$ in Gegenwart einer geringen Menge an 1,3-Dimethylmorpholin (DMMP) in $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ (für **13**) bzw. $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4]$ (für **14**) bei 150°C . Bemerkenswerterweise führt eine Reaktion der gleichen Reaktanten nach Verdopplung der Menge an DMMP zu einer anderen, ausgedehnten Anionenstruktur. Dies illustriert den entscheidenden Einfluss des zusätzlichen Amins.

Die Kationen der ionischen Flüssigkeiten, $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+$ oder $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]^+$, fungieren als Gegenionen, die die Anionen umgeben und zum Teil durchdringen (Abbildung 5, Mitte links). Zugleich dienen sie der Trennung der Anionen, die entsprechend einer verzerrten kubisch-flächenzentrierten Struktur gepackt sind. Das Anion selbst wird aus zwei Typen von SBUs aufgebaut, der $[\text{Ge}_3\text{Se}_9]$ -d-AD-Einheit und dem $[\text{Sn}_6\text{Se}_{10}]$ -dd-HC-Gerüst, die über μ -Se-Brücken verbunden sind. Die Schwerpunkte der Ge_3 - und Sn_3 -Dreiecke innerhalb der genannten Baugruppen bilden zusammen ein Pentagon-dodekaeder, wie von der C_{20} -Fullerenenstruktur bekannt.

Die großen Fensteröffnungen und die große Kavität wurden auf die Fähigkeit zum Moleküleinfang und zur Bindungsaktivierung getestet. Hierfür wurde eine Lösung von I_2 in Cyclohexan mit dem Feststoff in Kontakt gebracht. Thermogravimetrische Messungen lassen darauf schließen, dass die Verbindung bis zu elf Äquivalente an I_2 aufnehmen kann (Abbildung 5, Mitte rechts). Die I-I-Bindung wird heterolytisch gespalten und führt in Gegenwart von überschüssigem I_2 zur Bildung von I_3^- (Abbildung 5, unten).

3.1.3. Ausgedehnte Strukturen

Einige Selenidostannate mit ausgedehnten Strukturen, von 1D-Kettenstrukturen über 2D-Schichtstrukturen bis hin

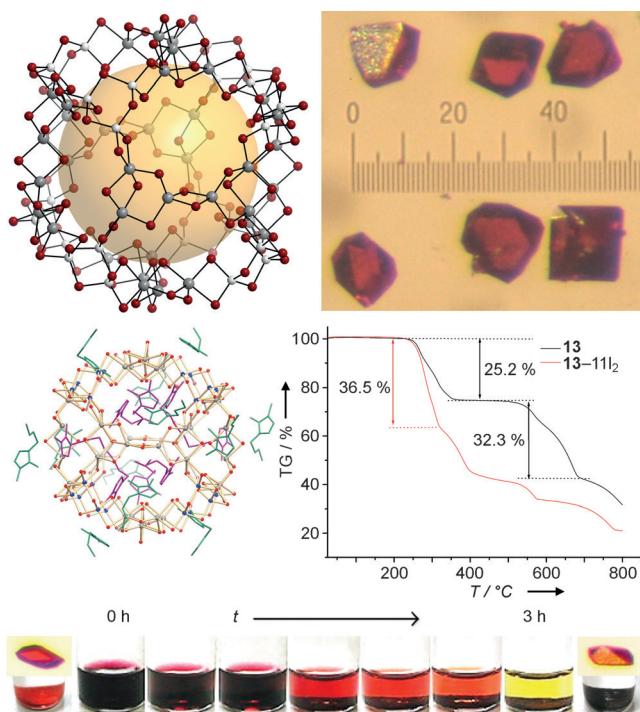


Abbildung 5. Oben links: Das so genannte „Zeoball“-Anion in **13** (abgebildet) und **14** mit sphärischem Bau und einer großen Kavität (in Gelb). Oben rechts: Photo der Kristalle von **13** (Längenangabe in 0.1 mm). Mitte links: Anordnung der Gegenionen um das Zeoball-Anion in der Molekülstruktur von **13** im Kristall. Mitte rechts: TGA-Messkurve von **13** im Originalzustand (schwarze Linie) und nach Umsetzung mit I_2 (rote Linie). Unten: Entfärbung einer Lösung von I_2 in Cyclohexan infolge von I_2 -Bindungsspaltung und Bildung von I_3^- im Kontakt mit einer festen Probe von **13**. Wiedergabe aus Lit. [44] mit Genehmigung der American Chemical Society.

zu 3D-Netzwerken, wurden gemäß einer von zwei Methoden in ionischen Flüssigkeiten synthetisiert: bottom-up, ausgehend von den Elementen oder von Vorstufen mit kleinen molekularen Einheiten, oder top-down, ausgehend von 3D-Chalkogenid-Festkörperstrukturen.

3.1.3.1. Bottom-up aus den Elementen

Huang und Mitarbeiter führten eine umfassende und systematische Studie zu Reaktionen von Sn und Se im Verhältnis 1:2.5 in $[C_mC_nC_oim]Cl$ durch. Eine Versuchsreihe wurde in Gegenwart von Hydrazin-Hydrat fünf Tage bei 165°C gehalten.^[31c] In der Studie wurde deutlich, dass zur Kristallisation eine kleine Menge an Hydrazin-Hydrat nötig ist, da ansonsten keine Einkristalle, sondern Nanopartikel entstehen. Das Stoffmengenverhältnis von $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ (HH) und ion-

scher Flüssigkeit beeinflusst die Basizität der Mischung und die Phasenselektion – und damit den Kristallisationsprozess sowie die Kristallausbeute.^[45] Durch Variation dieses Verhältnisses (und der Kettenlängen m, n, o des Imidazoliumkations) konnten unterschiedliche Verbindungen isoliert werden, in denen Anionen der folgenden Dimensionalitäten enthalten waren: 3D in $[C_4C_1im]_4[Sn_9Se_{20}]$ (**15**; $m/n/o = 4:0:1$; $n_{\text{HH}}/n_{\text{IL}} = 8:5:7$), 3D in $[C_4C_1C_1im]_4[Sn_9Se_{19}(Se_2)_{0,9}Se_{0,1}]$ (**16**; $n_{\text{HH}}/n_{\text{IL}} = 1.6:5.3$) und $[C_5C_1C_1im]_4[Sn_9Se_{19}(Se_2)_{0,93}Se_{0,07}]$ (**17**) neben 2D-Schichten in $[C_5C_1C_1im]_8[Sn_{17}Se_{38}]$ (**18**; $n_{\text{HH}}/n_{\text{IL}} = 1:4.9$) oder nur **18** ($n_{\text{HH}}/n_{\text{IL}} = 1.6:4.9$). Nach weiterer Vergrößerung des $n_{\text{HH}}/n_{\text{IL}}$ -Verhältnisses entstand **15** für $m/n/o = 4:0:1$ oder ein Salz mit der bekannten 2D- $[\text{Sn}_3\text{Se}_7]^{2-}$ -Anionenstruktur im (d-HC)_{2D-reg}-Typ für $m:1:1$. Alle Selenidos-tannat-Substrukturen weisen große Poren auf, mit zugänglichen Volumina von 55–65 % der Kristallstruktur, in denen sich die Kationen der ionischen Flüssigkeiten befinden. Die Struktur von **15** gleicht der von **29**, die kurz zuvor ausgehend von $[\text{SnSe}_4]^{4-}$ -Anionen hergestellt wurde (siehe Abschnitt 3.1.3.2). Die 3D-Anionenstrukturen von **16** und **17** enthalten kongruente Schichten, die senkrecht zur kristallographischen b -Achse gestapelt sind. Sie lassen sich ausgehend von Ketten beschreiben, die Ringe aus zwei d-HC-Einheiten und vier Sechsringen enthalten (Abbildung 6, oben links). Diese Ketten werden über zwei μ -Se-Atome jeder zweiten d-HC-Einheit verknüpft. Die anderen d-HC-Gruppen stellen über je zwei weitere μ -Se-Atome Brücken zur nächsten Schicht dar (Abbildung 6, oben rechts). **18** enthält mehrere unterschiedliche SBUs: Zwei dd-HC-Baugruppen sind mit einer $[\text{SnSe}_4]$ -TD-Einheit eckenverknüpft; ein Sn-Atom einer dd-HC-Gruppe ist mit zwei TD-Einheiten zu einem Sechsring verbunden; umgekehrt sind die TD-Gruppen jeweils zusätzlich mit einer d-HC-Einheit verknüpft; eine d-HC-Baugruppe ist über zwei TD-Anionen an zwei dd-HC-Aggregate geknüpft

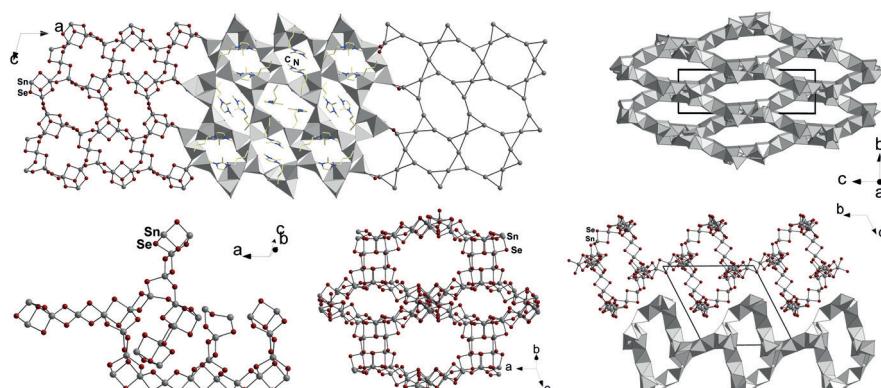


Abbildung 6. Oben links: Ansicht einer der Schichten, die in **16** senkrecht zur kristallographischen b -Achse gestapelt und zu einem 3D-Anionennetzwerk verknüpft sind (exemplarisch für **16** und **17**, die unterschiedliche Kationen enthalten). Neben einer Kugel-Stab-Darstellung ist die Struktur in Form einer Polyederdarstellung inklusive der Kationen in den Kanälen und einer vereinfachten Darstellung zur Verdeutlichung der Netzwerktopologie gezeigt. Oben rechts: Polyederdarstellung von **16** zur Illustration der Kanäle in Richtung der kristallographischen a -Achse. Unten links: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **18** mit unterschiedlichen Strukturmotiven: dd-HC-Einheiten, TD-Einheiten und Sechsringe. Unten Mitte: Die Schichten durchdringende Kanäle in der anionischen Substruktur von **18**. Unten rechts: Kanäle innerhalb der 2D-Schichten entlang der kristallographischen a -Achse in **18**.

und über μ -Se-Brücken zu einem Sechsring verknüpft. Durch die Vernetzung der SBUs werden diverse Kanäle gebildet, die im Kristall in verschiedenen Richtungen verlaufen. Einige davon sind in Abbildung 6 zusammen mit der daraus resultierenden Netzwerktopologie exemplarisch dargestellt.

