

Aufgabenspezifische ionische Flüssigkeiten des Kupfers und Silbers

Dissertation

zur Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

dem Fachbereich Chemie
der Philipps-Universität Marburg
vorgelegt von

Marion Stricker
aus
Papenburg

Marburg/Lahn 2011

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von Dezember 2007 bis November 2011 unter Leitung von Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg angefertigt.

Vom Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg (Hochschulkenziffer: 1180)
als Dissertation angenommen am: _____

Erstgutachter: Prof. Dr. Jörg Sundermeyer
Zweitgutachter: Prof. Dr. Carsten von Hänisch

Tag der mündlichen Prüfung: _____

Danksagung

Zunächst möchte ich mich bei meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Jörg Sundermeyer dafür bedanken, dass ich unter seiner Ägide die vorliegende Dissertation anfertigen durfte. Die interessante, vielschichtige Themenstellung und die Tatsache, dass er immer für fruchtbare Diskussionen zur Verfügung stand, führten insgesamt zu einer positiven Arbeitsatmosphäre. Die Freiheiten, welche er mir nicht nur im Labor, sondern auch hinsichtlich diverser Tagungs- und Kooperationsbesuche zugestand, machten die Zeit der Promotion zu einer sehr angenehmen.

Des Weiteren sei den Mitgliedern der Prüfungskommission für die Zurverfügungstellung ihrer Zeit gedankt, wobei Herrn Prof. Dr. Carsten von Hänisch mein besonderer Dank für die Übernahme des Zweitgutachtens gilt.

Allen aktuellen und ehemaligen Mitgliedern der Arbeitsgruppe Sundermeyer/des AK 44, mit denen ich unzählige Stunden im (Großraum-)Labor - aber auch außerhalb dessen - verbringen durfte, möchte ich herzlich für die häufig sehr kurzweiligen Stunden in einer angenehmen (Arbeits-)Atmosphäre danken. Die offene und humorvolle Art, insbesondere meiner Gefährten aus dem Großraumlabor, habe ich immer sehr zu schätzen gewusst.

Mein Dank für das zügige und akribische Korrekturlesen des Manuskriptes gebührt Benjamin Oelkers und Wolf Schorn, denen ich darüber hinaus in besonderer Weise für ihre Freundschaft danken möchte. Menschen wie sie zu meinen Freunden zählen zu dürfen, empfinde ich als großes Glück.

Danken möchte ich Irene Barth dafür, dass sie sich stets um eine reibungslose Versorgung mit den alltäglich benötigten Verbrauchsmaterialien und trockenen Lösungsmitteln gekümmert hat. Nicht nur sie, sondern auch Oliver Thomas, Silas Böttger und Julius Kögel haben dankenswerterweise dafür gesorgt, dass die unzähligen, gemeinsam verbrachten Mittagspausen im Kaffeeraum stets sehr kurzweilig waren.

Dank gebührt außerdem Florian Pünner, Anne Nöll, Ricarda Korn, Manuel Wohde, Julia Zakel, Matthias Gläser, Stefanie Fuhrmann und Simon Helmstetter, die ihre Diplom-/Mastervertiefungen an meinem Abzug beziehungsweise unter meiner Betreuung absolvierten. Besonders erwähnt sei Carl Philipp Rosenau, dessen Bachelorarbeit ich betreuen durfte. Ohne den Einsatz dieser Personen wäre die vorliegende Arbeit nicht in dieser Form entstanden.

Den zentralen Serviceabteilungen des Fachbereiches Chemie der Philipps-Universität Marburg möchte ich für den reibungslosen Ablauf der Routineanalytik meinen Dank aussprechen. Zu erwähnen sind hier Gertraud Geiseler, Radostan Riedel und Michael Marsch, die unter der Leitung von Dr. Klaus Harms in der Abteilung für Kristallstrukturanalyse nicht nur ihren Dienst tun, sondern stets beharrlich auf der Suche nach einem geeigneten Kristall sind. Den Mitarbeitern der NMR-Abteilung (Dr. Xiulan Xie, Dr. Roland Wagner, Klaus Pützer und Gert Häde) danke ich für die gute Betreuung des Automationsbetriebes sowie für die rasche Durchführung der Auftragsmessungen. Hilfreich war auch das Engagement der Mitarbeiter der massenspektrometrischen Abteilung, Jan Bamberger und Natalia Fritzler, unter der Leitung von Dr. Uwe Linne, denen ich hiermit danken möchte. Den Mitarbeiterinnen der Routineanalytik, im Einzelnen Kristina Milbrat,

Cornelia Mischke, Yvonne Ullrich und Heike Mallinger (Leiter: Dr. Josef Knecht), sei für die zuverlässige Durchführung der elementaranalytischen Untersuchungen gedankt. Cornelia Mischke ist außerdem für die Messung einiger Infrarotspektren zu danken. Bei Herrn Dr. Istemi Kuzu möchte ich mich für die Messung von Raman-Spektren bedanken. Dank gilt auch Frau Prof. Dr. Seema Agarwal dafür, dass ich das von ihr betreute TGA- sowie das DSC-Gerät nutzen durfte. In diesem Zusammenhang sei außerdem Ilka Paulus gedankt, die mich in die Bedienung dieser Geräte einführte.

