

# Struktureller Nachweis des ersten Polychloriddianions: Untersuchung von $[Cl_8]^{2-}$

Robin Brückner, Patrick Pröhm, Anja Wiesner, Simon Steinhauer, Carsten Müller und Sebastian Riedel\*

Professor Karl O. Christe zum 80. Geburtstag gewidmet

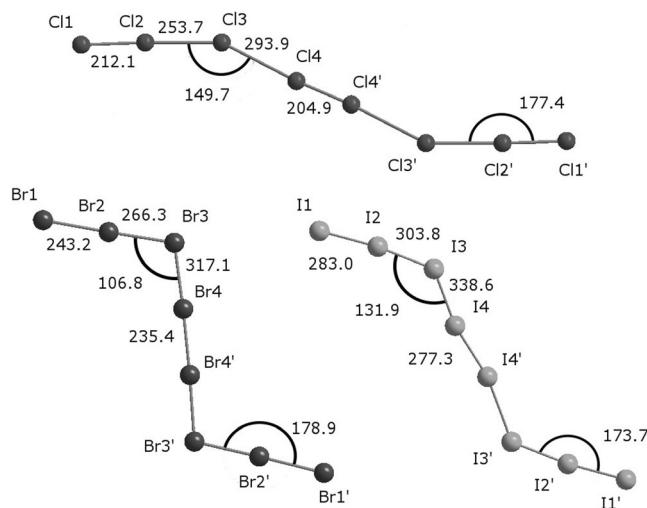
**Abstract:** Das Polychloridsalz  $[CCl(NMe_2)_2]_2[Cl_8]^{2-}$  wurde in der ionischen Flüssigkeit  $[BMP]OTf$  synthetisiert und kristallisiert. Die Verbindung wurde mittels Raman-Spektroskopie und Einkristallröntgenstrukturanalyse vollständig charakterisiert und enthält das erste literaturbekannte Polychloriddianion. Des Weiteren wurden detaillierte Gasphasen- und Festkörperrechnungen bezüglich der Bindungssituation durchgeführt.

Seit der ersten wissenschaftlichen Beschreibung des Triiodidionen durch Tilden et al. 1866<sup>[1]</sup> wurde eine Vielzahl von Polyhalogeniden synthetisiert und charakterisiert. Während die Chemie der Polyiodide eine enorme Anzahl an Mono-, Di-, Tri- und Tetraanionen<sup>[2]</sup> bietet, ist die Vielfalt bei den leichteren Homologen Brom und Chlor sehr viel geringer.<sup>[3]</sup> Für Fluor wurden nur  $[F_3]^-$  und vor kurzem  $[F_5]^-$  spektroskopisch in Edelgasmatrizen nachgewiesen.<sup>[4]</sup> Wie alle Polyhalogenide bestehen auch Polyiodide aus den klassischen Bausteinen  $[I]^-$ ,  $I_2$  und  $[I_3]^-$ , sodass zusätzlich zu der wachsenden Anzahl an Monoanionen auch Dianionen hergestellt wurden.<sup>[5]</sup> Erwähnenswert sind vor allem Tetraiodid,  $[I_4]^{2-}$ , das nahezu zeitgleich mit Triiodid beschrieben wurde,<sup>[6]</sup> sowie  $[I_8]^{2-}$ <sup>[7]</sup> und das größte bekannte Polyiodiddianion,  $[I_{18}]^{2-}$ . Die meisten höheren Polyiodide besitzen eine ausgeprägte Neigung zur Bildung weiträumiger, dreidimensionaler Netzwerke und können somit häufig auf kleinere Einheiten reduziert werden. So wurde beispielsweise  $[I_{10}]^{2-}$  auch schon als  $[I_5]_2$  beschrieben.<sup>[8]</sup> Dies kann aber auch oft bei Polyiodiden mit geringem Iodgehalt beobachtet werden.<sup>[9]</sup> Polybromiddianionen sind dagegen relativ selten; nur  $[Br_4]^{2-}$ ,  $[Br_8]^{2-}$ ,  $[Br_{10}]^{2-}$ ,  $[Br_{20}]^{2-}$  und  $[Br_{24}]^{2-}$  wurden bisher beschrieben.<sup>[3]</sup> Wie  $[I_4]^{2-}$  ist  $[Br_4]^{2-}$  nahezu linear und ist seit über 50 Jahren bekannt.<sup>[10]</sup>  $[Br_{10}]^{2-}$  wurde 1990 hergestellt und hat eine rechteckige

Struktur aus zwei parallel angeordneten  $[Br_3]^-$ -Einheiten, die über zwei  $Br_2$ -Einheiten miteinander verbrückt sind.<sup>[11]</sup>  $[Br_{20}]^{2-}$  und  $[Br_{24}]^{2-}$  bilden sehr komplexe dreidimensionale Netzwerke.<sup>[12,13]</sup> Das Z-förmige  $[Br_8]^{2-}$  existiert in drei sehr ähnlichen Kristallstrukturen mit unterschiedlichen Kationen (siehe Hintergrundinformationen (SI)).<sup>[14-16]</sup>

Hier berichten wir über die Synthese und Charakterisierung des ersten Polychloriddianions,  $[Cl_8]^{2-}$ , als Teil der ionischen Verbindung Tetramethylchloramidiniumoctachlorid  $[CCl(NMe_2)_2]_2[Cl_8]^{2-}$ . Dies ist unseres Wissens die erste beschriebene Verbindung, die ein Polychloriddianion enthält. Die Dianionen liegen in dieser Verbindung als diskrete Anionen vor und zeigen im Unterschied zu vielen anderen Polyhalogeniden keinerlei Neigung zur Bildung von Netzwerken.<sup>[2,3,17]</sup> Während die äquivalenten Dianionen des Broms,  $[Br_8]^{2-}$ , und des Iods,  $[I_8]^{2-}$ , eine Z-förmige Struktur aufweisen, zeigt  $[Cl_8]^{2-}$  eine eher gestreckte Struktur (Abbildung 1).