Der Ersatz von $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ durch andere Amine wie en oder Methylamin (ma) in $[\text{C}_m\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$ ($m = 3, 4$) führte zur Bildung einiger 1D- oder 2D-Selenidostannat-Netzwerke in entsprechenden Verbindungen in Abhängigkeit von der jeweiligen Kombination der ionischen Flüssigkeit, des zusätzlichen Amins, der Reaktionstemperatur und Reaktionszeit.^[33] Das $[\text{C}_3\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]^+$ -Salz von 2D- $[\text{Sn}_9\text{Se}_{20}]^{4-}$ (**19**; Abbildung 7, oben) kristallisierte infolge einer Reaktion von Sn und Se in $[\text{C}_3\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$ in Gegenwart von ma ($n_{\text{ma}}/n_{\text{IL}} = 5.7:1.8$) für fünf Tage bei 160°C . Nach dem Austausch von ma gegen en und einer Erhöhung der Reaktionstemperatur auf 140°C ($n_{\text{en}}/n_{\text{IL}} = 5.0:1.4$) entstand 1D- $[\text{Sn}_3\text{Se}_7]^{2-}$ in $[\text{C}_3\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]_2[\text{Sn}_3\text{Se}_7]$ (**20**). Eine Verlängerung der Reaktionszeit führte zur Bildung von $[\text{C}_3\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]_2[\text{Sn}_3\text{Se}_7]$ (**21**) mit 2D- $[\text{Sn}_3\text{Se}_7]^{2-}$ -Anionen neben **20**; **21** ließ sich bei höheren Reaktionstemperaturen (160°C) auch als reine Phase gewinnen ($n_{\text{en}}/n_{\text{IL}} = 5.7:2.9$). 1D- $[\text{Sn}_3\text{Se}_7]^{2-}$ -Anionen in $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]_2[\text{Sn}_3\text{Se}_7]$ (**22**) erhält man, wenn die Reaktion in $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$ fünf Tage lang in Gegenwart von en bei 140°C geführt wird ($n_{\text{en}}/n_{\text{IL}} = 5.3:1.4$). Die Verbindung bildet sich neben $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]_2[\text{Sn}_3\text{Se}_7]$ (**23**) mit 2D- $[\text{Sn}_3\text{Se}_7]^{2-}$ -Anionen nach längerer Reaktionszeit von 15 Tagen. **23** in Reinform resultiert aus einer Umsetzung bei höheren Temperaturen (160°C). Trotz gleicher nominaler Zusammensetzung variieren die Anionen in **20–23** bezüglich struktureller Details. **19** enthält 2D-Schichten, die auf zwei SBUs basieren, namentlich einer $[\text{Sn}_6\text{Se}_{10}]$ -dd-HC-Gruppe und einer $[\text{Sn}_3\text{Se}_{10}]$ -Einheit aus drei eckenverknüpften TD-Einheiten. Die Schichten bestehen aus Ringen, die je zwei der SBUs enthalten, und werden durch die Kationen der ionischen Flüssigkeit voneinander getrennt. Die Anionenstruktur in **20** ähnelt dem bekannten (d-HC)_C-Kettenmotiv. In **22** liegen Doppelketten vom (d-HC)_{DC}-Typ vor, eine Aggregation derselben zu regulären Sechsring-Waben-schichten (d-HC)_{2D-reg} findet man in **21** und **23**.

Die Strukturvielfalt kann noch erhöht werden, indem eine weitere Metallkomponente zu den Reaktionsmischungen hinzugegeben wird – etwa ein Übergangsmetallchlorid, was für Reaktionen mit AgCl oder $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ realisiert wurde. Versetzen einer Mischung aus Sn, Se und $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ in $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1]\text{Cl}$ ($n_{\text{HH}}/n_{\text{IL}} = 5.3:4.5$) mit AgCl und fünftägige Reaktion bei 160°C führten zur Bildung von $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]_7[\text{AgSn}_{12}\text{Se}_{28}]$ (**24**) mit $[\text{AgSn}_{12}\text{Se}_{28}]^{7-}$ -Anionen, als eines der wenigen Beispiele für heterometallische Chalkogenide, die aus ionischen Flüssigkeiten gewonnen wurden.^[33] Innerhalb der Anionenstruktur sind (d-HC)_{DC}-Baugruppen über linear koordinierte Silberionen verknüpft (Abbildung 7, zweites Bild von oben). Eine andere Beobachtung macht man, wenn in Gegenwart chelatisierender Amine wie en oder Diethylentriamin (dien) $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ zugesetzt wird: Hier bilden sich Metall-Amin-Komplexe, die mit den Kationen der ionischen Flüssigkeit um die Rolle des Templa ts und der Gegenionen konkurrieren.^[36] Ein Äquivalent Sn und 2.5 Äquivalente Se wurden zusammen mit $\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und Amin in drei Äquivalenten $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$ fünf Tage bei 160°C

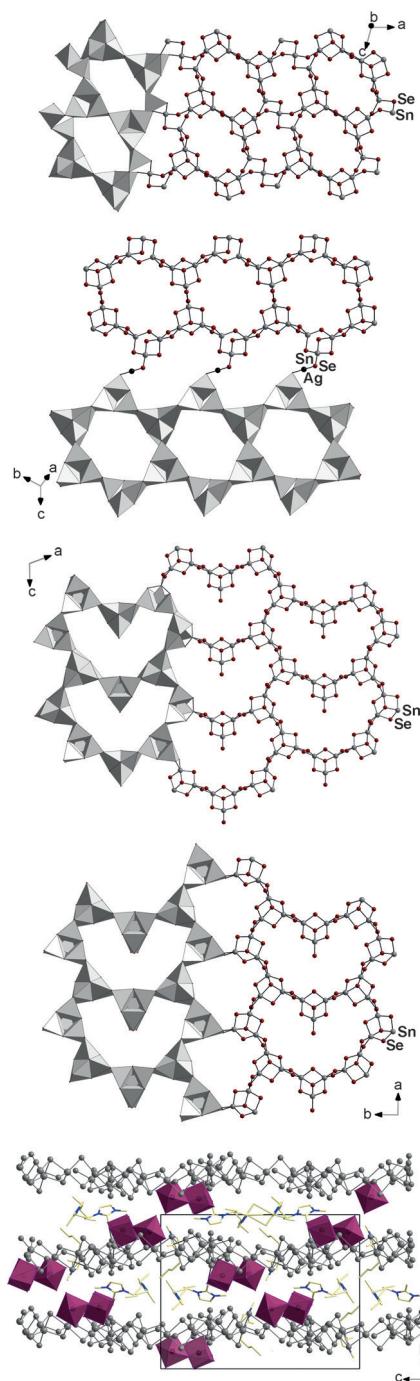


Abbildung 7. Blick auf je eine der aus unterschiedlichen Ringstrukturen zusammengesetzten Anionenschichten in **19**, **24**, **27** und **28** (von oben). Unten: Packung von Anionen (graue Kugeln) und Kationen in **27**. Die Gegenionen in Form von Mn-Komplexen sind als violette Polyeder dargestellt und die Kationen der ionischen Flüssigkeit in gelb-blauer Stabzeichnung.

gehalten. In Gegenwart von acht Äquivalenten en erhält man so $[\text{Mn}(\text{en})_3][\text{Sn}_3\text{Se}_7]$ (**25**), in Gegenwart von fünf Äquivalenten dien hingegen $[\text{Mn}(\text{dien})_2][\text{Sn}_3\text{Se}_7] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**26**). Wenn die Menge an $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$ auf fünf Äquivalente erhöht wird, bildet sich $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}]_3[\text{Mn}(\text{en})_3][\text{Sn}_3\text{Se}_7]\text{Cl}$ (**27**) in Gegen-

wart von en bzw. $[C_4C_1C_1im][Mn(dien)_2][Sn_{15}Se_{35}]$ (**28**) in Gegenwart von dien.

Alle Verbindungen enthalten lamellare 2D- $[Sn_3Se_7]^{2-}$ -Anionen aus unterschiedlich großen und geformten Ringen. Allen liegen $[Sn_3Se_4]$ -d-HC-Einheiten zugrunde, die über je zwei μ -Se-Atomen verknüpft sind. Die Schichten unterscheiden sich in Strukturdetails, je nachdem, durch welche Gegenionen sie voneinander getrennt und miteinander verknüpft werden: Bilden Ammoniumkationen (wie die der ionischen Flüssigkeiten) die Gegenionen, findet man reguläre Schichten vom (d-HC)_{2D-reg}-Typ. Der Einbau von Metall-Amin-Komplexen, beispielsweise $[Mn(en)_3]^{2+}$ oder $[Mn(dien)_2]^{2+}$, führt wie in **25** und **26** zur Bildung verzerrter hexagonaler Ringe, (d-HC)_{2D-dis}. In **27** basiert das Netzwerk auf neuartigen achtgliedrigen, herzförmigen Ringen, die zu einer 2D-Struktur verknüpft sind ((d-HC)_{2D-Herz}; Abbildung 7, Mitte und unten). In **28** alternieren solche Ringe mit einer dritten Variante an Sechsringen, bei denen die beiden verbrückenden μ -Se-Atome an drei der sechs Verknüpfungsstellen jeweils nach innen und nicht wie sonst nach außen gewinkelt sind ((d-HC)_{2D-mix}; Abbildung 7, zweites Bild von unten).

Im Rahmen dieser Studie wurden die kompetitiven und synergistischen Effekte von Metall-Amin-Komplexen und Imidazoliumkationen im Detail untersucht. Wenn der Überschuss der ionischen Flüssigkeit in Bezug auf die Menge an Metallkomplex größer ist als 6:1, können keine kristallinen Produkte isoliert werden. Bei kleineren Verhältnissen (5:1 oder 4:1) wirken sowohl die Kationen der ionischen Flüssigkeit als auch die komplexen Kationen als strukturweisende Template und rufen die Bildung der Anionenstrukturen mit herzförmigen Ringen hervor. Ein nochmals kleineres Verhältnis von 3:1 führt dazu, dass nur noch Metall-Amin-Komplexe als Gegenionen auftreten und eine (d-HC)_{2D-dis}-Anionenstruktur stabilisieren. Bislang war es weder möglich, die Bildung der diversen Strukturen unter den genannten Bedingungen zu erklären, noch irgendeines der Produkte a priori vorhersagen zu können. Die Beobachtungen zeigen jedoch, wie wichtig es ist, die Reaktionsbedingungen und Reaktanten sorgfältig zu wählen, da sowohl das Kation der ionischen Flüssigkeit als auch Amine oder Metall-Amin-Komplexe potenziell mit den Anionen oder Teilen derselben oder auch untereinander über H-Brücken oder Anion- π -Wechselwirkungen interagieren können.

3.1.3.2. Bottom-up von binären oder ternären molekularen Anionen

Ausgedehnte Chalkogenidstrukturen können auch aus kleinen binären oder ternären molekularen Anionen aufgebaut werden, wie in Abschnitt 3.1.2 für molekulare Anionen ausgeführt und wie es für Reaktionen in protischen Lösungsmitteln beschrieben wurde.^[4b, 17] Erhitzen von $[K_4(H_2O)_4][SnSe_4]$ über sieben Tage in einem weiten Temperaturbereich (130–180 °C) in $[C_4C_1im][BF_4]$ führte zur Bildung eines Produkts mit einer 3D- $[Sn_6Se_{20}]^{4-}$ -Substruktur (**29**) in unterschiedlichen Ausbeuten.^[46] Dieses 3D-Netzwerk enthält $[Sn_6Se_{10}]$ -dd-HC-Baugruppen, in denen alle Sn-Atome von fünf Se-Atomen in trigonal-bipyramidaler Weise

umgeben sind. Je zwei der darin „terminalen“ Se-Atome führen eine Kantenverknüpfung mit benachbarten $[SnSe_4]$ -TD-Einheiten herbei. Vier der so erhaltenen $[Sn_7Se_{14}]$ -Zickzackketten werden von $[Sn_6Se_6]$ -Gruppen zu einem 3D-Netzwerk verknüpft (Abbildung 8, oben und zweites Bild von oben). Die Struktur verfügt über ein zugängliches Volumen von 56.8 %, in dem sich die $[C_4C_1im]^{2+}$ -Kationen befinden.