Ein großer Dank gebührt der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung im Rahmen des Schwerpunktprogrammes 1191 (Ionic Liquids). Die Möglichkeit, auf zahlreichen Kolloquien/Tagungen sowie im Zuge von Kooperationen mit Arbeitsgruppen anderer Universitäten meinen Horizont hinsichtlich angrenzender Themengebiete erweitern zu können, hat die Zeit der Promotion sehr bereichert. Namentlich erwähnen möchte ich in diesem Kontext Dr. Marco Haumann und Dr. Berthold Melcher (AG Wasserscheid, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg), Dr. Manuel Pölleth und Markus Göttlicher (AG Prof. Dr. Jürgen Janek, Justus-Liebig-Universität Gießen), Angela Ulbrich (AG PD Dr. Stefan Krischok, Technische Universität Ilmenau), Dr. Oliver Höfft (AG Prof. Dr. Frank Endres, Technische Universität Clausthal), Joanna Bäcker und Mei Kappels (AG Prof. Dr. Anja-Verena Mudring, Ruhr-Universität Bochum), die nicht nur Interesse an meinen Forschungsaktivitäten zeigten, sondern auch zahlreiche Experimente mit von mir bereitgestellten ionischen Flüssigkeiten durchführten. Für die gute Betreuung während meiner Kooperationsbesuche in Erlangen, Gießen und Bochum, den regen Informationsaustausch und die damit insgesamt produktive Zusammenarbeit bin ich den genannten Personen sowie ihren Arbeitsgruppenleitern zu Dank verpflichtet.

Mein herzlichstes Dankeschön möchte ich meinem Vater aussprechen, der mir fortwährend seine uneingeschränkte, bedingungslose Unterstützung zuteilwerden ließ.

Erklärung

Ich erkläre, dass eine Promotion noch an keiner anderen Hochschule als der Philipps-Universität Marburg, Fachbereich Chemie, versucht wurde.

Ich versichere, dass ich die vorgelegte Dissertation mit dem Titel

**Aufgabenspezifische ionische Flüssigkeiten
des Kupfers und Silbers**

selbst und ohne fremde Hilfe verfasst, nicht andere als die in ihr angegebenen Quellen oder Hilfsmittel benutzt und alle vollständig oder sinngemäß übernommenen Zitate als solche gekennzeichnet habe.

Diese Dissertation wurde in der vorliegenden oder einer ähnlichen Form noch bei keiner anderen in- oder ausländischen Hochschule anlässlich eines Promotionsgesuches oder zu anderen Prüfungszwecken eingereicht.

Marburg, den _____

Unterschrift

Curriculum Vitae

Persönliche Daten

Marion Stricker	Name
22.02.1982	Geburtsdatum
Papenburg	Geburtsort
deutsch	Staatsangehörigkeit
ledig	Familienstand

Philipps-Universität Marburg **Berufspraxis**

Wissenschaftliche Mitarbeiterin in der Arbeitsgruppe von Prof. Dr. Jörg Sundermeyer Anorganische Chemie	2007 - 2011
------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	-------------

Philipps-Universität Marburg **Hochschulbildung**

Diplom in Chemie	19.11.2007
Studium der Chemie	2001 - 2007

Mariengymnasium Papenburg **Schulbildung**

Allgemeine Hochschulreife	22.06.2001
---------------------------	------------

Liste der Veröffentlichungen

Teile der im Rahmen der vorliegenden Dissertation entstandenen Ergebnisse wurden bereits in Fachzeitschriften publiziert beziehungsweise zu diesem Zwecke akzeptiert. Zwei Manuskripte befinden sich derzeit in Vorbereitung. Darüber hinaus erfolgte die Einreichung einer Patentanmeldung. Des Weiteren wurden einige Resultate auf Fachtagungen, welche zum größten Teil der Öffentlichkeit zugänglich waren, präsentiert und zur Diskussion gestellt.

Publikationen in Fachzeitschriften

1. M. Stricker, T. Linder, B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Cu(I)/(II) based catalytic ionic liquids, their metallo-laminate solid state structures and catalytic activities in oxidative methanol carbonylation*, *Green Chem.* **2010**, *12*, 1589-1598.
2. M. Stricker, B. Oelkers, C. P. Rosenau, J. Sundermeyer, *Copper(I) and Silver(I) Bis(trifluoromethanesulfonyl)imide: Crystal Structures, Characterisation and Reactivity*, *Chem. Eur. J.*, in Vorbereitung.
3. B. Oelkers, M. Stricker, J. Sundermeyer, *catena-Poly[[bis(acetonitrile)copper(I)]- μ -dicyanamido]*, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2011**, akzeptiert.
4. M. Pölleth, M. Göttlicher, M. Stricker, J. Sundermeyer, J. Janek, *Structure and dynamics of ionic and molecular liquids*, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, in Vorbereitung.

Patentanmeldung

5. J. Sundermeyer; M. Stricker, P. Wasserscheid, M. Haumann, B. Melcher, *Verfahren zur Herstellung von Dialkylcarbonaten, Kupfer-haltiger Katalysator und Verwendung eines Kupfer-haltigen Katalysators*, Patentanmeldung DE 10 2010 036 631.5.