Die Verbindung kristallisiert bei  $-22^{\circ}C$  aus einer Lösung von Tetramethylchloramidiniumchlorid ( $[CCl(NMe_2)_2]Cl$ ) und Chlor in *N*-Butyl-*N*-methylpyrrolidiniumtriflat ( $[BMP]OTf$ ). Nach Zugabe des Chlors sinkt der Schmelzpunkt des Gemisches auf unter  $-30^{\circ}C$ . Dieses Verfahren zur Synthese von Polyhalogeniden wurde erstmals von Feldmann et al. 2011<sup>[12]</sup> sowie erst kürzlich von unserer Gruppe ange-



**Abbildung 1.** Vergleich der Strukturen von  $[Cl_8]^{2-}$ ,  $[Br_8]^{2-}$  und  $[I_8]^{2-}$ . Für  $[Br_8]^{2-}$  und  $[I_8]^{2-}$  wurden die Strukturen mit den größten  $X_2-X_3-X_4$ -Bindegewinkeln ausgewählt.<sup>[15,18]</sup>

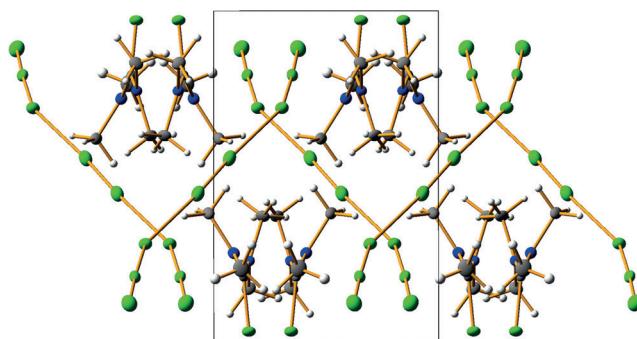
[\*] R. Brückner, P. Pröhm, A. Wiesner, Dr. S. Steinhauer, Prof. S. Riedel  
Fachbereich für Biologie, Chemie, Pharmazie  
Institut für Chemie und Biochemie – Anorganische Chemie  
Freie Universität Berlin  
Fabrikstraße 34/36, 14195 Berlin (Deutschland)  
E-Mail: s.riedel@fu-berlin.de

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

Hintergrundinformationen zu diesem Beitrag sind unter <http://dx.doi.org/10.1002/ange.201604348> zu finden.

wendet.<sup>[17]</sup> Chlor zeigt bereits eine hohe Löslichkeit in [BMP]OTf (3.6 Gew.-%, 13.1 Mol-%). Diese wird durch Zugabe von  $[\text{CCl}(\text{NMe}_2)_2]\text{Cl}$  noch deutlich erhöht.<sup>[17]</sup> Nach wenigen Tagen bildeten sich bei  $-22^\circ\text{C}$  kleine sargdeckelförmige Kristalle.

Die Verbindung kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/c$ . Wie auch  $[\text{Br}_8]^{2-}$  und die meisten Strukturen von  $[\text{I}_8]^{2-}$  besteht  $[\text{Cl}_8]^{2-}$  aus zwei verzerrten  $[\text{Cl}_3]^-$ -Einheiten, die über ein  $\text{Cl}_2$ -Molekül verbrückt sind. Die Bindungswinkel betragen  $149.7(3)^\circ$  ( $\text{Cl}2\text{-Cl}3\text{-Cl}4$ ) und  $177.4(4)^\circ$  ( $\text{Cl}1\text{-Cl}2\text{-Cl}3$ ; Abbildung 1). Der kleinste Abstand zwischen zwei Anionen beträgt 350.5 pm und entspricht somit fast exakt der Summe der Van-der-Waals-Radien (350 pm). Daher sind die Wechselwirkungen zwischen den Anionen sehr schwach, und es kann von diskreten  $[\text{Cl}_8]^{2-}$ -Dianionen gesprochen werden. Betrachtet man die Kristallstruktur entlang der  $b$ -Achse, sind die Anionen parallel angeordnet (Abbildung S1 der Hintergrundinformationen). Entlang der  $c$ -Achse liegen die Anionen jedoch über Kreuz und bilden Hohlräume, die die Kationen in zwei verschiedenen Orientierungen besetzen (Abbildung 2).



**Abbildung 2.** Kristallstruktur von  $[\text{CCl}(\text{NMe}_2)_2]\text{[Cl}_8]$  entlang der  $c$ -Achse; die von den Kationen besetzten Hohlräume sind gut zu erkennen. C grau, H weiß, Cl grün, N blau.