Diese Strategie wurde dadurch erweitert, dass $[K_4(H_2O)_3][Ge_4Se_{10}]$ zusammen mit $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ als zweite (Halb-)Metallkomponente zur Reaktion gebracht wurde.^[47] In Gegenwart einer kleinen Menge an DMMP führte dies in $[C_4(C_1)C_1im][BF_4]$ zur Bildung des oben beschriebenen Zeoball-Anions in **13** und **14**. Über weitere Variationen der Reaktionsbedingungen hinsichtlich des Sn/Ge-Verhältnisses sowie der Natur und Menge des zusätzlich zugefügten Amins (DMMP versus en) – als empfindlichstem Parameter – oder durch Zusatz von $SnCl_2$ anstelle von $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ konnten einige Verbindungen mit unterschiedlichen Anionentopologien erhalten werden. Diese variierten von binären 1D- $[Ge_4Se_9]^{2-}$ -Ketten in $[C_4C_1im][Ge_4Se_9]$ (**30**) oder ternären 1D- $[Ge_4SnSe_{10}]^{2-}$ -Anionen in $[C_4C_1C_1im][SnGe_4Se_{10}]$ (**31**) über ternäre 2D- $[Sn_{3,17}Ge_{0,83}Se_{8,94}(Se_2)_{0,06}]^{2-}$ -Schichten in $[C_4C_1C_1im][Sn_{3,17}Ge_{0,83}Se_{8,94}(Se_2)_{0,06}]$ (**32**) bis hin zu binären 3D- $[Sn_6Se_{20}]^{4-}$ -Netzwerken in $[C_4C_1im][Sn_6Se_{20}]$ (**29**) oder 3D- $[Sn_{18}Se_{40}]^{8-}$ -Netzwerken in $[C_4C_1C_1im][Sn_{18}Se_{40}]$ (**33**). **30** entstand ausschließlich zusammen mit der Zeoball-Verbindung, wenn das Sn/Ge-Verhältnis in der Reaktionsmischung von 2:3 (entsprechend dem Verhältnis zur Bildung des Zeoball-Anions) auf 2:3:5 gesenkt wurde; **30** enthält keine Sn-Atome; das Anion bildet Zickzackketten eckenverknüpfter $[Ge_4Se_{10}]$ -AD-Einheiten (Abbildung 8, Mitte). **31** resultierte aus einer Reaktion mit $SnCl_2$ anstelle von $SnCl_4$, bei einem Sn/Ge-Verhältnis der Reaktanten von 4:6:5. Das Anion besteht aus Doppelketten von $[Ge_4Se_{10}]$ -AD-Baugruppen, die über Sn^{2+} -Ionen verknüpft werden (Abbildung 8, zweites Bild von unten). Die formale Oxidationsstufe des Sn-Atoms spiegelt sich eindeutig in einer pyramidalen Koordinationsumgebung mit einem stereochemisch aktiven freien Elektronenpaar wider. Die Verwendung dieses Reaktanten verhinderte, dass sich das bekannte 3D- $[MGe_4Se_{10}]^{2-}$ -Netzwerk bildet, das bei Reaktionen von $[T_4E_{10}]^{4-}$ -Anionen mit M^{2+} -Kationen üblicherweise entsteht, sofern die Metallionen nicht über ein freies Elektronenpaar verfügen (beispielsweise für T=Ge, Sn; E=S, Se; M=Mn, Fe, Cu₂, Ag₂, Ag).^[48] **32** lässt sich in Reinform herstellen, wenn die Reaktionsmischung ausschließlich mit en als Auxiliar versetzt wird. Die Anionenstruktur besteht aus 2D- $[GeSn_3Se_9]^{2-}$ -Schichten, die aus einer μ -Se-Verknüpfung von $[Sn_6Se_{10}]$ -dd-HC-Baugruppen und $[GeSe_4]$ -TD-Einheiten zu großen Ringen resultieren (Abbildung 8, unten). Wenn man die dd-HC-Gruppen als zwei d-HC-Einheiten betrachtet, sind diese Ringe achtgliedrig und bestehen aus insgesamt 32 Atomen.

32 ist die erste Verbindung, in der diese Anionenstruktur mit einer ternären Zusammensetzung beobachtet wurde. Durch den Einsatz einer größeren Menge an $[C_4C_1im][BF_4]$ unter ansonsten unveränderten Reaktionsbedingungen lässt sich ein weiterer Zugang zu **29** schaffen, das auch aus den Elementen oder durch Reaktion von $[K_4(H_2O)_4][SnSe_4]$ zugänglich ist (siehe oben). **33** wurde auf gleichem Wege syn-

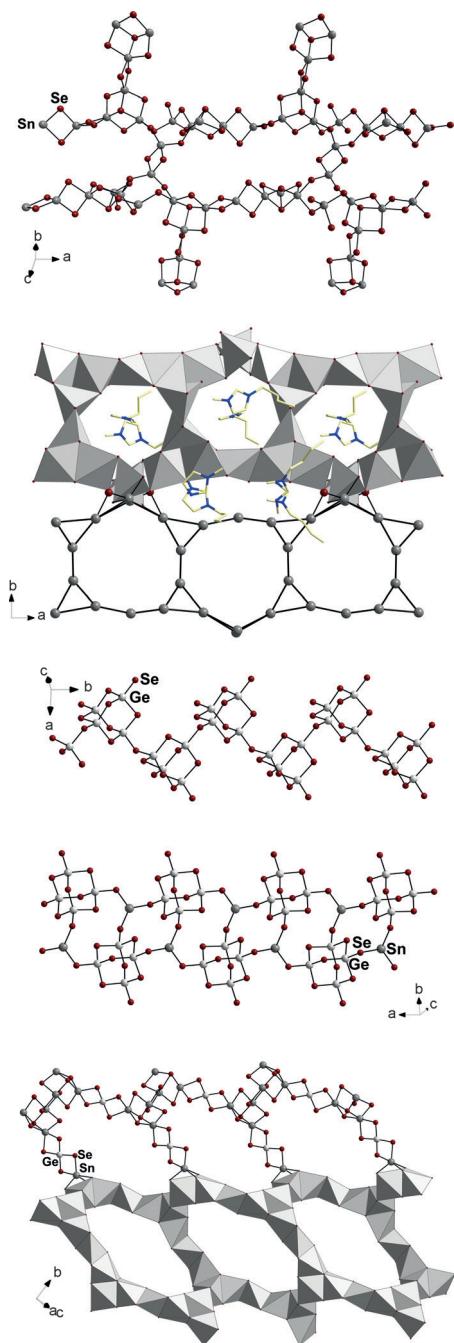


Abbildung 8. Binäre oder ternäre anionische Substrukturen mit unterschiedlichen Netzwerktopologien, die unter ionothermalen Bedingungen aus dem binären Anion in $[K_4(H_2O)_4][SnSe_4]$ oder in einer ionothermalen Reaktion von $[K_4(H_2O)_3]Ge_3Se_10$ mit $SnCl_4 \cdot 5H_2O$ erhalten wurden. Oben: 3D-Netzwerk in **29**. Zweites Bild von oben: Illustration der Kanäle entlang der kristallographischen *c*-Achse und der Netzwerktopologie in **29**. Mitte: Ausschnitt einer 1D-Kette in **30**. Zweites Bild von unten: Ausschnitt einer 1D-Kette in **31**. Unten: Ausschnitt einer 2D-Schicht in **32**.

thetisiert wie **29**, allerdings unter Verwendung der ionischen Flüssigkeit $[C_4C_1C_1im][BF_4]$. Weder **29** noch **33** enthalten Ge-Atome, obwohl diese bei der dritten Syntheseroute zur Bildung von **29** im Reaktantengemisch enthalten sind. Die zentrale Baugruppe der Anionenstrukturen beider Verbindungen

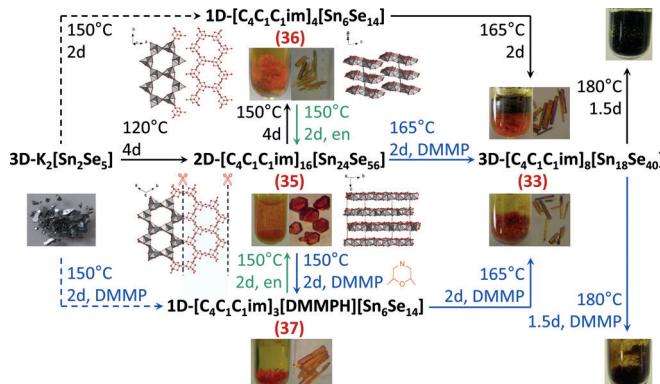
ist die dd-HC-Einheit, die zu verschiedenen 3D-Netzwerken verknüpft wird.

Kürzlich wurden weitere Variationen des zusätzlich eingesetzten Amins anhand des für die Bildung von **13** ursprünglich eingesetzten Reaktantenverhältnisses studiert, allerdings bei etwas niedrigerer Reaktionstemperatur ($120^\circ C$) und längerer Reaktionszeit. Der Ersatz von DMMP durch Diazabicyclo[2.2.2]octan (DABCO) führte zur Bildung von **13**, mit Aminoethylpiperazin (aep) entstand ein Produkt mit einem $(d-HC)_{2D-reg}$ -Netzwerk, während die Verwendung von 4,4'-Trimethylendipiperidin (tmdp) die Kristallisation beider Verbindungen hervorrief.

Das Reaktionsverhalten ternärer molekularer Vorstufen wurde kürzlich am Beispiel der Alkalimetallsalze der P1-artigen Clusteranionen $[Mn_4Sn_4Se_{17}]^{10-}$ untersucht (P1: kleinstes Vertreter der supertetraedrischen *Pn*-Clusterfamilie).^[49] Auf diesem Wege konnte mit $[Mn(en-Me)_{0.5}en_{2.5}][Sn_3Se_7]$ (**34**) ein Produkt erhalten werden, das alle drei Komponenten des Reaktantenanions enthält. Diese sind jedoch nicht in einer ausgedehnten ternären Anionensubstruktur enthalten, sondern die Verbindung basiert auf $(d-HC)_{2D-dis}$ -Anionen und Komplexkationen. Bemerkenswerterweise fand unter den gegebenen Reaktionsbedingungen jedoch eine In-situ-Methylierung von *en* durch Reaktion mit dem Kation der ionischen Flüssigkeit statt, was über die Methylgruppe für zusätzliche Anion-Kation-Wechselwirkungen sorgte und so zur Stabilisierung der Struktur beitrug.

3.1.3.3. Der Top-down-Ansatz

Das 3D-Netzwerk in $K_2Sn_2Se_5$ ^[50] lässt sich unter gezielter thermischer Behandlung in $[C_4C_1C_1im][BF_4]$ schrittweise abbauen (Abbildung 9). Nach vier Tagen bei $120^\circ C$ hat sich



DMMP-Moleküle als Gegenionen in $[C_4C_1C_1\text{im}]_3[\text{DMMPH}][\text{Sn}_6\text{Se}_{14}]$ (**37**). **36** und **37** unterscheiden sich nur geringfügig in der Anordnung der $(\text{d-HC})_{\text{DC}}$ -Anionenstränge und deren Wechselwirkung mit den verschiedenen Gegenionen im Kristall.

In der Tat ändert sich bei der Umwandlung der 2D-Substruktur in **35** in die 1D-Anionenstrukturen nicht die Zusammensetzung der Anionen, sondern nur die Koordinationszahl eines Sechstels der Sn-Atome. Dies röhrt daher, dass ein Teil der dd-HC-Gruppen mit doppelt μ -Se-verbrückten d-HC-Einheiten in getrennte d-HC-Einheiten mit terminalen Se-Atomen überführt wird. Gemäß quantenchemischer Untersuchungen trägt jeder dieser Sn-Se-Kontakte mit 50 kJ mol^{-1} zur Gesamtenergie der Verbindungen bei, was mit der Beobachtung korreliert, dass der Bindungsbruch erst bei weiterem Erhitzen erfolgt. Der umgekehrte Weg – von 1D zurück zu 2D – kann durch zweitägiges Temperi der Kristalle in der ionischen Flüssigkeit unter Zugabe von en bei 150°C erreicht werden. Das Amin scheint über zwischenzeitliche Wasserstoffbrücken die Sn-Se-Bindungsbildung zu unterstützen. Weitere Studien zum Einfluss verschiedener Amine wiesen ebenfalls in diese Richtung: Sowohl die Basizität (Alkyl-/Arylamin, Kettenlänge) als auch die Zahl potenzieller H-Brücken pro Molekül (primäres, sekundäres, tertiäres Amin) beeinflussen die Netzwerkbildung massiv.

Die 1D-Verbindungen sind auch direkt zugänglich, indem $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ zwei Tage bei 150°C ohne Amin (**36**) oder mit DMMP (**37**) behandelt wird. **35**–**37** können weiterhin in die oben beschriebenen Produkte **29** oder **33** mit $[\text{Sn}_{18}\text{Se}_{40}]^{8-}$ -3D-Netzwerken überführt werden, wenn sie zwei Tage mit oder ohne DMMP in $[\text{C}_4\text{C}_1\text{C}_1\text{im}][\text{BF}_4^-]$ auf 165°C erhitzt werden. Bei 180°C zersetzen sich die Kristalle schließlich unter Bildung eines schwarzen Pulvers.

3.1.4. Opto-elektronische Eigenschaften polyanionischer Chalkogenide

Die Untersuchung opto-elektronischer Eigenschaften der Verbindungen zeigt, dass sich Ionothermalreaktionen zur Herstellung von Chalkogeniden mit je nach Zusammensetzung und Struktur fein abgestuften elektronischen Eigenschaften eignen. Die in Abschnitt 3.1.3. behandelten Selenido(halb)metallate sind beispielsweise orangefarben bis rot, was mit ihren elektronischen Anregungsenergien von $E_{\text{ee}} = 1.9$ – 2.3 eV in Einklang ist (Abbildung 10).