Tagungsbeiträge

6. M. Stricker, J. Sundermeyer, *Catalytic ionic liquids (CILs) of group 11 - application in the synthesis of dimethyl carbonate*, Jahrestreffen des DFG SPP 1191 Ionic Liquids, Bamberg, 12.12.2007 - 14.12.2007. (Vortrag)
7. M. Stricker, J. Sundermeyer, *Copper Based Catalytic Ionic Liquids (CILs) in the Synthesis of Dimethyl Carbonate (DMC)*, Green Solvents - Progress in Science and Application, Friedrichshafen, 28.09.2008 - 01.10.2008, Posterpreis (erster Platz). (Posterbeitrag)

8. M. Stricker, J. Sundermeyer, *Copper and Cobalt Based Ionic Liquids as Oxidation Catalysts and/or Gas Carriers*, Kolloquium des DFG SPP 1191, Bamberg, 04.03.2009 - 06.03.2009. (Posterbeitrag)
9. M. Stricker, J. Sundermeyer, *Copper Based Ionic Liquids as Oxidation Catalysts*, COIL-3, Cairns, Australia, 31.05.2009 - 04.06.2009. (Posterbeitrag)
10. J. Sundermeyer, M. Stricker, H. Sun, *Copper Containing Catalytic Ionic Liquids (CIL) in Selective Oxygenations with Dioxygen*, COIL-3, Cairns, Australia, 31.05.2009 - 04.06.2009. (Posterbeitrag)
11. M. Stricker, J. Sundermeyer, *Copper Based Ionic Liquids - Oxidation Catalysis, Gas Absorption and Mechanistic Studies*, Jahrestreffen des DFG SPP 1191 Ionic Liquids, Potsdam, 04.11.2009 - 06.11.2009. (Posterbeitrag)
12. J. Sundermeyer, M. Stricker, H. Sun, *Copper based catalytic ionic liquids - synthesis, characterization and application*, EUCHEM 2010, Bamberg, 14.03.2010 - 19.03.2010. (Vortrag)
13. M. Stricker, H. Sun, J. Sundermeyer, *Coinage Metal Based Catalytic Ionic Liquids - Synthesis, Characterisation and Application*, EUCHEM 2010, Bamberg, 14.03.2010 - 19.03.2010. (Posterbeitrag)
14. M. Stricker, B. Oelkers, T. Bergholz, J. Sundermeyer, *Design of TSILs for Redox Catalysis and Gas Chemisorption*, Kolloquium des DFG SPP 1191, Berlin, 16.06.2010 - 18.06.2010. (Posterbeitrag)
15. M. Haumann, M. Stricker, J. Sundermeyer, B. Melcher, P. Wasserscheid, *Advanced supported ionic liquid phase (SILP) catalysts for the gas-phase synthesis of dimethyl carbonate*, 2nd Asia Pacific Conference on Ionic Liquids and Green Processes, Dalian, China, 07.09.2010 - 10.09.2010. (Posterbeitrag)
16. M. Haumann, M. Stricker, J. Sundermeyer, B. Melcher, P. Wasserscheid, *Gas-phase dimethyl carbonate synthesis using novel supported ionic liquid phase (SILP) catalysts*, Green Solvents for Synthesis, Berchtesgaden, 10.10.2010 - 13.10.2010. (Posterbeitrag)
17. Ulbrich, M. Himmerlich, M. Stricker, J. Sundermeyer, S. Krischok, *Partial oxidation of Cu(I) based ionic liquids under aerobic conditions monitored by XPS*, DPG Frühjahrstagung, Dresden, 13.03.2011 - 18.03.2011. (Vortrag und Posterbeitrag)
18. Ulbrich, M. Himmerlich, M. Stricker, N. Spitzcok v. Brisinski, O. Höfft, F. Endres, J. Sundermeyer, S. Krischok, *Chemical characterization of Cu(I) based ionic liquids and plasmaelectrochemical synthesis of copper nanoparticles*, Jahrestreffen des DFG SPP 1191 Ionic Liquids, Potsdam, 30.03.2011 - 01.04.2011. (Posterbeitrag)
19. M. J. Schneider, M. Stricker, J. Sundermeyer, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Application of Novel Copper-Based Supported Ionic Liquid Phase (SILP) Catalysts in the Gas-Phase Synthesis of Dimethyl Carbonate*, COIL-4, Washington, DC, United States of America, 15.06.2011 - 18.06.2011. (Posterbeitrag)