Die Bindungslängen und -winkel ähneln stark denen, die in dem erst kürzlich veröffentlichten Polychloridnetzwerk  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[(\text{Cl}_3)_2\cdot\text{Cl}_2]$ <sup>[17]</sup> gefunden wurden (Tabelle 1). Bei näherer Betrachtung zeigt sich, dass die Chlor-Chlor-Abstände  $\text{Cl}1\text{-Cl}2$  und  $\text{Cl}4\text{-Cl}4'$  nur um 13 bzw. 5 pm gegenüber denen des freien  $\text{Cl}_2$  verlängert sind (199 pm).<sup>[19]</sup> Die Struktur zeigt somit deutliche Merkmale eines  $[\text{Cl}_2\text{-Cl}^-\text{-Cl}_2\text{-Cl}^-\text{-Cl}_2]$ -Motivs.

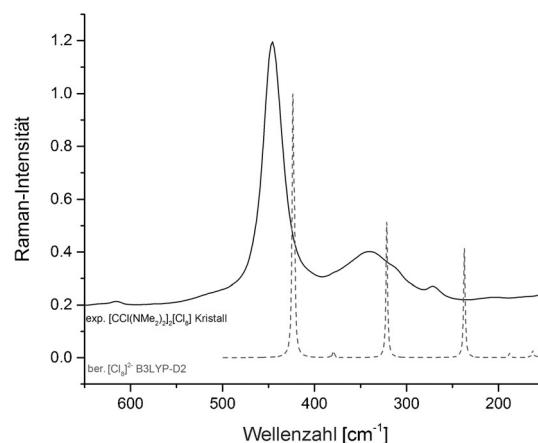
**Tabelle 1:** Bindungslängen und -winkel von  $[\text{Et}_4\text{N}]_2[(\text{Cl}_3)_2\cdot\text{Cl}_2]$ <sup>[17]</sup> (4) und  $[\text{CCl}(\text{NMe}_2)_2]\text{[Cl}_8]$  (5) im Festkörper sowie von berechneten Werten auf RI-MP2/aug-cc-pVTZ-Niveau für ein isoliertes  $[\text{Cl}_8]^{2-}$  (6).

Bindung/Winkel <sup>[a]</sup>	4 <sup>[17]</sup>	5	6
$r_{12}$	211.0(3)	212.1(5)	224.5
$r_{23}$	255.8(3)	253.7(3)	231.4
$r_{34}$	292.0(3)	293.9(3)	299.1
$r_{44'}$	203.7(4)	204.9(4)	202.6
$\alpha_{123}$	177.4(2)	177.4(4)	179.6
$\alpha_{234}$	143.2(3)	149.7(3)	83.4

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

Allerdings sind die Bindungen zwischen der  $\text{Cl}_2$ -Gruppe und den verzerrten  $[\text{Cl}_3]^-$ -Einheiten ( $r_{34}=293.9(3)$  pm) deutlich länger als die innerhalb der  $[\text{Cl}_3]^-$ -Einheiten ( $r_{23}=253.7(3)$  pm). Diese Bindungssituation gleicht der 2003 von Taraba und Zak publizierten in  $[\text{PP}_2\text{Cl}_2]^+[\text{Cl}_3\cdots\text{Cl}_2]^-$ .<sup>[20]</sup> Daher können die  $[\text{Cl}_3]^-$ -Einheiten als Zwischenstadium zwischen einem  $[\text{Cl}_3]^-$  und einem an ein  $\text{Cl}^-$  koordinierten  $\text{Cl}_2$  betrachtet werden. Die Werte der Bindungswinkel in der Kristallstruktur erlauben den Schluss, dass die Bindungssituation anders als bei  $[\text{Br}_8]^{2-}$  und  $[\text{I}_8]^{2-}$  weniger durch  $\sigma$ -Loch-Wechselwirkungen bestimmt wird, die Bindungswinkel von ca.  $90^\circ$  zur Folge hätten. Dies hängt vermutlich mit der höheren Elektronendichte um die Cl-Atome zusammen, was im Weiteren noch im Detail diskutiert wird.

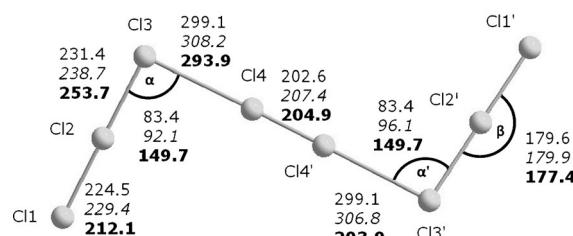
Die Verbindung wurde durch Raman-Spektroskopie analysiert, die hier ein sehr wirkungsvolles Hilfsmittel ist, da alle Polyhalogenide eine starke Raman-Streuung aufweisen (Abbildung 3). Das Raman-Spektrum eines Einkristalls von



**Abbildung 3.** Experimentelles (—) und für den Festkörper berechnetes (----) Raman-Spektrum eines Einkristalls bzw. des Polychloriddianions  $[\text{Cl}_8]^{2-}$ .