Bei ähnlichen Porositäten (zugängliche Volumina von 57–67%) unterscheiden sich die Verbindungen jedoch in ihren Dimensionalitäten und Elementzusammensetzungen; manche enthalten zudem Übergangsmetallionen. Da sich all diese Parameter in komplexer Weise auf die elektronischen Anregungsenergien auswirken, lassen sich natürlich nur Serien verwandter Verbindungen sinnvoll miteinander vergleichen, wie dies z. B. in Abbildung 10 (unten) gezeigt ist.

3.2. Polykationische Chalkogenide

Polykationische Chalkogenide bilden eine interessante Untergruppe von Chalkogenidverbindungen. Konzeptionell

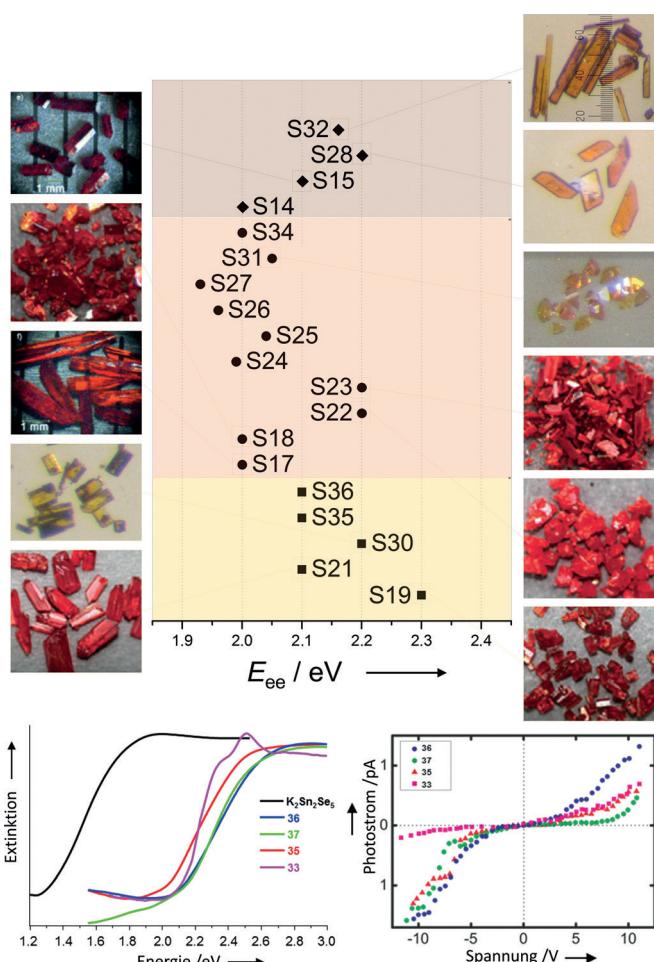


Abbildung 10. Optische Eigenschaften kristalliner Chalkogenide, die aus ionischen Flüssigkeiten erhalten wurden. Oben: Vergleich der E_{ee} -Werte von Selenidostannatverbindungen unterschiedlicher Dimensionalitäten und Photos zugehöriger Einkristalle. Unten: UV/Vis-Spektren (links) und Photostromkurven (rechts) von Verbindungen mit Sn-Se-Netzwerken unterschiedlicher Dimensionalität, die über Phasentransformation ausgehend von $\text{K}_2\text{Sn}_2\text{Se}_5$ gebildet wurden. Wiedergabe aus Lit. [51] mit Genehmigung von Wiley-VCH.

lassen sie sich von Hauptgruppenelement-Polykationen wie Bi_5^{3+} oder Te_4^{2+} ableiten, und sie werden traditionell in sauren, elektrophilen Medien wie Oleum oder $\text{Na}[\text{AlCl}_4]$ -Schmelze hergestellt. Tatsächlich war die Suche nach neuen Materialien dieser Art für Schiffsbatterien einer der ursprünglichen Auslöser der Erforschung von ionischen Flüssigkeiten.^[52] Die Verwendung von ionischen Flüssigkeiten auf Basis von Chloridotrielatanionen lässt sich demnach als logische Weiterentwicklung in Richtung neuer Reaktionsmedien auffassen. Diese werden in der Regel durch Mischen von $[\text{C}_n\text{C}_1\text{im}]X$ mit AlX_3 oder GaX_3 ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) hergestellt, was sich grundlegend von den üblicherweise basischen Reaktionsbedingungen bei der Synthese polyanionischer Chalkogenide (mit Ausnahme von **1**) unterscheidet. Die Reaktionen erfolgen dann ausgehend von den Elementen, einem Chalkogen und einem Hauptgruppenmetall, gegebenenfalls unter Zusatz weiterer Metall- oder Chalkogenchloride zur Feineinstellung der Redoxeigenschaften der Mischung. Die Bedingungen werden lassen sich durch Zugabe von gemischten

Halogeniden, Oxidantien wie NbCl_5 oder Hilfsstoffen wie NaCl variieren. Reaktionen und Kristallisation können bei Raumtemperatur innerhalb weniger Tage vonstatten gehen, aber man findet auch Berichte über Reaktionen bei Temperaturen von bis zu 200°C . Die Ausbeuten sind mit mindestens 50 % in der Regel gut. Häufig kommt es bei den Reaktionen zur Bildung von Chalkohalogenidverbindungen, bei denen Bromidanionen als Liganden an kationische Metallchalkogenidcluster koordinieren. Chloridotrielatkomplexe fungieren als schwach koordinierende Gegenionen, üblicherweise in Form von $[\text{MCl}_4]^-$ -Anionen ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$), in wenigen Fällen auch in Form höher aggragierter Anionenkomplexe. Infolge des Einbaus von Chloridotrielat-Ionen sind die meisten Verbindungen feuchtigkeitsempfindlich.

Die Verwendung ionischer Flüssigkeiten als Reaktionsmedien ermöglicht es heutzutage, die jahrhundertealte und gut dokumentierte Chemie von Hauptgruppenelement-Homopolyanionen zu erweitern und die etwas neueren Resultate aus dem Bereich der Heteropolykationen in Richtung unbekannter Verbindungen zu erweitern. In manchen Fällen lassen sich solche Kationen mithilfe des Zintl-Klemm-*pseudo*-Element-Konzepts verstehen, aber oft liegen relativ komplizierte elektronische Situationen vor. Dazu gehören Metall-Metall-Bindungen, „formale“ Chalkogenidionen, die gemäß genauerer quantenchemischer Betrachtungen jedoch eine (partielle) positive Ladung tragen, Ladungsdelokalisation oder Mehrzentrenbindungen.^[53] Im Unterschied zu den oben diskutierten polyanionischen Chalkogeniden basieren die meisten Strukturen der in diesem Abschnitt vorgestellten Verbindungen auf Heterocuban-artigen SBUs (HC).

Das erste Beispiel eines polykationischen Chalkogenids, das in ionischen Flüssigkeiten synthetisiert wurde, haben Kanatzidis und Mitarbeiter 2009 publiziert.^[31a] $[\text{Sb}_7\text{S}_8\text{Br}_2](\text{AlCl}_4)_3$ (**38**) entstand in Form roter Kristalle nach einer zehntägigen Reaktion von Sb mit S in einer Mischung aus $[\text{C}_2\text{C}_1\text{im}]\text{Br}$ und AlCl_3 bei 165°C . In dem $[\text{Sb}_7\text{S}_8\text{Br}_2]^{3+}$ -Kation sind zwei $[\text{Sb}_2\text{S}_2]$ -HC-Einheiten über eine Ecke verknüpft. Zwei der Sb-Atome tragen zusätzlich noch einen Bromidliganden. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur ist in Abbildung 11 (oben) gezeigt. **38** hat eine optische Bandlücke von 2.03 eV (Abbildung 11, Mitte links) und zeigt aufgrund seiner nichtzentrosymmetrischen Struktur nichtlineare optische Eigenschaften. Die Verbindung kann nachweislich zu Frequenzverdopplung und Differenzfrequenzerzeugung verwendet werden (Abbildung 11, Mitte rechts und unten).

Ruck und Mitarbeiter stellten mit $[\text{Sb}_{10}\text{Se}_{10}][\text{AlCl}_4]_2$ (**39**) ein anderes molekulares Polykation vor, das sie in einer Mischung von $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$ und AlCl_3 aus Sb, Se und SeCl_4 bei Raumtemperatur synthetisierten.^[54] Schwarze Kristalle der Verbindung ließen sich nach vier Tagen isolieren. Das $[\text{Sb}_{10}\text{Se}_{10}]^{2+}$ -Kation in **39** besteht aus zwei Realgar-artigen $[\text{Sb}_4\text{Se}_4]$ -Käfigen, die über einen planaren $[\text{Sb}_2\text{Se}_2]$ -Ring verknüpft sind (Abbildung 12, oben links). Die Bindigkeit der Atome lässt sich mit dem Zintl-Klemm-Konzept erklären,

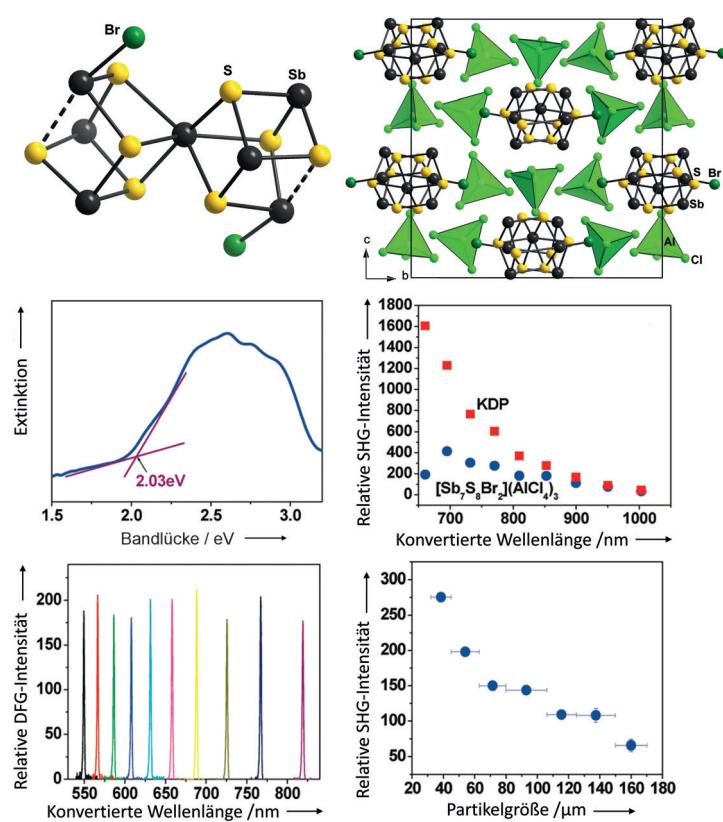
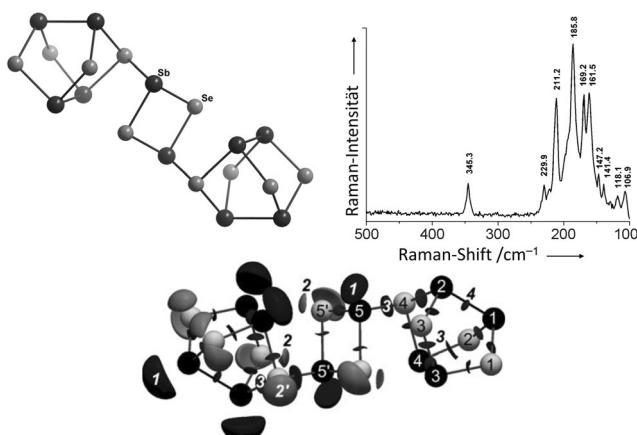


Abbildung 11. Oben links: $[\text{Sb}_7\text{S}_8\text{Br}_2]^{3+}$ -Kation in **38** mit sekundären Wechselwirkungen als gestrichelten Linien. Oben rechts: Packung von Polykationen und $[\text{AlCl}_4]^-$ -Gegenionen in der Kristallstruktur von **38**. Mitte links: Elektronisches Absorptionsspektrum eines Einkristalls von **38**. Mitte rechts: Frequenzverdopplung (SHG) an **38** (blau) relativ zum SHG-Standard KH_2PO_4 (rot). Unten links: Differenzfrequenzerzeugung (DFG) an einer polykristallinen Probe von **38**. Unten rechts: Partikelgrößen-Abhängigkeit der SHG-Intensität bei polykristallinen Proben von **38**. Wiedergabe aus Lit. [31a] mit Genehmigung der American Chemical Society.

aber sowohl das komplizierte Raman-Spektrum (Abbildung 12, oben rechts) als auch quantenchemische Rechnungen (Abbildung 12, unten) legen nahe, dass die elektronische Situation nicht ganz so einfach ist.