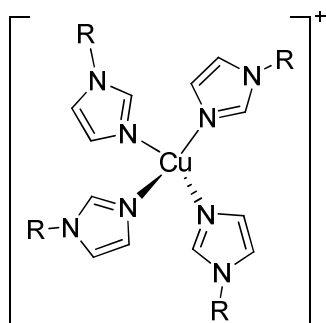
Abkürzungsverzeichnis

Ac	Acetyl
APCI	Chemische Ionisation bei Atmosphärendruck (engl. <i>atmospheric pressure chemical ionisation</i>)
arom	aromatisch
[BMIM] ⁺	1- <i>n</i> -Butyl-3-methylimidazolium
[BMMIM] ⁺	1- <i>n</i> -Butyl-2,3-dimethylimidazolium
[BMPY] ⁺	1- <i>n</i> -Butyl-4-methylpyridinium
[BMPYR] ⁺	1- <i>n</i> -Butyl-1-methylpyrrolidinium
ⁿ Bu	<i>n</i> -Butyl
CHN	Elementaranalyse
CIL	katalytische ionische Flüssigkeit (engl. <i>catalytic ionic liquid</i>)
CILP	geträgerte katalytische ionische Flüssigkeit (engl. <i>catalytic ionic liquid phase</i>)
COD	Cycloocta-1,5-dien
d	Tag(e)
DCA	Dicyanamid
DMC	Dimethylcarbonat
[DMIM] ⁺	1-Dodecyl-3-methylimidazolium
DMSO	Dimethylsulfoxid
[DPYR] ⁺	1-Dodecylpyridinium
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl. <i>differential scanning calorimetry</i>)
[EMIM] ⁺	1-Ethyl-3-methylimidazolium
[EMMIM] ⁺	1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium
Et	Ethyl
FID	Flammenionisationsdetektor
GC	Gaschromatograph(ie)
[OMMIM] ⁺	1-Octyl-2,3-dimethylimidazolium
py	Pyridin
POM	Polarisationsmikroskopie (engl. <i>polarising optical microscopy</i>)
^t Pr	Propyl
EPR	Elektronenparamagnetische Resonanz
ESI	Elektrosprayionisation
Et	Ethyl
FTM	Membran für einen erleichterten Transport (engl. <i>facilitated transport membrane</i>)
h	Stunde(n)
IL	ionische Flüssigkeit (engl. <i>ionic liquid</i>)
ILM	immobilisierte Flüssigmembran (engl. <i>immobilised liquid membrane</i>)
Im ⁿ	1-Alkylimidazol
IR	Infrarotspektroskopie

Ln	Lanthanoid
M	Metall
Me	Methyl
Mes	2,4,6-Trimethylphenyl, Mesityl
min	Minute(n)
MS	Massenspektrometrie
NBD	2,5-Norbornadien
Nf	Nonafluorbutansulfonyl, Nonaflyl
NMR	Kernspinresonanzspektroskopie (engl. <i>nuclear magnetic resonance</i>)
NTf ₂ ⁻	Bis(trifluormethansulfonyl)imid, Bis(triflyl)imid
Ph	Phenyl
R	Alkyl
RTIL	bei Raumtemperatur flüssige ionische Flüssigkeit (engl. <i>room temperature ionic liquid</i>)
SILP	geträgerte ionische Flüssigkeitsphase (engl. <i>supported ionic liquid phase</i>)
SLM	geträgerte Flüssigmembran (engl. <i>supported liquid membrane</i>)
T_{decomp}	Zersetzungspunkt
Tf	Trifluormethansulfonyl, Triflyl
T_g	Glaspunkt
TGA	Thermogravimetrische Analyse
THF	Tetrahydrofuran
T_m	Schmelzpunkt
TSIL	aufgabenspezifische ionische Flüssigkeit (engl. <i>task-specific ionic liquids</i>)
WCA	schwach koordinierendes Anion (engl. <i>weakly coordinating anion</i>)
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. <i>X-ray photoelectron spectroscopy</i>)

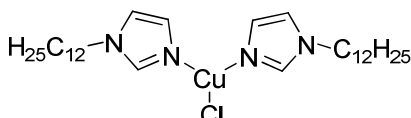
Verzeichnis der Verbindungen

Die Markierung von Verbindungen, deren Synthese und Charakterisierung bereits in einer früheren Arbeit der Autorin der vorliegenden Dissertation erfolgte, sind im folgenden Überblick mit * markiert.ⁱ Mit ** sind Verbindungen gekennzeichnet, welche in einer durch die Autorin dieser Arbeit betreuten Bachelorarbeit beschrieben wurden.ⁱⁱ Literaturbekannte Verbindungen sind mit # kenntlich gemacht.

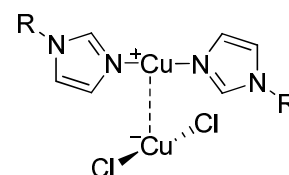


R = *n*-Hexyl **1**
Dodecyl **2***

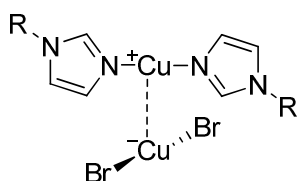
PF₆⁻



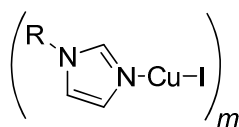
3



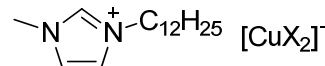
R = *n*-Hexyl **4**, Decyl **6**,
Undecyl **8**, Dodecyl **10***



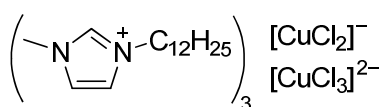
R = *n*-Hexyl **5**, Decyl **7**,
Undecyl **9**, Dodecyl **11***



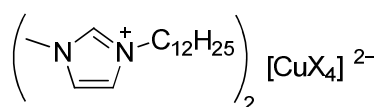
$m = 6$, R = Dodecyl **12***, Decyl **13**;
 $m = 2$, R = Undecyl **14**