$[\text{CCl}(\text{NMe}_2)_2]\text{[Cl}_8]$  zeigt drei Hauptbanden: Die intensive Bande bei  $\tilde{\nu}=446\text{ cm}^{-1}$  kann der symmetrischen Streckschwingung der  $\text{Cl}4\text{-Cl}4'$ -Bindung zugeordnet werden und wurde bei  $\tilde{\nu}=424\text{ cm}^{-1}$  berechnet, während die Streckschwingung der  $\text{Cl}1\text{-Cl}2$ -Bindung als breite Bande bei  $\tilde{\nu}=340\text{ cm}^{-1}$  erscheint ( $\tilde{\nu}_{\text{ber.}}=322\text{ cm}^{-1}$ ). Die kleine Bande bei  $\tilde{\nu}=271\text{ cm}^{-1}$  wird der symmetrischen Streckschwingung der  $\text{Cl}2\text{-Cl}3$ -Bindung zugeordnet ( $\tilde{\nu}_{\text{ber.}}=237\text{ cm}^{-1}$ ). Obwohl alle Banden eine Verschiebung von ca. 5 % zeigen, finden wir eine gute Übereinstimmung mit unseren Festkörperrechnungen (B3LYP-D2) und früheren Untersuchungen von Polychloriden, da koordinierte  $\text{Cl}_2$ -Moleküle oft breite Banden um  $\tilde{\nu}=450\text{ cm}^{-1}$  zeigen.<sup>[17,20]</sup> Außerdem liegt die Bande bei  $\tilde{\nu}=271\text{ cm}^{-1}$  da, wo ein  $[\text{Cl}_3]^-$ -Anion erwartet werden kann.<sup>[21]</sup> Eine Analyse der berechneten Schwingungsmoden stützt diese Zuordnung.

Zum Vergleich wurden die Gleichgewichtsstrukturen von isoliertem  $[\text{Cl}_8]^{2-}$  und  $[\text{Br}_8]^{2-}$  auf B3LYP-D3- und RI-MP2-Niveau berechnet. In DFT-Rechnungen von  $[\text{Cl}_8]^{2-}$  dissoziert dieses spontan als Folge der bekannten Coulomb-Explosion

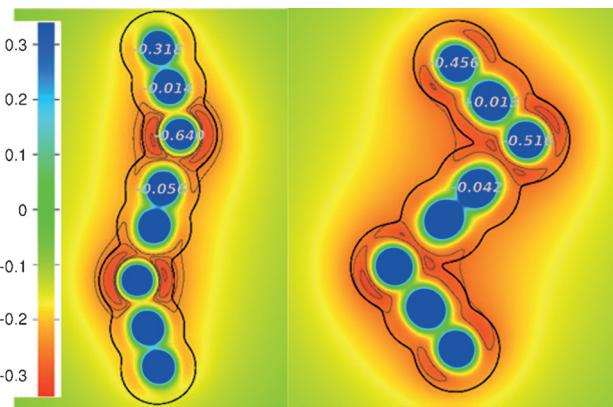


**Abbildung 4.** Berechnete Gasphasenstruktur für  $[Cl_8]^{2-}$ ; angegeben sind Bindungslängen [pm] und -winkel [ $^\circ$ ] (normal: RI-MP2, kursiv: B3LYP-D3). Zum Vergleich sind die experimentellen Daten fett angegeben.

für Dianionen in der Gasphase.<sup>[22]</sup> Bei Einsatz des COSMO-Modells<sup>[23]</sup> ( $\epsilon=100$ ) zur Simulation des stabilisierenden Effekts eines Kristalls erhält man als Minimum eine Z-förmige Struktur (Abbildung 4). Diese Struktur weist Ähnlichkeiten zu den experimentell gefundenen Strukturen von  $[Br_8]^{2-}$  und  $[I_8]^{2-}$  auf.

Selbstverständlich berücksichtigen Gasphasenrechnungen keine Wechselwirkungen wie Packungseffekte, sodass Bindungswinkel von  $90^\circ$  – typisch für  $\sigma$ -Loch-Wechselwirkungen – bevorzugt werden. Dies zeigt sich sehr deutlich beim Vergleich der elektrostatischen Potentiale rund um ein  $[Cl_8]^{2-}$  in der Kristallstruktur und in der für das isolierte Di-anion optimierten Struktur (Abbildung 5).

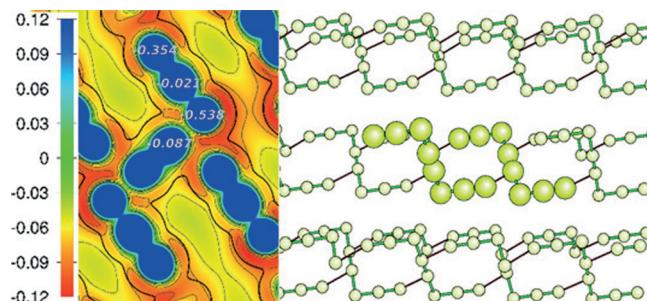
Die atomaren Mulliken-Ladungen für die isolierten Moleküle (Abbildung 5) zeigen, dass  $[Cl_8]^{2-}$  in der Tat als ein Zwischenstadium zwischen  $Cl_3^-$ - $Cl_2$ - $Cl_3^-$  und  $Cl_2$ - $Cl^-$ - $Cl_2$ - $Cl^-$ - $Cl_2$  interpretiert werden kann. Die letztgenannte Struktur tritt im Kristall stärker hervor, wie die Ladung der endständigen  $Cl_3^-$ -Einheiten zeigt. Die Karten des elektrostatischen Potentials zeigen, dass die Wechselwirkungen zwischen den  $[Cl_3^-]$ -Einheiten und  $Cl_2$ -Molekülen nicht stark von  $\sigma$ -Loch-Wechselwirkungen bestimmt sind (siehe oben). Wie sich an-



**Abbildung 5.** Karte des elektrostatischen Potentials (in atomic units, a.u.), berechnet ausgehend von einer RHF-Wellenfunktion eines isolierten  $[Cl_8]^{2-}$  in der Kristallstruktur (links) und in der optimierten Gasphasenstruktur (B3LYP-D3; rechts). Die dicke schwarze Linie kennzeichnet eine Elektronendichte von  $0.001 \text{ e bohr}^{-3}$ . Die dünnen grauen Linien sind Konturen des elektrostatischen Potentials zwischen  $-0.34$  und  $-0.24$  a.u. in Abständen von  $0.02$  a.u. Die grauen Zahlen geben die aus der RHF-Wellenfunktion berechneten Mulliken-Ladungen an.