In einer weiteren Studie der Elementkombination Sb-Se in Bromid-reicherer ionischen Flüssigkeit berichteten Ruck und Mitarbeiter über eine interessante Verbindungsreihe, die den entscheidenden Einfluss von Halogenidionen und Oxidantien wie NbCl_5 in der Reaktionsmischung verdeutlichte.^[55] Eine Kombination von Sb, Se und NbCl_5 in einer ionischen Flüssigkeit aus $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]\text{Br}$ und AlBr_3 führt nach sieben Tagen bei 160°C zur Bildung roter Kristalle von $[\text{Sb}_5\text{Se}_8\text{Br}_2][\text{AlX}_4]_3$ (**40**; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ in unterschiedlicher Zusammensetzung). **40** stellt das isostrukturelle Selenanalog von **38** dar. Verzichtet man unter sonst gleichen Bedingungen auf NbCl_5 und führt die Reaktionen in einer Mischung aus $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]\text{Br}$ und AlCl_3 , also einer Chlorid-reicherer ionischen Flüssigkeit durch, erhält man dunkelrote Kristalle von $[\text{Sb}_{13}\text{Se}_{16}\text{Br}_2][\text{AlCl}_3\text{Br}_{0.8}]_5$ (**41**), einer anderen polykationischen Chalkohalogenidverbindung.

In Abwesenheit von NbCl_5 führt die Verwendung der Bromid-reichen ionischen Flüssigkeit $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]\text{Br}/\text{AlBr}_3$ zur



Bildung roter Kristalle eines formalen Doppelsalzes von **40** und **41**, namentlich $[\text{Sb}_{13}\text{Se}_{16}\text{Br}_2][\text{Sb}_7\text{Se}_8\text{Br}_2][\text{AlBr}_4]_8$ (**42**). $[\text{Sb}_{13}\text{Se}_{16}\text{Br}_2]^{5+}$ ist das größte bekannte molekulare Haupt-

Abbildung 12. Oben links: $[\text{Sb}_{10}\text{Se}_{10}]^{2+}$ -Kationen in **39**. Oben rechts: Raman-Spektrum von Einkristallen von **39** mit symmetrischer Strettschwingung des $[\text{AlCl}_4]^-$ -Anions bei $\tilde{\nu} = 345 \text{ cm}^{-1}$ und zum Polykation gehörigen Banden zwischen $\tilde{\nu} = 230$ und 100 cm^{-1} . Unten: Lokalisationsdomänen 1–4 nach Berechnungen des Elektronenlokalisierungsdiskretors (ELI-D; Y_0) des $[\text{Sb}_{10}\text{Se}_{10}]^{2+}$ -Kations.^[56] Sb schwarz, Se hellgrau. 1: Freies Elektronenpaar an den Sb-Atomen (der Übersicht halber für den rechten $[\text{Sb}_4\text{Se}_4]$ -Realgar-ähnlichen Käfig nicht gezeigt; $U = 1.455$); 2: freie Elektronenpaare der zweibindigen Se-Atome ($U = 1.49$); 2': freies Elektronenpaar an den dreibindigen Se-Atomen ($U = 1.455$); 3: Sb-Se-Bindung ($U = 1.31$ – 1.33); 4: Sb-Sb-Bindung ($U = 1.315$). Wiedergabe aus Lit. [54] mit Genehmigung von Wiley-VCH.

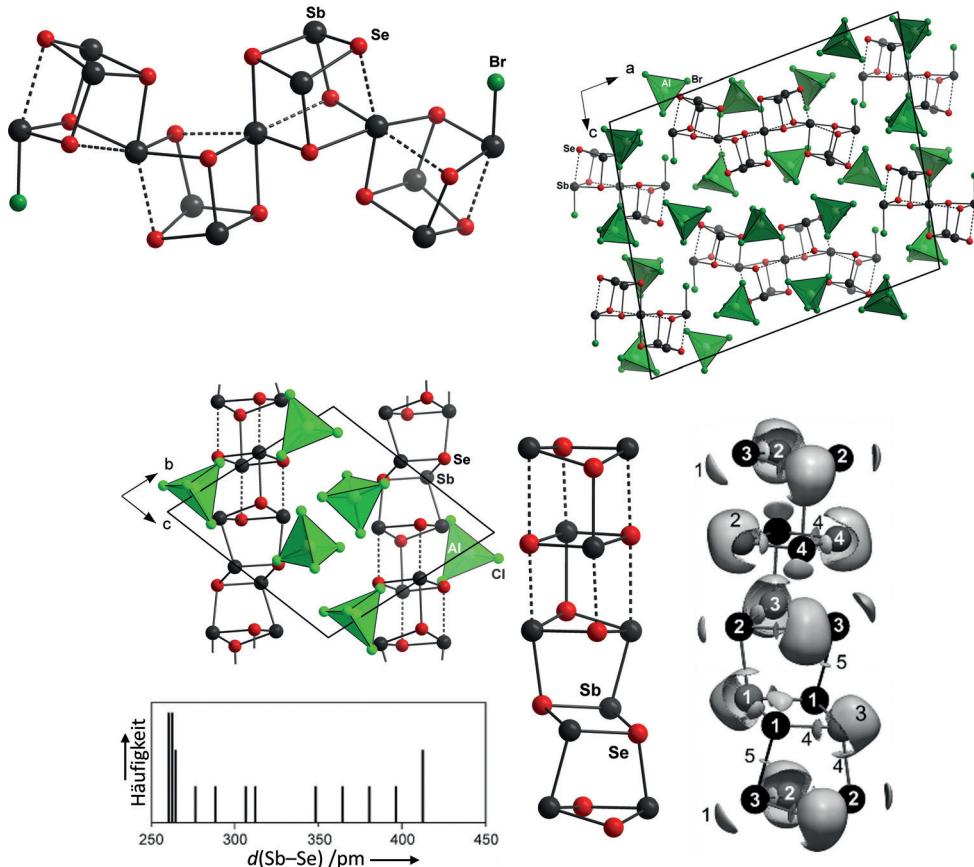


Abbildung 13. Oben links: Das $[\text{Sb}_{13}\text{Se}_{16}\text{Br}_2]^{5+}$ -Kation in **42**, mit sekundären Wechselwirkungen als gestrichelten Linien. Oben rechts: Packung von $[\text{Sb}_{13}\text{Se}_{16}\text{Br}_2]^{3+}$ - und $[\text{Sb}_7\text{Se}_8\text{Br}_2]^{5+}$ -Polykationen sowie $[\text{AlBr}_4]^-$ -Gegenionen in der Kristallstruktur von **42**. Mitte links: Packung der polykationischen 1D- $[\text{Sb}_2\text{Se}_2]^{+}$ -Ketten und der $[\text{AlCl}_4]^-$ -Gegenionen in der Kristallstruktur von **43**. Unten links: Histogramm von Sb-Se-Abständen in der Kristallstruktur von **43**. Unten Mitte: Ausschnitt aus der polykationischen Kette in **43**, mit sekundären Wechselwirkungen als gestrichelten Linien. Unten rechts: ELI-D-Lokalisierungsdomänen (bei $Y = 1.3$) für 1D- $[\text{Sb}_2\text{Se}_2]^{+}$ (Sb schwarz, Se hellgrau): 1: Freies Elektronenpaar am Sb-Atom; 2: freie Elektronenpaare an den zweibindigen Se-Atomen in einer Domäne; 3: freies Elektronenpaar am dreibindigen Se-Atom; 4: Sb-Se-Bindung; 5: Sb-Sb-Bindung.^[56] Wiedergabe aus Lit. [57] mit Genehmigung von Wiley-VCH.

gruppenmetall-Polykation. Es ähnelt dem Kation $[\text{Sb}_7\text{Se}_8\text{Br}_2]^{3+}$, ist allerdings aus vier statt zwei eckenverknüpften HC-Einheiten aufgebaut. Auch hier sind die äußersten Sb-Atome von Bromidliganden terminiert (Abbildung 13, oben links; Packung von Kationen und Anionen: oben rechts).

In einer weiteren Arbeit zum Sb-Se-System präsentierte Ruck und Mitarbeiter $[\text{Sb}_2\text{Se}_2]\text{AlCl}_4$ (**43**), in dem ein eindimensional ausgedehntes Kation der Zusammensetzung 1D- $[\text{Sb}_2\text{Se}_2]^{+}$ auftritt.^[57] Dunkelrote Kristalle von **43** wurden durch Umsetzung von Sb und Se in einer ionischen Flüssigkeit aus $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}$ und AlCl_3 binnen einer Woche bei 160°C erhalten. Thermogravimetrische Messungen zeigten, dass die Bildung der Verbindung bei 160°C eintritt und dass sie sich bei 190°C zersetzt; dies belegt, dass der Reaktionstemperatur bei der Bildung verschiedener polykationischer Chalkogenide eine Schlüsselrolle zukommt. Die kationische 1D- $[\text{Sb}_2\text{Se}_2]^{+}$ -Kette in **43** besteht aus drei unterschiedlichen Typen von $[\text{Sb}_2\text{Se}_2]$ -Ringen, die ein Paar flächenverknüpfter HC-Baugruppen bilden, die über einen deutlich gegenüber den anderen verschobenen und verdrehten Ring mit Nachbarreinheiten verknüpft sind (Abbildung 13, unten Mitte; Packung von Kat-

ionen und Anionen: Mitte links). Die Sb-Se-Abstände decken einen weiten Bereich ab, was die Analyse der elektronischen Situation im Kation verkompliziert (Abbildung 13, unten links). Quantenchemische Untersuchungen lassen darauf schließen, dass sich das Zintl-Klemm-Konzept in diesem Fall nicht anwenden lässt (Abbildung 13, unten rechts).

Kanatzidis und Mitarbeiter berichteten über eine Reihe isostruktureller polykationischer Chalkohalogenide mit Schichtstruktur, 2D-[Bi₂Te₂Br](AlCl₄) (**44a**), 2D-[Sb₂Te₂Br](AlCl₄) (**44b**)^[31b] und 2D-[Bi₂Se₂Br](AlCl₄) (**44c**)^[58]. Alle drei Verbindungen bilden schwarze Kristalle nach Reaktionen der Elemente in einer Mischung aus [C₂C₁im]Br und AlCl₃ für sieben Tage bei 165°C. Das schichtartige 2D-[Bi₂Te₂Br]⁺-Kation wird von einem Band aus [Bi₂Te₂]-Ringen gebildet, die über Bromidionen zu Schichten verknüpft werden (Abbildung 14, oben). **44a** ist ein Halbleiter mit stark anisotroper

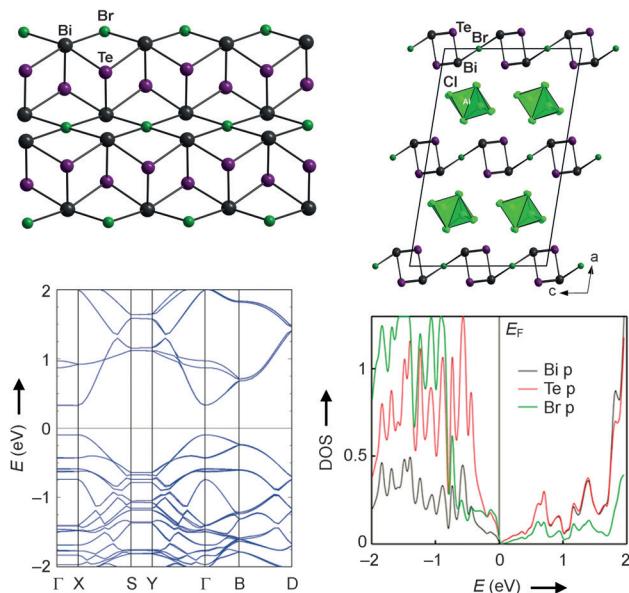


Abbildung 14. Oben links: Ausschnitt aus einer kationischen 2D-[Bi₂Te₂Br]⁺-Schicht in der Kristallstruktur von **44a**. Oben rechts: Seitenansicht der polykationischen Schichten in **44a**, die mit Schichten aus [AlCl₄]⁻-Anionen alternieren. Unten links: Elektronische Bandstruktur von **44a**. Unten rechts: Projizierte Zustandsdichte (density of states, DOS) für das *p*-Orbital der einzelnen Elemente (Bi, Te, und Br) in **44a**. Wiedergabe aus Lit. [31b] mit Genehmigung der American Chemical Society.

direkter Bandlücke, wie Messungen der optischen und elektronischen Eigenschaften sowie Berechnungen der elektronischen Bandstruktur und der Zustandsdichte ergaben (Abbildung 14, unten).