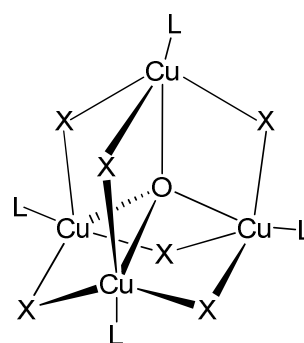
X = Cl **15**
Br **17**



16



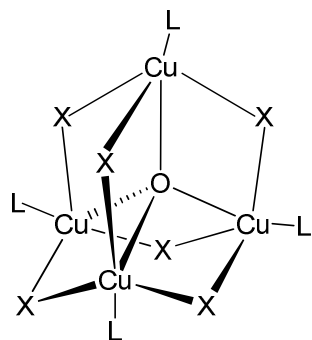
X = Cl **18**
Br **19**



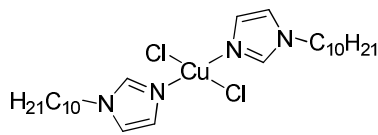
X = Br; L = 1-Hexylimidazol **20**
X = Cl; L = 1-Methylimidazol **23#**
1-Undecylimidazol **25**
1-Dodecylimidazol **26**

ⁱ M. Stricker, *Diplomarbeit*, Marburg, 2007.

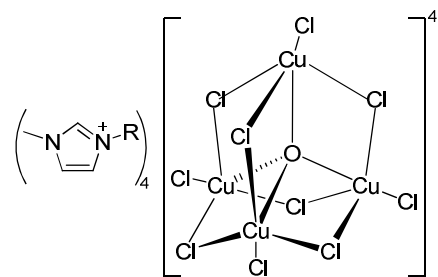
ⁱⁱ C. P. Rosenau, *Bachelorarbeit*, Marburg, 2011.



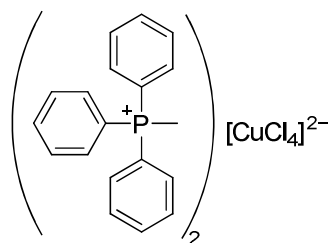
L = *n*-BuOH; X = Cl **21**
 Br **22**



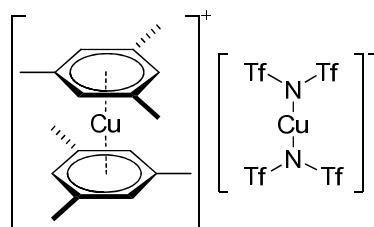
24



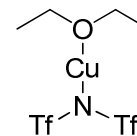
R = *n*-Butyl **27[#]**
n-Butyl · CH₃CN **27a**
 Dodecyl **28**



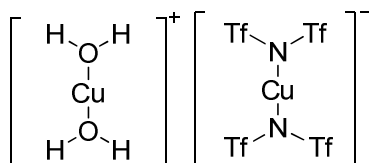
29[#]



30



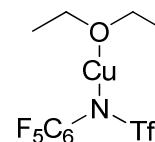
31



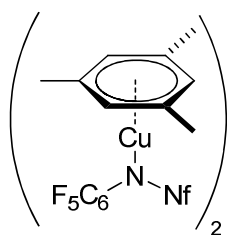
31a



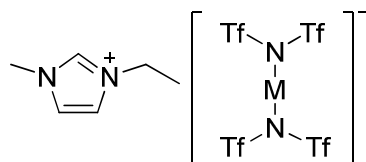
32[#]



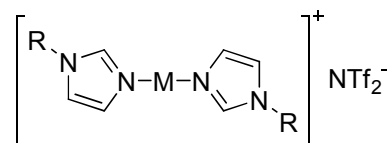
33



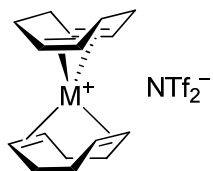
34



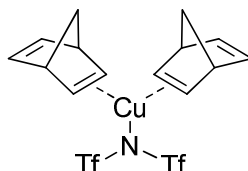
M = Cu **35**, Ag **36**



R = *n*-Hexyl: M = Cu **37**, Ag **38^{**}**
 R = Dodecyl: M = Cu **39**, Ag **40^{**}**