der optimierten Struktur für das isolierte Moleköl zeigte, zwingen  $\sigma$ -Loch-Wechselwirkungen das Moleköl in eine Z-Form mit  $90^\circ$ -Winkeln, um eine gutes geometrisches Zusammenspiel des  $Cl_2$ - $\sigma$ -Lochs und des  $[Cl_3]^{2-}$ -Ladungsgürtels“ zu gewährleisten, was zu einer Stabilisierung von  $16 \text{ kJ mol}^{-1}$  gegenüber der Kristallstruktur führt.

Zwei unabhängige periodische Rechnungen wurden durchgeführt, hauptsächlich um das aufgenommene Spektrum zu verifizieren (siehe oben): periodische RHF- und B3LYP-Rechnungen mit dem Programm Crystal14<sup>[24]</sup> sowie periodische PAW-PBE-Rechnungen mit dem Programm VASP.<sup>[25]</sup> In den erstgenannten Rechnungen wurden die Kationen durch eine einheitliche Ladungsverteilung ersetzt, um Packungseffekte abzuschätzen. Dabei zeigt sich, dass die Kationen zwei Funktionen haben: Zum einen verhindern sie, dass die  $[Cl_8]^{2-}$ -Anionen die thermodynamisch günstigere,  $\sigma$ -Loch-Wechselwirkungs-dominierte Z-Form annehmen. In der Tat unterscheidet sich die optimierte Kristallstruktur nicht sehr von der des isolierten  $[Cl_8]^{2-}$  im Vakuum. Zum anderen verhindern die Kationen, dass sich die  $[Cl_8]^{2-}$ -Schichten aufgrund von  $\sigma$ -Loch-Wechselwirkungen zwischen jeweils zwei  $[Cl_8]^{2-}$ -Anionen untereinander verbinden. Letzteres würde die Kristallstruktur um ca.  $38 \text{ kJ mol}^{-1}$  gegenüber der experimentell gefundenen Kristallstruktur stabilisieren und zeigt sich deutlich in einer weiteren Karte des elektrostatischen Potentials des optimierten  $[Cl_8]^{2-}$ -Teilgitters (Abbildung 6). Dies führt zu der Schlussfolgerung, dass die experimentell gefundenen Ketten des  $[Cl_8]^{2-}$ -Anions in der Kristallstruktur von  $[CCl(NMe_2)_2][Cl_8]$  auf Packungseffekte und nicht auf zu schwache Wechselwirkungen zwischen Chloratomen zurückzuführen sind.



**Abbildung 6.** Optimierte Struktur des periodischen  $[Cl_8]^{2-}$ -Teilgitters mit einer einheitlichen Ladungsverteilung anstelle der Kationen (rechts) und Karte des elektrostatischen Potentials (in a.u.), berechnet ausgehend von einer RHF-Wellenfunktion (links). Die dicke schwarze Linie kennzeichnet eine Elektronendichte von  $0.001 \text{ e bohr}^{-3}$ . Die dünnen grauen Linien sind Konturen des elektrostatischen Potentials zwischen  $-0.34$  und  $-0.24$  a.u. in Abständen von  $0.02$  a.u. Die grauen Zahlen geben die aus der RHF-Wellenfunktion berechneten Mulliken-Ladungen an.

Die Optimierung der internen Koordinaten der experimentellen Kristallstruktur in periodischen PAW-PBE-Rechnungen mit Plane-Wave-Basisatz führte nur zu kleinen Veränderungen der Atompositionen. Eine Atoms-in-Molecules-(AIM)-Analyse zeigt, dass die  $[Cl_8]^{2-}$ -Anionen untereinander keine Halogenbindungen zu bilden scheinen. Die Elektro-

nendichte an bindungskritischen Punkten (bcp) zwischen den  $[Cl_8]^{2-}$ -Anionen ist ein bis zwei Größenordnungen niedriger als die Elektronendichte an irgendeinem bcp innerhalb eines  $[Cl_8]^{2-}$ -Anions. Dies überrascht wegen der großen Ähnlichkeit der hier untersuchten Struktur und **4**, in der Halogenbindungen eine Schlüsselrolle spielen. Im Unterschied zur experimentellen Struktur ist Rechnungen zufolge die Struktur für die endständigen  $[Cl_3]^-$ -Einheiten regelmäßiger. Dies ist im Einklang mit der Überschätzung der Bindungslänge zwischen den endständigen  $[Cl_3]^-$ - und den zentralen  $Cl_2$ -Einheiten. Die berechnete Struktur entspricht eher einem  $[X_3^-X_2^-X_3^-]$ -Komplex, wie er auch in der Kristallstruktur von z.B.  $[Br_8]^{2-}$ <sup>[14,16]</sup> zu beobachten ist, als der hier im Kristall vorliegenden  $[Cl_2-Cl^-Cl_2-Cl^-Cl_2]$ -Struktur.