Bei gleichen Reaktionsbedingungen im Reaktionssystem, das zur Bildung von **44a** führte, allerdings unter Erhöhung des Bi/Te-Verhältnisses von 1:1 auf 1:3, haben Kanatzidis und Mitarbeiter ebenfalls schwarze Kristalle einer polykationischen Netzwerkverbindung erhalten. Abgesehen von einer Variation der Cl/Br-Zusammensetzung ist [Bi₄Te₄Br₂(Al₂Cl_{6-x}Br_{-x})](AlCl₄) (**45**) mit **44a** strukturell eng verwandt.^[58] Durch Messung der optischen Eigenschaften

und der Transporteigenschaften sowie durch Berechnungen der elektronischen Bandstruktur konnte **45** als n-Halbleiter mit einer schmalen, direkten Bandlücke identifiziert werden.

Zusätzlich zu den pseudobinären polykationischen Chalkogeniden gibt es zwei Beispiele von Verbindungen mit multinären Polykationen. Feldmann und Mitarbeiter setzten Bi, S und BiCl₃ in einer Mischung aus GaCl₃ und [C₂C₁im]Cl zehn Tage lang bei 150°C um und erhielten so rote Kristalle von [Bi₃GaS₅]₂[Ga₃Cl₁₀][GaCl₄]S₈ (**46**).^[59] Dieses ist aus mehreren ungewöhnlichen Komponenten zusammengesetzt. Das Chloridogallat anion [Ga₃Cl₁₀]⁻ hat ein bis dato unbekanntes, sternförmiges Aggregationsmotiv, und die Gegenwart von S₈-Ringen innerhalb dieser hochgradig ionischen Verbindung ist ebenfalls verblüffend, besonders vor dem Hintergrund, dass in der Reaktionsmischung keine großen Mengen elementaren Schwefels vorhanden waren. Das [Bi₃GaS₅]⁺-Kation hat eine verzerrte HC-Struktur (Abbildung 15, oben links), die mit dem Zintl-Klemm-Konzept korreliert.

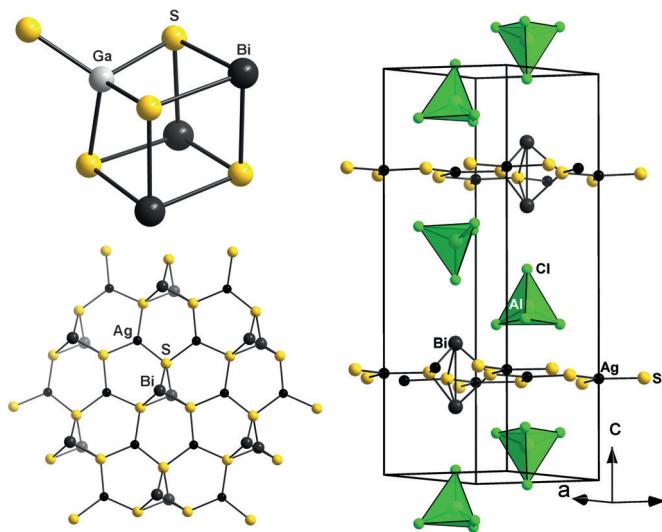


Abbildung 15. Oben links: [Bi₃GaS₅]⁺-Kation in **46**. Unten links: Ausschnitt aus einer polykationischen 2D-[M₂Bi₂S₃]²⁺-Schicht in der Kristallstruktur von **47**. Rechts: Alternierende Packung von polykationischen Schichten und [AlCl₄]⁻-Gegenionen in **47**.

Ruck und Mitarbeiter beschrieben die Synthese einer Serie multinärer polykationischer Verbindungen der Zusammensetzung M₂Bi₂S₃(AlCl₄)₂ (M = Ag, Cu; **47**) mit zwei Polytypen für M = Cu.^[60] Die Synthese der Verbindungen lässt sich unter verschiedenen Reaktionsbedingungen realisieren, mit oder ohne ionische Flüssigkeit, ausgehend von diversen binären oder ternären Startverbindungen. Die 2D-[M₂Bi₂S₃]²⁺-Schichten aller drei Verbindungen basieren auf trigonal-bipyramidalen [Bi₂S₃]-Einheiten, die über M⁺-Ionen zu hexagonalen Schichten verknüpft werden (Abbildung 15, unten links und rechts).

Über einen einzigartigen Fall berichteten Huang und Mitarbeiter. Sie erhielten luftstabile, schwarze Kristalle von [Cr₇S₈Cl₂(NH₃)_{14.5}(H₂O)_{1.5}]Cl₃·H₂O (**48**) nach der sechstägigen Reaktion einer Mischung aus CrCl₃, S, [C₂C₁im]Cl,

Harnstoff und Hydrazin-Hydrat bei 160 °C.^[61] Das Produkt **48** ist in verschiedener Hinsicht ungewöhnlich: Es wurde aus einer basischen Reaktionsmischung erhalten, worin üblicherweise Verbindungen mit Chalkogenidometallatianionen anstelle von polykationischen Verbindungen gebildet werden (vgl. hierzu auch die Bildung von **1** unter ungewöhnlichen Bedingungen). Zudem handelt es sich um eines der seltenen Beispiele eines Chromchalkogenidclusters mit doppel-HC-artiger Struktur, der ausschließlich anorganische Liganden trägt (Abbildung 16, oben). Die Messung der magnetischen Eigenschaften von **48** lässt auf antiferromagnetische Kopplungen der Metallionen schließen (Abbildung 16, unten).

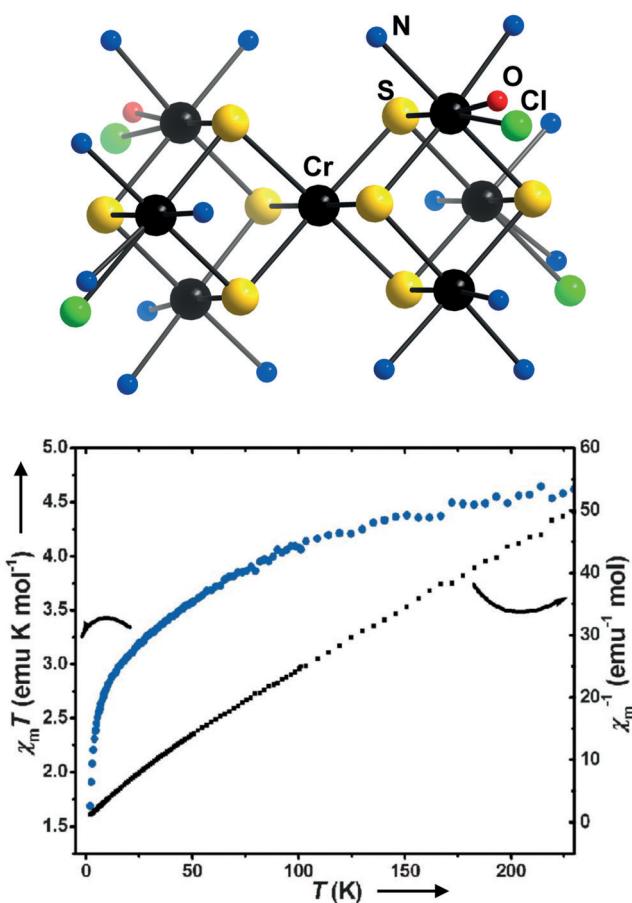


Abbildung 16. Oben: Das $[\text{Cr}_7\text{S}_8\text{Cl}_2(\text{NH}_3)_{14.5}(\text{H}_2\text{O})_{1.5}]^{3+}$ -Kation in **48**. Unten: Wiedergabe der Temperaturabhängigkeit von $X_m T$ und X_m^{-1} in **48**. Wiedergabe aus Lit. [61] mit Genehmigung der Royal Society of Chemistry.

Auch die Arbeiten von Beck und Mitarbeitern sollen hier Erwähnung finden. Zwar arbeitet die Gruppe zumeist in Niedertemperaturschmelzen anorganischer Salze, wie Aluminium- oder Galliumhalogenide, wodurch zahlreiche polykationische Verbindungen isoliert werden konnten, aber häufig wurden durch den Zusatz von Hilfsstoffen wie Tetraphenylphosphoniumchlorid *in situ* ionische Flüssigkeiten gebildet.^[62] Dies verdeutlicht die enge Verwandtschaft von Reaktionen in Salzschmelzen und in ionischen Flüssigkeiten; oft hilft die Kombination beider Ansätze bei der Bildung von

Einkristallen oder reinen Phasen zur weitergehenden Analyse.

3.2.1. Opto-elektronische Eigenschaften polykationischer Chalkogenide

Die Eigenschaften polykationischer Chalkogenidverbindungen wurden bisher nicht allzu detailliert untersucht, was sich vermutlich auf ihre große Empfindlichkeit zurückführen lässt. In einigen wenigen Fällen wurden jedoch die Absorptionsspektren gemessen und quantenchemische Rechnungen der Bandstruktur durchgeführt. Aus diesen wenigen Daten lassen sich zwar keine genauen Struktur-Eigenschafts-Beziehungen ableiten, generelle Trends, die man für andere Chalkogenidmaterialien gefunden hat, finden sich hier allerdings auch wieder: Schwere Chalkogene bilden Verbindungen mit kleinerer Bandlücke, wie sich den publizierten Werten für E_{ee} entnehmen lässt: **38** (2.03 eV), **44a** (0.8 eV) und **44c** (1.2 eV), und die Einführung von Übergangsmetallionen kann sich signifikant auswirken, wie die Ergebnisse für **47** (M = Cu: 1.6 eV, M = Ag: 2.2 eV) und **48** (1.4 eV) demonstrieren.

4. Weitere kristalline Chalkogenverbindungen aus ionischen Flüssigkeiten

Neben hetero-polykationischen Chalkogeniden, wie sie oben beschrieben wurden, gibt es ein paar wenige Beispiele für polykationische Chalkogenverbindungen, die in ionischen Flüssigkeiten hergestellt wurden und keine Chalkogenatome in formal negativen Oxidationsstufen enthalten. Ruck und Mitarbeiter isolierten Verbindungen mit Te-basierten Polykationen, wie $[\text{Mo}_2\text{Te}_{12}]^{6+}$, Te_6^{2+} und Te_4^{2+} , in guten Ausbeuten nach Raumtemperaturreaktionen in ionischen Flüssigkeiten.^[63] Im Unterschied hierzu waren in früheren Synthesen dieser oder ähnlicher Verbindungen stets hohe Temperaturen und lange Reaktionszeiten vonnöten gewesen.

Die Gruppen um Beck und Ruck zeigten, dass zwei eng verwandte polykationische Tellurverbindungen, $\text{Te}_4[\text{Bi}_{0.67}\text{Cl}_4]$ (**49a**) und $\text{Te}_4[\text{Bi}_{0.74}\text{Cl}_4]$ (**49b**), entweder über chemischen Gasphasentransport (**49a**) oder aus einer ionischen Flüssigkeit bei Raumtemperatur (**49b**) gewonnen werden können.^[64] Goldfarbene Nadeln von **49b** wurden aus Te, TeCl_4 und BiCl_3 als Startverbindungen in einer ionischen Flüssigkeit der Zusammensetzung $[\text{C}_4\text{C}_1\text{im}]\text{Cl}/\text{AlCl}_3$ hergestellt. Bei Raumtemperatur ist **49b** ein eindimensionales Metall, unterhalb von 7.15 K wird es supraleitend. Das 1D- $\text{Te}_4^{1.78+}$ -Kation besteht aus übereinandergestapelten Te_4 -Ringen (Abbildung 17).