M = Cu **41****, Ag **42****



43**

$[\text{Cu}_2(\eta^2:\eta^2\text{-NBD})(\text{NTf}_2)_2]_\infty$

44**

$[\text{Ag}(\eta^2:\eta^2\text{-NBD})(\text{NTf}_2)]_\infty$

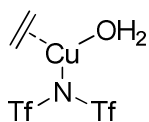
45**

$[\text{Ag}_2(\eta^2:\eta^2\text{-Isopren})(\text{NTf}_2)_2]_\infty$

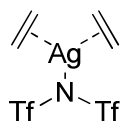
46

$[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{NTf}_2)]_\infty$

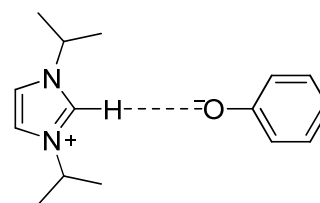
47



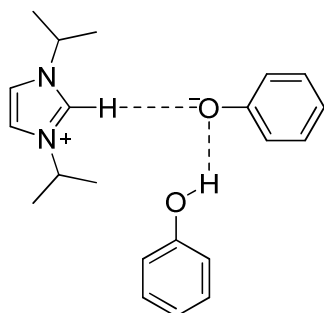
47a



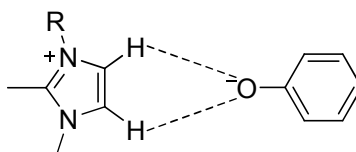
48



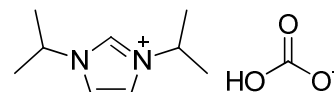
49



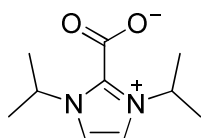
49a



R = Ethyl **50**
n-Butyl **51**
n-Octyl **52**



53#



54#

Inhaltsverzeichnis

Danksagung	I
Erklärung	III
Curriculum Vitae	IV
Liste der Veröffentlichungen	V
Publikationen in Fachzeitschriften	V
Patentanmeldung	V
Tagungsbeiträge	V
Abkürzungsverzeichnis	VII
Verzeichnis der Verbindungen	IX
Inhaltsverzeichnis	XII
Vorwort	XVI
Allgemeine Einleitung	1
1 Ionische Flüssigkeiten	3
1.1 Historische Entwicklung	5
1.2 Aufgabenspezifische ionische Flüssigkeiten	6
1.2.1 Metall enthaltende ionische Flüssigkeiten und verwandte Salze	6
1.3 Synthese ionischer Flüssigkeiten	8
1.3.1 Quarternisierung und Anionenaustauschreaktionen	8
1.3.2 Halogenidfreie Darstellung und Reinheitsaspekte	9
2 Literaturverzeichnis	11
Aufgabenstellung	15
Kapitel I Katalytische ionische Flüssigkeiten des Kupfers für die oxidative Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat	17
Inhaltsangabe	18
1 Einleitung	19
1.1 Halogenometallat-basierte ionische Flüssigkeiten	19
1.2 Strukturelle Charakterisierung von Halogenocupraten(I/II)	20
1.3 Dimethylcarbonat	21
1.3.1 Anwendungen von Dimethylcarbonat	21
1.3.2 Darstellung von Dimethylcarbonat	21
1.4 <i>Supported Ionic Liquid Phase</i> -Katalyse	23

2	Ergebnisse und Diskussion	25
2.1	Synthese	25
2.2	Charakterisierung	27
2.2.1	ESI-Massenspektrometrie	27
2.2.2	NMR-Spektroskopie	28
2.2.3	Röntgenstrukturanalyse	28
2.2.4	Thermische Analysemethoden - TGA und DSC	38
2.3	Kupfer enthaltende ionische Flüssigkeiten in der oxidativen Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat	41
2.3.1	Diskontinuierliches Verfahren	41
2.3.2	Kontinuierliche Gasphasensynthese mit SILP-Katalysatoren	43
2.3.3	Speziesanalyse	46
3	Fazit	51
4	Experimenteller Teil	53
4.1	Allgemeine Arbeitstechniken	53
4.2	Synthese	55
4.2.1	Darstellung von 1-Alkylimidazolen	55
4.2.2	Katalytische ionische Flüssigkeiten vom <i>Typ I</i>	55
4.2.3	Katalytische ionische Flüssigkeiten vom <i>Typ II</i>	57
4.2.4	Neutralverbindungen des Typs $[\text{Cu}(\text{Im}^n)\text{I}]_m$	61
4.2.5	katalytische ionische Flüssigkeiten vom <i>Typ III</i>	62
4.3	Katalyseexperimente im diskontinuierlichen Verfahren	65
4.3.1	Versuchsdurchführung mit isoliertem Katalysator	65
4.3.2	Versuchsdurchführung mit <i>in situ</i> generiertem Katalysator	66
4.4	Katalyseexperimente im kontinuierlichen Verfahren	66
4.4.1	Allgemeine Vorschrift für die Immobilisierung von Kupfer(I)-CILs	66
4.5	Speziesanalyse	68
5	Literaturverzeichnis	69
Kapitel II	Das Strukturmotiv $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6]$	73
	Inhaltsangabe	74
1	Einleitung	75
1.1	Magnetische und katalytische Eigenschaften des $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})]^{6+}$ -Kerns	75
1.2	Festkörperstruktur tetranuklearer Komplexe des Typs $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6\text{L}_4]$	76
1.3	Synthetische Zugangswege	77
1.3.1	Allgemeines zur Bildung von $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6\text{L}_4]$	77
1.3.2	$[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6\text{L}_4]$ als Oxidationsprodukt	79
1.4	Identifizierung und Charakterisierung	80
1.4.1	Infrarotspektroskopische Eigenschaften	81