Die DFT-Ergebnisse in Tabelle 2 zeigen für keinen Zerfallsprozess eine spontane Dissoziation, während auf RI-MP2-Niveau alle Dissoziationskanäle außer dem Zerfall von  $[Cl_3]^-$  exotherm sind. Diese Inkonsistenz ist vermutlich dem COSMO-Lösungsmittelmodell<sup>[23]</sup> geschuldet, das die Solvationsenergie kleiner Fragmente überschätzt.<sup>[27]</sup> Dies wird durch frühere MP2-Rechnungen ohne COSMO bestätigt, die zu gegensätzlichen Ergebnissen kamen.<sup>[26]</sup> Dennoch zeigen unsere Ergebnisse die Abhängigkeit der Polychloride von sehr schwachen Wechselwirkungen.

**Tabelle 2:** Berechnete Bindungsdissoziationsenergien von Polychloriden (in  $\text{kJ mol}^{-1}$ ).<sup>[a]</sup>

	$\Delta E$ (B3LYP) <sup>[b]</sup>	$\Delta E$ (RI-MP2) <sup>[b]</sup>	$\Delta E$ (CCSD(T))
$Cl_8^{2-} \rightarrow Cl_5^- + Cl_3^-$	2.02	-37.53	-
$Cl_8^{2-} \rightarrow Cl_2 + 2 Cl_3^-$	15.80	-24.95	-
$Cl_8^{2-} \rightarrow 3 Cl_2 + 2 Cl^-$	84.59	-145.08	-
$Cl_5^- \rightarrow Cl_2 + Cl_3^-$	13.79	-60.06	40.6 <sup>[26]</sup>
$Cl_3^- \rightarrow Cl_2 + Cl^-$	34.39	12.58	102.9 <sup>[26]</sup>

[a] Basissatz: aug-cc-pVTZ. [b] Für B3LYP und RI-MP2 wurde das Kontinuumslösungsmittelmodell COSMO verwendet ( $\epsilon = 100$ ).

Hier berichten wir über die Synthese und strukturelle Charakterisierung des ersten Polychloriddianions sowie über seine umfangreiche quantenchemische Berechnung in der Gasphase und im Festkörper.  $[CCl(NMe_2)_2][Cl_8]$  besteht aus diskreten  $[Cl_8]^{2-}$ -Anionen, die keine Tendenz zur Bildung von Netzwerken aufgrund von Halogenbindungen zeigen. Quantenchemische Rechnungen bestätigen, dass diese deutliche Abweichung von der Z-Struktur auf Packungseffekte und nicht auf eine schlechte Donorfähigkeit des Chloridions zurückzuführen ist.

## Experimentelles

Die gesamte präparative Arbeit wurde mittels Standard-Schlenktechnik ausgeführt. Die ionische Flüssigkeit  $[BMP]OTf$  wurde zwei Tage bei 50°C und verminderter Druck von Wasser befreit und danach ohne weitere Aufreinigung genutzt. Das  $Cl_2$ -Gas (Reinheit 2.5) wurde vor Gebrauch über  $CaCl_2$  geleitet, um Spuren von  $H_2O$  zu entfernen. Die Raman-Spektren wurden auf einem Bruker MultiRAM II aufgenommen, das mit einem Tieftemperatur-Ge-Detektor (1064 nm, 50 mW, Auflösung 4  $\text{cm}^{-1}$ ) ausgestattet ist. Die Einkristall-Raman-Spektren wurden bei -30°C (1064 nm, 350 mW,

Auflösung 4  $\text{cm}^{-1}$ ) mit einem Bruker RamanScope III und einer Linkam-stage-Kühleinheit gemessen.

Die Synthese von Tetramethylchloramidiniumchlorid wurde nach Literaturvorschrift ausgeführt.<sup>[28]</sup> Polychloridsynthese:  $[BMP]OTf$  (1.32 g, 4.40 mmol) und unlösliches Tetramethylchloramidiniumchlorid (0.377 g, 2.20 mmol) wurden in einem Schlenkkolben zusammengegeben.  $Cl_2$  wurde 5 min durch die Suspension geleitet, wobei sich eine klare, leuchtend gelbe Lösung bildete. Zur Vervollständigung der Reaktion wurde weitere 5 min mit  $Cl_2$  versetzt. Nach Kühlung auf -22°C konnten Kristalle erhalten werden.

Kristallstrukturdaten für  $[CCl(NMe_2)_2][Cl_8]$ :  $C_5H_{12}Cl_5N_2$ ,  $M_w = 277.42 \text{ g mol}^{-1}$ , monoklin, Raumgruppe  $P21/c$ ,  $a = 1024.77(9)$ ,  $b = 699.08(6)$ ,  $c = 1614.00(11)$  pm,  $\beta = 92.845(3)$ °,  $V = 1154.84(16) \times 10^6$  pm $^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ber.}} = 1.596 \text{ g cm}^{-3}$ ,  $F(000) = 564$ ,  $\lambda = 71.073$  pm,  $T = 100(2)$  K, Absorptionskoeffizient = 1.210 mm $^{-1}$ , Absorptionskorrektur: Multi-scan,  $T_{\min} = 0.6693$ ,  $T_{\max} = 0.7456$ . Die Strukturdaten wurden auf einem Bruker D8-Venture-CMOS-Flächendetektor-Diffraktometer mit  $Mo_K\alpha$ -Strahlung aufgenommen. Ein geeigneter Ein-kristall wurde mit Perfluoretheröl ummantelt und bei -25°C auf einem 0.1-mm-Micromount befestigt. Die Struktur wurde mit direkten Methoden in SHELLXTL<sup>[29]</sup> gelöst und nach kleinsten Quadranten mit gewichteten  $F_2$ -Werten für alle Reflexe mit OLEX2 verfeinert.<sup>[30]</sup> Die endgültigen Verfeinerungen konvergierten bei  $GooF = 1.006$ ,  $R_1 = 0.0242$  und  $wR2 = 0.0550$  für alle Reflexe ( $I > 2\sigma(I)$ ). Die Wasserstoffatome wurden während der Verfeinerung in berechnete Positionen eingefügt. Die Grafiken wurden mithilfe von Diamond generiert.<sup>[31]</sup> CCDC 1456573 enthält die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.