Interessanterweise enthält **49a** das elektronenpräzise Te_4^{2+} -Kation und ist ein Halbleiter. Die elektronische Struktur beider Verbindungen wurde mittels quantenchemischer Methoden detailliert untersucht. Ein Teil der Ergebnisse ist in Abbildung 18 wiedergegeben. Man erkennt den Unterschied zwischen den höchsten besetzten Zuständen des Te_4^{2+} -Kations und der Gleichgewichtsstruktur eines hypothetischen Te_4^{+} -Kations, des Produktes einer vollständigen Ein-Elektronen-Reduktion von Te_4^{2+} . Die Situation im $\text{Te}_4^{1.78+}$ -Kation ist zwischen diesen beiden Extremzuständen angesiedelt.

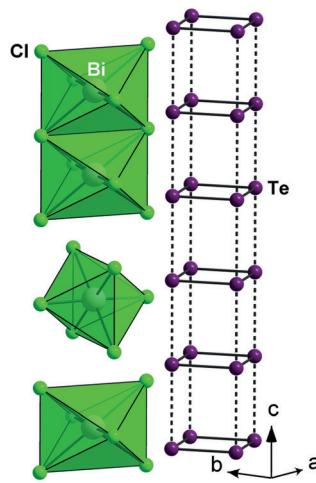
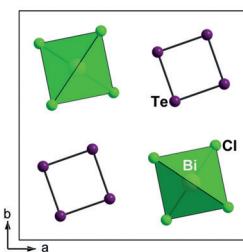
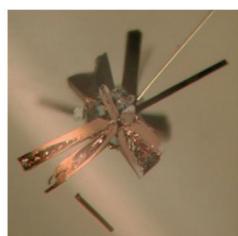


Abbildung 17. Oben links: Photo der goldfarbenen Nadeln von **49a**. Unten links: Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **49b** mit Blick entlang der kristallographischen *c*-Achse. Rechts: Eine Abfolge von Chloridobismutatanionen neben einem Stapel von Tellurpolykationen, 1D-Te_4^{178+} . Wiedergabe aus Lit. [64] mit Genehmigung von Wiley-VCH.

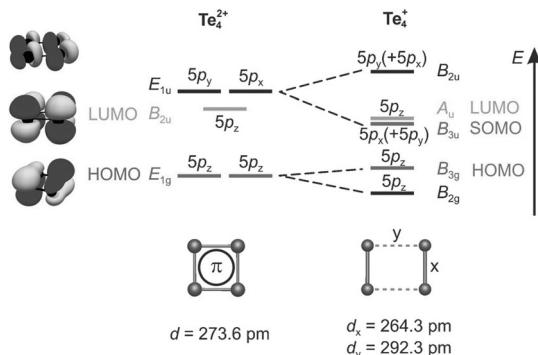


Abbildung 18. Halbquantitatives Molekülorbitaltschema der höchsten besetzten Zustände im quadratischen Te_4^{2+} -Polykation in **49a** und der Gleichgewichtsstruktur eines hypothetischen Te_4^+ -Kations. Wiedergabe aus Lit. [64] mit Genehmigung von Wiley-VCH.

Eine verwandte Chemie stellten Krossing und Mitarbeiter vor, die eine Kombination von Salzen schwach koordinierender Anionen wie $[\text{Al}(\text{OR}_F)_4]^-$ ($\text{R}_F = \text{C}(\text{CF}_3)_3$) und gängigen Lösungsmitteln zur Synthese von Metallkomplexen mit neutralen Chalkogenliganden wie $[\text{Ag}_2\text{Se}_{12}][\text{Al}(\text{OR}_F)_4]_2$ verwendeten.^[65]

5. Schlussfolgerungen und Ausblick

In diesem Aufsatz haben wir alle Chalkogenverbindungen zusammengestellt, die bisher in einkristalliner Form aus ionischen Flüssigkeiten – zumeist in Ionothermal-synthesen – gewonnen wurden. Viele der Verbindungen haben für (Photo-)Halbleiter typische Bandlücken, wobei innerhalb einer Serie verwandter Verbindungen Trends entsprechend der Dimensionalität und Zusammensetzung zu erkennen sind. In manchen Fällen wurden auch andere Materialeigenschaften beschrieben, etwa nichtlineare optische Eigen-

schaften oder spezielle Reaktivitäten. Da sich die Anwendung ionischer Flüssigkeiten zur Synthese von Chalkogeniden noch immer in den Anfängen befindet, beleuchtet die Zusammenstellung eher die unterschiedlichen Synthesewege und die reiche Strukturvielfalt der Produkte, als dass sie klare Zusammenhänge zwischen den gewählten Reaktionsparametern und der Natur der Produkte erklärt. In Zukunft werden neue Elementkombinationen, andere ionische Flüssigkeiten und weitere Variationen der Reaktionsbedingungen zu untersuchen sein – mit Orientierung an oder Kombination mit Festkörper- oder Flux-Syntheserouten. Künftige Arbeiten werden sich auch mit notorisch schwierigen mechanistischen Studien und Untersuchungen der Keimbildung beschäftigen müssen, um systematische Zusammenhänge aufzudecken, die letztlich die gezielte Synthese interessanter Materialien mit fein abstimmbaren opto-elektronischen und/oder chemischen Eigenschaften ermöglichen werden.

Abkürzungen

AD	$[\text{M}_4\text{E}_{10}]$ -Adamantan-Einheit
aep	Aminoethylpiperazin
d-AD	$[\text{M}_3\text{E}_4]$ -Defekt-Adamantan-Einheit
d-HC	$[\text{M}_3\text{E}_4]$ -Defekt-Heterocuban-Einheit
dd-HC	$[\text{M}_6\text{E}_{10}]$ -Doppel-Defekt-Heterocuban-Einheit
$(\text{d-HC})_c$	Aggregation von d-HC zu Ketten
$(\text{d-HC})_{\text{DC}}$	Aggregation von d-HC zu Doppelketten
$(\text{d-HC})_{\text{2D-reg}}$	Aggregation von d-HC zu Schichten aus regulären Sechsringen
$(\text{d-HC})_{\text{2D-dis}}$	Aggregation von d-HC zu Schichten aus deformierten Sechsringen
$(\text{d-HC})_{\text{2D-mix}}$	Aggregation von d-HC zu gemischten Schichten aus deformierten und herzförmigen Ringen
$(\text{d-HC})_{\text{2D-Herz}}$	Aggregation von d-HC zu Schichten aus herzförmigen Ringen
DABCO	Diazabicyclo[2.2.2]octan
DFG	Differenzfrequenzerzeugung
dien	Diethylentriamin
DMMP	2,6-Dimethylmorpholin
DOS	Zustandsdichte
E	Chalkogen
E_{ee}	elektronische Anregungsenergie
EDX	energiedispersive Röntgenspektroskopie
ELI-D	Elektronenlokalisationsindikator
en	Ethylendiamin
en-Me	Monomethylethyldiamin
HC	Heterocubaneinheit
HH	Hydrazin-Hydrat, $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$
ICP-AES	Atomemissionsspektroskopie mit induktiv gekoppeltem Plasma
IL	ionische Flüssigkeit
M	Metall
ma	Methylamin
P1	kleinster Vertreter der P_n -Supertetraederfamilie
PEG-400	Polyethylenglycol-400

peha	Pentaethylenhexamin
PVP	Polyvinylpyrrolidon
SBU	sekundäre Baueinheit
SC-SC	Einkristall zu Einkristall
SHG	Erzeugung der zweiten Harmonischen
T	Hauptgruppen(halb)metall
T5	fünfter Vertreter der T_n -Supertetraederfamilie
TBU	tertiäre Baueinheit
TD	$[\text{ME}_4]$ -Tetraeder-Einheit
tепа	Tetraethylenpentamin
TGA	thermogravimetrische Analyse
tmdp	4,4'-Trimethylendipiperidin

Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft, speziell im Rahmen der Schwerpunktprogramme SPP1415 und SPP1708, von der Alexander von Humboldt-Stiftung und der Friedrich Ebert-Stiftung finanziell unterstützt.

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 876–893
Angew. Chem. **2016**, *128*, 886–904

- [1] a) M. Afzaal, M. A. Malik, P. O'Brien, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 4031–4040; b) V. V. Brazhkin, Y. Katayama, M. Kanazaki, M. V. Kondrin, A. G. Lyapin, *JETP Lett.* **2011**, *94*, 161–170; c) A. Mrotzek, M. G. Kanatzidis, *Acc. Chem. Res.* **2003**, *36*, 111–119; d) K. F. Hsu, S. Loo, F. Guo, W. Chen, J. S. Dyck, C. Uher, T. Hogan, E. K. Polychroniadis, M. G. Kanatzidis, *Science* **2004**, *303*, 818–821; e) I. U. Arachchige, J. Wu, V. P. Dravid, M. G. Kanatzidis, *Adv. Mater.* **2008**, *20*, 3638–3642; f) J. L. Mohanan, I. U. Arachchige, S. L. Brock, *Science* **2005**, *307*, 397–400; g) N. Kamaya, K. Homma, Y. Yamakawa, M. Hirayama, R. Kanno, M. Yonemura, T. Kamiyama, Y. Kato, S. Hama, K. Kawamoto, A. Mitsui, *Nat. Mater.* **2011**, *10*, 682–686; h) P. Bron, S. Johansson, K. Zick, J. Schmedt auf der Günne, S. Dehnen, B. Roling, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15694–15697.
- [2] a) N. Zheng, X. Bu, P. Feng, *Nature* **2003**, *426*, 428–432; b) N. Zheng, X. Bu, H. Vu, P. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 5299–5303; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 5433–5437.
- [3] a) P. Feng, X. Bu, N. Zheng, *Acc. Chem. Res.* **2005**, *38*, 293–303; b) N. Zheng, X. Bu, B. Wang, P. Feng, *Science* **2002**, *298*, 2366–2369.
- [4] a) P. Vaqueiro, *Dalton Trans.* **2010**, *39*, 5965–5972; b) S. Dehnen, M. Melullis, *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251*, 1259–1280; c) X. Bu, N. Zheng, P. Feng, *Chem. Eur. J.* **2004**, *10*, 3356–3362; d) W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *176*, 211–322; e) C. L. Bowes, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1996**, *8*, 13–28.
- [5] N. Zheng, X. Bu, P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 1138–1139.
- [6] a) Z. Zhang, J. Zhang, T. Wu, X. Bu, P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 15238–15239; b) Y. Liu, P. D. Kanhere, C. L. Wong, Y. Tian, Y. Feng, F. Boey, T. Wu, H. Chen, T. J. White, Z. Chen, Q. Zhang, *J. Solid State Chem.* **2010**, *183*, 2644–2649; c) K.-Y. Wang, M.-L. Feng, D.-N. Kong, S.-J. Liang, L. Wu, X.-Y. Huang, *CrystEngComm* **2012**, *14*, 90–94.
- [7] S. Haddadpour, M. Mellulis, H. Staesche, C. R. Mariappan, B. Roling, R. Clérac, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 1689–1698.
- [8] a) N. Ding, M. G. Kanatzidis, *Nat. Chem.* **2010**, *2*, 187–191; b) M.-L. Feng, D.-N. Kong, Z.-L. Xie, X.-Y. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 8623–8626; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 8751–8754; c) M. J. Manos, C. D. Malliakas, M. G. Kanatzidis, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 51–58; d) M. J. Manos, K. Chrissafis, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 8875–8883; e) M. J. Manos, R. G. Iyer, E. Quarez, J. H. Liao, M. G. Kanatzidis, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3552–3555; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3618–3621; f) H. Li, A. Laine, M. O'Keeffe, O. M. Yaghi, *Science* **1999**, *283*, 1145–1147; g) T. J. McCarthy, T. A. Tanzer, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 1294–1301.
- [9] a) D. Freudenmann, S. Wolf, M. Wolff, C. Feldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11050–11060; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11244–11255; b) S. J. Mugavero, M. Bharathy, J. McAlum, H. C. zur Loyer, *Solid-State Sci.* **2008**, *10*, 370–376.
- [10] a) M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **1990**, *2*, 353–363; b) M. G. Kanatzidis, A. C. Sutorik, *Prog. Inorg. Chem.* **1995**, *43*, 151–265; c) S. Johnsen, S. C. Peter, S. L. Nguyen, J.-H. Song, H. Jin, A. J. Freeman, M. G. Kanatzidis, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 4375–4383.
- [11] E. R. Cooper, C. D. Andrews, P. S. Wheatley, P. B. Webb, P. Wormald, R. E. Morris, *Nature* **2004**, *430*, 1012–1016.
- [12] a) W. S. Sheldrick, *Dalton Trans.* **2000**, 3041–3052; b) T. Jiang, G. A. Ozin, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 1099–1108.
- [13] a) T. Wu, X. Bu, X. Zhao, R. Khazhakyan, P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, *133*, 9616–9625; b) T. Wu, X. Wang, X. Bu, X. Zhao, L. Wang, P. Feng, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 7204–7207; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 7340–7343.
- [14] a) L. Iordanidis, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 8319–8320; b) T. Wu, L. Wang, X. Bu, V. Chau, P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 10823–10831; c) H. Ahari, A. Lough, S. Petrov, G. A. Ozin, R. L. Bedard, *J. Mater. Chem.* **1999**, *9*, 1263–1274.
- [15] a) Z.-M. Hao, X.-M. Zhang, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 2092–2098; b) G. S. Papaefstathiou, Z. Zhong, L. Geng, L. R. MacGillivray, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9158–9159; c) T. Haneda, M. Kawano, T. Kawamichi, M. Fujita, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 1578–1579; d) Y.-F. Han, W.-G. Jia, Y.-J. Lin, G.-X. Jin, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 6234–6238; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 6352–6356; e) E. Y. Lee, M. P. Suh, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 2798–2801; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 2858–2861; f) N. L. Toh, M. Nagarathinam, J. Vittal, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 2237–2241; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 2277–2281; g) Q. Chu, D. C. Swenson, L. R. MacGillivray, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, *44*, 3569–3572; *Angew. Chem.* **2005**, *117*, 3635–3638.
- [16] a) J. W. Lauher, F. W. Fowler, N. S. Goroff, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1215–1229; b) J.-P. Zhang, Y.-Y. Lin, W.-X. Zhang, X.-M. Chen, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 14162–14163; c) T. Friščić, L. R. MacGillivray, Z. Kristallogr. **2005**, *220*, 351–363.
- [17] J. Heine, S. Dehnen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2012**, *638*, 2425–2440.
- [18] W.-W. Xiong, Q. Zhang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 11616–11623; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 11780–11788.
- [19] W.-W. Xiong, E. U. Athresh, Y. T. Ng, J. Ding, T. Wu, Q. Zhang, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 1256–1259.
- [20] J. Gao, Q. Tay, P.-Z. Li, W.-W. Xiong, Y. Zhao, Z. Chen, Q. Zhang, *Chem. Asian J.* **2014**, *9*, 131–134.
- [21] G. A. Alanko, D. P. Butt, *J. Am. Ceram. Soc.* **2014**, *97*, 2357–2359.
- [22] a) P. Wasserscheid, T. Welton, *Ionic Liquids in Synthesis*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**; b) R. Giernoth, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, *49*, 2834–2839; *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 2896–2901; c) Z. Ma, J. Yu, S. Dai, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 261–285.
- [23] P. Walden, *Izv. Imp. Akad. Nauk* **1914**, 405–422.
- [24] 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.
- [25] a) Z. B. Zhou, H. Matsumoto, K. Tatsumi, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 2196–2212; b) I. Krossing, J. M. Slattery, C. Dagueret, P. J. Dyson, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13427–13434; c) D. Zahn,