2	Ergebnisse und Diskussion	82
2.1	Ausgangsverbindungen $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6(\text{ROH})_4]$	82
2.2	Neutralverbindungen des Typs $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(\text{Im}^n)_4]$	84
2.3	Verbindungen mit dem Tetraanion $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_4]^{4-}$	86
2.4	Einkristallstrukturen mit dem $\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6$ -Gerüst	89
3	Fazit	92
4	Experimenteller Teil	93
4.1	Allgemeine Arbeitstechniken	93
4.2	Synthese	95
4.2.1	Ausgangsverbindungen $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6(\text{ROH})_4]$	95
4.2.2	Neutralverbindungen des Typs $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(\text{Im}^n)_4]$	96
4.2.3	Verbindungen mit dem Tetraanion $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_4]^{4-}$	98
5	Literaturverzeichnis	101
Kapitel III Perfluoralkylsulfonylimide der Münzmetalle		103
Inhaltsangabe		104
1	Einleitung	105
1.1	Bis(trifluormethansulfonyl)imide	105
1.1.1	Darstellung und Eigenschaften von HNTf_2	105
1.1.2	Anwendungen von Bis(trifluormethansulfonyl)imiden	106
1.1.3	Koordinationsmodi und Konformationen des NTf_2^- -Anions	106
1.1.4	Bis(trifluormethansulfonyl)imide von Kupfer(I) und Silber(I)	107
2	Ergebnisse und Diskussion	109
2.1	Kupfer(I)- und Silber(I)-perfluoralkylsulfonylimide	109
2.1.1	Kupfer(I)-bis(trifluormethansulfonyl)imide	109
2.1.2	Kupfer(I)-pentafluorphenylperfluoralkylsulfonylimide	115
2.1.3	Silber(I)-bis(trifluormethansulfonyl)imid	119
2.2	Reaktivität der Bis(trifluormethansulfonyl)imide	121
2.2.1	Reaktivität gegenüber der ionischen Flüssigkeit $[\text{EMIM}]\text{NTf}_2$	121
2.2.2	Reaktivität gegenüber 1-Alkylimidazolen	123
2.2.3	Reaktivität gegenüber 1,5-Cyclooctadien	126
2.2.4	Reaktivität gegenüber 2,5-Norbornadien	131
2.2.5	Reaktivität gegenüber Isopren	138
2.2.6	Reaktivität gegenüber Ethen	141
2.2.7	Reaktivität gegenüber Kohlenmonoxid	146
2.3	NMR-Studie zur Stabilität <i>in situ</i> erzeugter Cu(I)- und Ag(I)-Ethen-Spezies	147
2.4	Versuche zur Darstellung von Au(I)- und Au(III)-bis(trifluormethansulfonyl)imiden	149
3	Fazit	151

4	Experimenteller Teil	154
4.1	Allgemeine Arbeitstechniken	154
4.2	Synthesen	155
5	Literaturverzeichnis	171
Kapitel IV	Phenolat-basierte ionische Flüssigkeiten und ihre Reaktion mit CO₂	175
	Inhaltsangabe	176
1	Einleitung	177
1.1	Imidazoliumphenolate	177
1.2	CO ₂ -Absorption	178
1.2.1	Ionische Flüssigkeiten für die Physi- oder Chemisorption von CO ₂	178
1.2.2	Ringcarboxylierung von Phenolaten	184
2	Ergebnisse und Diskussion	185
2.1	Synthese	185
2.2	Charakterisierung	186
2.2.1	NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie	186
2.2.2	H/D-Austauschreaktionen an Imidazoliumkationen	187
2.2.3	Röntgenstrukturanalyse	190
2.2.4	Untersuchungen zur CO ₂ - und SO ₂ -Chemisorption	194
3	Fazit	200
4	Experimenteller Teil	201
4.1	Allgemeine Arbeitstechniken	201
4.2	Synthese	202
5	Literaturverzeichnis	207
	Zusammenfassung	211
	Summary	223
	Kristallographischer Anhang	235
1	Probenvorbereitung und Datensammlung	237
2	Datenverarbeitung und Strukturmodell	237
2.1	Strukturlösung und -verfeinerung	237
3	Aufbau der Datenblätter	238
3.1	Abbildung der Strukturen	238
3.2	Tabellarische Informationen	238
4	Literaturverzeichnis	288

Vorwort

Die vorliegende Dissertation ist in Manuskriptform verfasst, sodass die insgesamt vier Kapitel prinzipiell unabhängig voneinander gelesen werden können. Um den Leser an die Thematik „Ionische Flüssigkeiten“ heranzuführen, welche allen vier Kapiteln zugrunde liegt, ist an den Anfang dieser Arbeit eine allgemeine, kapitelübergreifende Einleitung gestellt. In den sich anschließenden Kapiteln wird auf unterschiedliche aufgabenspezifische ionische Flüssigkeiten eingegangen, wobei jeweils zunächst eine auf das jeweilige Anwendungsgebiet fokussierte Einleitung gegeben wird. Im Weiteren folgen jeweils ein Ergebnis- und Diskussionsteil sowie die Beschreibung der Experimente. Hinsichtlich der Experimentalteile ist anzumerken, dass die Allgemeinen Arbeitstechniken detailliert in **Kapitel I** beschrieben werden, während in den übrigen Kapiteln nur etwaige Besonderheiten beziehungsweise wissenswerte Details genannt sind. In dem am Ende der vorliegenden Arbeit zu findenden Kristallographischen Anhang sind die wichtigsten kristallographischen Eckdaten der präsentierten Einkristallstrukturen zusammengestellt.