Berechnungsdetails: Für Strukturoptimierungen von  $[Cl_8]^{2-}$ ,  $[Cl_3]^-$  und  $Cl_2$  wurden RI-MP2 und DFT mit dem B3LYP-Hybridfunktional<sup>[32]</sup> und Grimmes D3-Dispersionskorrektur<sup>[33,34]</sup> sowie Dunnings korrelationskonsistentem triple- $\zeta$ -aug-cc-pVTZ-Basissatz verwendet.<sup>[35]</sup> Die Rechnungen wurden mit dem Programm Turbomole V7.0.1<sup>[36]</sup> und dem Lösungsmittelmodell COSMO<sup>[23]</sup> mit einer Dielektrizitätskonstante  $\epsilon = 100$  durchgeführt. Für Minima der Potentialenergiehyperfläche wurden harmonische Schwingungsfrequenzen berechnet. Thermochemische Ergebnisse wurden weder bezüglich des Basissatzsuperpositionsfehlers noch der Nullpunktsschwingungsenergie korrigiert.

Zwei periodische DFT-Rechnungen wurden durchgeführt, eine mit und eine ohne die Gegenionen. Die Struktur des periodischen  $[Cl_8]^{2-}$ -Teilgitters – ohne die Gegenionen – wurde mit dem B3LYP-Dichtefunktional und der Dispersionskorrektur D2 von Grimme<sup>[33]</sup> beides implementiert im Programm Crystal14, durchgeführt. Die neuere Variante D3<sup>[34]</sup> ist bisher nicht im Programm Crystal14 implementiert. Ein energiekonsistentes „multi-electron fit“, quasi-relativistisches Stuttgart-Köln-Pseudopotential mit einem chemisch inaktiven  $[Ne]$ -Rumpf<sup>[37]</sup> wurde verwendet. Die Valenzelektronen wurden durch einen triple- $\zeta$ -Basissatz repräsentiert, der in vorherigen Rechnungen von festem Chlor<sup>[38]</sup> aus einem (6s6p)/[3s3p]-Basissatz von Dolg<sup>[39]</sup> erzeugt wurde und bereits für ein vergleichbares Polychloridnetzwerk verwendet worden war.<sup>[17]</sup> (Details zu diesem Basissatz und seiner Konstruktion finden sich in den SI von Lit. [38].) Diese periodischen Rechnungen wurden mit dem Programm Crystal14 durchgeführt.<sup>[24]</sup> Für die Integration im reziproken Raum wurde ein  $8 \times 8 \times 8$ -Gitter nach Monkhorst-Pack genutzt, und die Schranken für die Berücksichtigung von 2-Elektronenintegralen waren  $10^{-12}$ ,  $10^{-10}$ ,  $10^{-10}$ ,  $10^{-30}$  und  $10^{-80}$  (Schranken für die Überlappung von Orbitalen von Atomaaren, mit deren Hilfe entschieden wird, ob Coulomb- oder Austauschintegrale berechnet werden oder nicht; TOLINTEG, vgl. Crystal14-Handbuch). Atomare Mulliken-Ladungen und Karten des elektrostatischen Potentials basierten auf Single-Point-Hartree-Fock-Rechnungen.

Die Strukturoptimierung unter Berücksichtigung der Kationen nutzte die „projector augmented wave“(PAW)-Methode<sup>[40]</sup> und das PBE-Funktional,<sup>[41]</sup> beides implementiert im Vienna A Initio Simu-

lation Package (VASP).<sup>[25]</sup> Alle Atompositionen wurden optimiert, nur die Zellparameter wurden bei den aus dem Experiment ermittelten Werten festgehalten. Ein Energy-cut-off von 400 eV und ein Monkhorst-Pack-Gitter mit  $6 \times 6 \times 6$  Punkten im reziproken Raum wurden verwendet. Die Bader-Analyse erfolgte mit dem Programm Critic2.<sup>[42]</sup>

## Danksagung

Herzlich danken wir der Zentraleinrichtung für Datenverarbeitung (ZEDAT) der Freien Universität Berlin für Rechenzeit und Administration. A.W. und C.M. danken dem DFG-GRK 1582 „Fluor als Schlüsselement“ für Finanzierung. Außerdem danken wir Dr. Helmut Beckers für die hilfreichen Diskussionen und Lisa Mann für die Hilfe mit dem Raman-Mikroskop.