- F. Uhlig, J. Thar, C. Spickermann, B. Kirchner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3639–3641; *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3695–3697; 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.
- [26] H. Niedermeyer, J. P. Hallett, I. J. Villar-Garcia, P. A. Hunt, T. Welton, *Chem. Soc. Rev.* **2012**, *41*, 7780–7802.
- [27] R. E. Morris, *Chem. Commun.* **2009**, 2990–2998.
- [28] R. E. Morris, *Dalton Trans.* **2012**, *41*, 3867–3868.
- [29] Z. Lin, D. S. Wragg, J. E. Warren, R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10334–10335.
- [30] A. M. Guloy, R. Ramlau, Z. Tang, W. Schnelle, M. Baitinger, Y. Grin, *Nature* **2006**, *443*, 320–323.
- [31] a) Q. Zhang, I. Chung, J. I. Jang, J. B. Ketterson, M. G. Kanatzidis, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9896–9897; b) 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; c) J. R. Li, Z.-L. Xie, X.-W. He, L.-H. Li, X.-Y. Huang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11395–11399; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11597–11601.
- [32] W. S. Sheldrick, M. Wachhold, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1997**, *36*, 206–224; *Angew. Chem.* **1997**, *109*, 214–234.
- [33] J.-R. Li, W.-W. Xiong, Z.-L. Xie, C.-F. Du, G.-D. Zou, X.-Y. Huang, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 181–183.
- [34] a) A. Loose, Dissertation, Universität Bochum **1998**; b) J. Zhou, G. Bian, Y. Zhang, A. Tang, Q. Zu, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 1541–1543; c) W. S. Sheldrick, B. Z. Schaaf, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1994**, *620*, 1041–1045; d) W. S. Sheldrick, H. G. Braunbeck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, *619*, 1300–1306; e) H. Ahari, C. L. Bowes, T. Jiang, A. Lough, G. A. Ozin, R. L. Bedard, S. Petrov, D. Young, *Adv. Mater.* **1995**, *7*, 375–378; f) W. S. Sheldrick, H. G. Braunbeck, *Z. Naturforsch. B* **1990**, *45*, 1643–1646; g) J. B. Parise, Y. Ko, J. Rijssenbeck, D. M. Nellis, K. Tan, S. Koch, *J. Am. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 527; h) T. Jiang, A. Lough, G. A. Ozin, *Adv. Mater.* **1998**, *10*, 42–46.
- [35] G. Xu, C. Wang, P. Guo, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2009**, *65*, m171–m173.
- [36] C.-F. Du, J.-R. Li, M.-L. Feng, G.-D. Zou, N.-N. Shen, X.-Y. Huang, *Dalton Trans.* **2015**, *44*, 7364–7372.
- [37] H. Sakamoto, Y. Watanabe, T. Saito, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4578–4579.
- [38] J. A. Cody, K. B. Finch, G. J. Reynders III, G. C. B. Alexander, H. G. Lim, C. Näther, W. Bensch, *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 13357–13362.
- [39] W.-W. Xiong, J.-R. Li, B. Hu, B. Tan, R.-F. Li, X.-Y. Huang, *Chem. Sci.* **2012**, *3*, 1200–1204.
- [40] T. Wu, X. Bu, P. Liao, L. Wang, S.-T. Zheng, R. Ma, P. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 3619–3622.
- [41] X. H. Bu, N. F. Zheng, Y. Q. Li, P. Y. Feng, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 12646–12647.
- [42] G. Thiele, S. Santner, C. Donsbach, M. Assmann, M. Müller, S. Dehnen, *Z. Kristallogr.* **2014**, *229*, 489–495.
- [43] J.-L. Lu, C.-Y. Tang, F. Wang, Y.-L. Shen, Y.-X. Yuan, D.-X. Jia, *Inorg. Chem. Commun.* **2014**, *47*, 148–151.
- [44] Y. Lin, W. Massa, S. Dehnen, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 4497–4500.
- [45] a) L. Wang, Y. P. Xu, Y. Wei, J. C. Duan, A. B. Chen, B. C. Wang, H. J. Ma, Z. J. Tian, L. W. Lin, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 7432–7433; b) R. S. Xu, W. P. Zhang, J. Guan, Y. P. Xu, L. Wang, H. J. Ma, Z. J. Tian, X. W. Han, L. W. Lin, X. H. Bao, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 5348–5354.
- [46] Y. Lin, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 7913–7915.
- [47] Y. Lin, W. Massa, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 13427–13434.
- [48] a) O. M. Yaghi, Z. Sun, D. A. Richardson, T. L. Groy, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 807–808; b) C. L. Bowes, A. J. Lough, A. Malek, G. A. Ozin, S. Petrov, D. Young, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 283–287; c) C. L. Bowes, W. U. Huynh, S. J. Kirkby, A. Malek, G. A. Ozin, S. Petrov, M. Twardowski, D. Young, R. L. Bedard, R. Broach, *Chem. Mater.* **1996**, *8*, 2147–2152; d) H. Ahari, A. Garcia, S. Kirkby, G. A. Ozin, D. Young, A. J. Lough, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1998**, 2023–2027; e) A. Loose, W. S. Sheldrick, *Z. Naturforsch. B* **1997**, *52*, 687–692.
- [49] S. Santner, S. Dehnen, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 1188–1190.
- [50] K. O. Klepp, *Z. Naturforsch. B* **1992**, *47*, 197–200.
- [51] Y. Lin, D. Xie, W. Massa, L. Mayrhofer, S. Lippert, B. Ewers, A. Chernikov, M. Koch, S. Dehnen, *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 8806–8813.
- [52] J. S. Wilkes, *Green Chem.* **2002**, *4*, 73–80.
- [53] a) J. Beck, *Coord. Chem. Rev.* **1997**, *163*, 55–70; b) S. Brownridge, I. Krossing, J. Passmore, H. D. B. Jenkins, H. K. Rooeten, *Coord. Chem. Rev.* **2000**, *197*, 397–481; c) I. Krossing in *Molecular Clusters of the Main Group Elements* (Hrsg.: M. Driess, H. Nöth), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 209–229; d) W. S. Sheldrick in *Molecular Clusters of the Main Group Elements* (Hrsg.: M. Driess, H. Nöth), Wiley-VCH, Weinheim, **2004**, S. 230–245; e) E. Ahmeda, M. Rucka, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2892–2903; f) T. A. Engesser, I. Krossing, *Coord. Chem. Rev.* **2013**, *257*, 946–955.
- [54] E. Ahmed, A. Isaeva, A. Fiedler, M. Haft, M. Ruck, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6847–6852.
- [55] E. Ahmed, J. Breternitz, M. F. Groh, A. Isaeva, M. Ruck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 3037–3042.
- [56] a) M. Kohout, *Faraday Discuss.* **2007**, *135*, 43–54; b) M. Kohout, *Int. J. Quantum Chem.* **2004**, *97*, 651–658.
- [57] M. F. Groh, J. Breternitz, E. Ahmed, A. Isaeva, A. Efimova, P. Schmidt, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 388–393.
- [58] K. Biswas, I. Chung, J.-H. Song, C. D. Malliakas, A. J. Freeman, M. G. Kanatzidis, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 5657–5659.
- [59] D. Freudenmann, C. Feldmann, *Dalton Trans.* **2011**, *40*, 452–456.
- [60] M. F. Groh, M. Kries, A. Isaeva, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, *641*, 279–284.
- [61] K.-Z. Du, M.-L. Feng, J.-R. Li, X.-Y. Huang, *CrystEngComm* **2013**, *15*, 5594–5597.
- [62] a) J. Beck, M. Dolg, S. Schlueter, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 2287–2290; *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 2347–2350; b) A. Eich, W. Hoffbauer, G. Schnakenburg, T. Bredow, J. Daniels, J. Beck, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 3043–3052; c) A. Eich, T. Bredow, J. Beck, *Inorg. Chem.* **2015**, *54*, 484–491.
- [63] E. Ahmed, E. Ahrens, M. Heise, M. Ruck, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2602–2606.
- [64] E. Ahmed, J. Beck, J. Daniels, T. Doert, S. Jan Eck, A. Heerwig, A. Isaeva, S. Lidin, M. Ruck, W. Schnelle, A. Stankowski, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 8106–8109; *Angew. Chem.* **2012**, *124*, 8230–8233.
- [65] a) G. Santiso-Quiñones, A. Higelin, J. Schaefer, R. Brückner, C. Knapp, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6663–6677; b) G. Santiso-Quiñones, R. Brückner, C. Knapp, I. Dionne, J. Passmore, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, *48*, 1133–1137; *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 1153–1157; c) T. Köchner, N. Trapp, T. A. Engesser, A. J. Lehner, C. Röhr, S. Riedel, C. Knapp, H. Scherer, I. Krossing, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 11253–11256; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 11449–11452.

Eingegangen am 18. August 2015

Online veröffentlicht am 11. Dezember 2015