**Stichwörter:** Dichtefunktionalrechnungen · Festkörperstrukturen · Halogen-Halogen-Bindungen · Ionische Flüssigkeiten · Polychloride

**Zitierweise:** *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 10904–10908  
*Angew. Chem.* **2016**, *128*, 11064–11068

- [1] W. A. Tilden, *J. Chem. Soc.* **1866**, *19*, 145.
- [2] P. H. Svensson, L. Kloo, *Chem. Rev.* **2003**, *103*, 1649–1684.
- [3] H. Haller, S. Riedel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2014**, *640*, 1281–1291.
- [4] a) S. Riedel, T. Köchner, X. Wang, L. Andrews, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 7156–7164; b) T. Vent-Schmidt, F. Brosi, J. Metzger, T. Schlöder, X. Wang, L. Andrews, C. Müller, H. Beckers, S. Riedel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 8279–8283; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 8397–8401.
- [5] L. Kloo, J. Rosdahl, P. H. Svensson, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 1203–1209.
- [6] S. M. Jørgensen, *J. Prakt. Chem.* **1870**, *2*, 433–458.
- [7] E. E. Havinga, K. H. Boswijk, E. H. Wiebenga, *Acta Crystallogr.* **1954**, *7*, 487–490.
- [8] C. Wieczorek, *Acta Crystallogr. Sect. C* **2000**, *56*, 1082–1084.
- [9] C. Horn, M. Scudder, I. Dance, *CrysEngComm* **2001**, *3*, 9.
- [10] K. O. Strømme, *Acta Chem. Scand.* **1959**, *13*, 2089–2100.
- [11] C. W. Cunningham, G. R. Burns, V. McKee, *Inorg. Chim. Acta* **1990**, *167*, 135–137.
- [12] M. Wolff, J. Meyer, C. Feldmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4970–4973; *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5073–5077.
- [13] M. E. Easton, A. J. Ward, T. Hudson, P. Turner, A. F. Masters, T. Maschmeyer, *Chem. Eur. J.* **2015**, *21*, 2961–2965.
- [14] R. Babu, G. Bhargavi, M. V. Rajasekharan, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2015**, 4689–4698.
- [15] K. N. Robertson, P. K. Bakshi, T. S. Cameron, O. Knop, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1997**, *623*, 104–114.
- [16] M. Wolff, A. Okrut, C. Feldmann, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 11683–11694.
- [17] R. Brückner, H. Haller, S. Steinhauer, C. Müller, S. Riedel, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 15579–15583; *Angew. Chem.* **2015**, *127*, 15800–15804.
- [18] K.-F. Tebbe, B. Freckmann, *Z. Naturforsch. B* **1982**, *37*, 542–549.
- [19] B. M. Powell, K. M. Heal, B. H. Torrie, *Mol. Phys.* **2006**, *53*, 929–939.
- [20] J. Taraba, Z. Zak, *Inorg. Chem.* **2003**, *42*, 3591–3594.
- [21] J. C. Evans, G. Y.-S. Lo, *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 3638–3639.
- [22] D. Schröder, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 1329–1331; *Angew. Chem.* **2004**, *116*, 1351–1353.
- [23] A. Klamt, G. Schüürmann, *J. Chem. Soc. Perkin Trans. 2* **1993**, 799–805.
- [24] R. Dovesi, V. R. Saunders, C. Roetti, R. Orlando, C. M. Zicovich-Wilson, F. Pascale, B. Civalleri, K. Doll, N. M. Harrison, I. J. Bush, P. D'Arco, M. Llunel, M. Causa, Y. Noël, *Crystall14. User's Manual*, University of Torino, Turin, **2014**.
- [25] G. Kresse, J. Hafner, *J. Phys. Condens. Matter* **1994**, *6*, 8245–8257.
- [26] R. Brückner, H. Haller, M. Ellwanger, S. Riedel, *Chem. Eur. J.* **2012**, *18*, 5741–5747.
- [27] H. S. Muddana, M. K. Gilson, *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8*, 2023–2033.
- [28] V. Štrukil, E. Leksić, E. Mestrović, M. Eckert-Maksić, *Aust. J. Chem.* **2014**, *67*, 1129–1133.
- [29] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallogr.* **2008**, *64*, 112–122.
- [30] O. V. Dolomanov, L. J. Bourhis, R. J. Gildea, J. A. K. Howard, H. Puschmann, *J. Appl. Crystallogr.* **2009**, *42*, 339–341.
- [31] K. Brandenburg, *Crystal Impact GbR* **2009**.
- [32] a) A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652; b) C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [33] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, H. Krieg, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 154104.
- [34] S. Grimme, S. Ehrlich, L. Goerigk, *J. Comput. Chem.* **2011**, *32*, 1456–1465.
- [35] D. E. Woon, T. H. Dunning, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 1358–1371.
- [36] Universität Karlsruhe und Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, *TURBOMOLE V7.0.1*, **2015**.
- [37] A. Bergner, M. Dolg, W. Küchle, H. Stoll, H. Preuß, *Mol. Phys.* **1993**, *80*, 1431–1441.
- [38] K. G. Steenbergen, N. Gaston, C. Müller, B. Paulus, *J. Chem. Phys.* **2014**, *141*, 124707.
- [39] M. Dolg, Dissertation, Universität Stuttgart, Stuttgart, **1989**.
- [40] G. Kresse, D. Joubert, *Phys. Rev. B* **1999**, *59*, 1758–1775.
- [41] J. P. Perdew, K. Burke, M. Ernzerhof, *Phys. Rev. Lett.* **1996**, *77*, 3865–3868.
- [42] a) A. Otero-de-la-Roza, M. A. Blanco, A. M. Pendás, V. Lúaña, *Comput. Phys. Commun.* **2009**, *180*, 157–166; b) A. Otero-de-la-Roza, E. R. Johnson, V. Lúaña, *Comput. Phys. Commun.* **2014**, *185*, 1007–1018.

Eingegangen am 4. Mai 2016

Online veröffentlicht am 2. August 2016