Allgemeine Einleitung

1 Ionische Flüssigkeiten

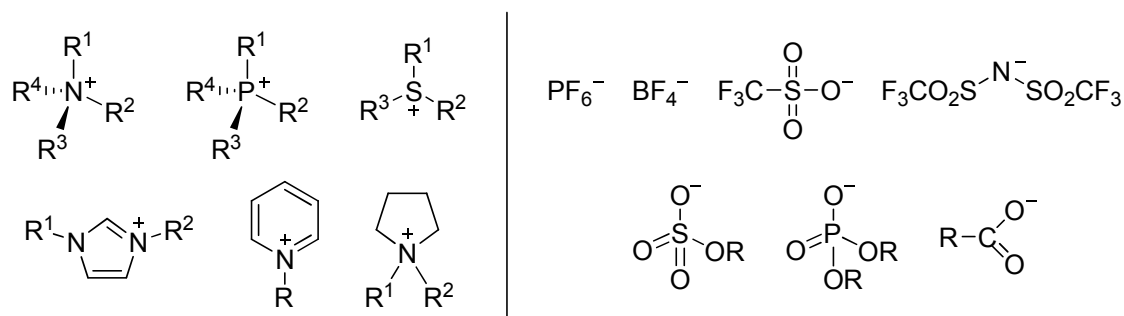
Die als ionische Flüssigkeiten (engl. *ionic liquids*, ILs) bezeichneten Salze stellen eine neue, außergewöhnliche Lösungsmittelklasse dar.^[1,2] Nichtsdestotrotz wurde das erste Beispiel einer bei Raumtemperatur flüssigen IL (engl. *room temperature ionic liquid*, RTIL), Ethylammoniumnitrat, bereits im Jahre 1914 von WALDEN erwähnt.^[3] Im Jahre 1929 beschrieben SUGDEN und WILKINS^[4] die Synthese und die Eigenschaften dieses üblicherweise geringe Mengen an Wasser (200 - 600 ppm^[5]) enthaltenden Salzes.^[1]

Ionische Flüssigkeiten werden an Hand dreier Kriterien charakterisiert: 1. Sie sind ausschließlich aus Ionen aufgebaut, 2. sie besitzen Schmelzpunkte $< 100\text{ °C}$, 3. sie weisen unterhalb ihrer thermischen Zersetzungstemperatur äußerst geringe Dampfdrücke auf.^{[6-8],i}

Die Grenze zwischen den hochschmelzenden, hochviskosen und korrosiven Salzschnmelzen (engl. *molten salts*), welche aus anorganischen Kationen und Anionen aufgebaut sind, und den bereits bei niedrigeren Temperaturen flüssig vorliegenden, vergleichsweise niedrigviskosen ionischen Flüssigkeiten, die üblicherweise organische Kationen und organische oder anorganische Anionen aufweisen, bei einer Schmelztemperatur von 100 °C zu setzen, erscheint zunächst recht willkürlich.^[1,9] Begründen lässt sich dies aber damit, dass die Anwendungsbreite ionischer Flüssigkeiten unterhalb dieser Temperatur abrupt zunimmt.^[1] So ist das Vorliegen als Flüssigkeit unterhalb von 100 °C die Voraussetzung dafür, ionische Flüssigkeiten als Substitute für konventionelle, organische Solventien einsetzen zu können.^[1] Ein wesentliches Charakteristikum ionischer Flüssigkeiten, welches ihnen mit den traditionellen Salzschnmelzen gemein ist, stellt ihr sehr breiter Liquidusbereich, also die Temperaturspanne zwischen dem Schmelz- und Siedepunkt, dar.^[2] Kein molekulares Lösungsmittel, außer eventuell einigen flüssigen Polymeren, verfügt über einen mit diesen beiden Stoffgruppen vergleichbaren Liquidusbereich.^[2]

In Abhängigkeit von den jeweils vorliegenden Kationen und Anionen können die physikalischen und chemischen Eigenschaften ionischer Flüssigkeiten stark variieren.^[6] Üblicherweise kommen große, asymmetrische Ammonium-, Phosphonium-, Sulfonium- oder N-heterozyklische Kationen zum Einsatz, welche schwache intermolekulare Wechselwirkungen und geringe Ladungsdichten zeigen.^[10,11] Als Anionen werden typischerweise anorganische verwendet, wie z. B. PF_6^- , BF_4^- , OTf^- , NTf_2^- , Alkylsulfate und -phosphate, aber auch organische, wie beispielsweise RCO_2^- (Schema 1).^[10,11]

ⁱ Mittlerweile wurde von der Gruppe um ANGELL im Jahre 2003 für einige protische ILs und von EARLE *et al.* im Jahre 2006 für einige aprotische ILs gezeigt, dass sie unter Zersetzung in Säure und Base beziehungsweise als Ionenpaare unter vergleichsweise harschen Bedingungen destilliert werden können.



Schema 1 Auswahl typischer Kationen und Anionen in ionischen Flüssigkeiten.^[10,11]

Das Interesse an dem Themengebiet „Ionische Flüssigkeiten“ hat seit Mitte der 1990er Jahre außerordentlich stark zugenommen.^{[2,10], ii} Mit der Beantwortung der Frage, was ionische Flüssigkeiten sind, beschäftigten sich bereits seit den 1980er Jahren einige (Übersichts-)Artikel.^[12a] Insbesondere aber seit Ende der 1990er Jahre wurde eine Vielzahl von Übersichtsartikeln bezüglich ihrer Synthese, ihren physikalisch-chemischen Eigenschaften, wie zum Beispiel Schmelz- und Zersetzungspunkt, Dichte, Viskosität, Oberflächenspannung, Leitfähigkeit, Löslichkeitseigenschaften, Polarität und Toxizität, sowie zu ihren Anwendungsbereichen, unter anderem in (Bio-)Katalyseprozessen, Extraktions- und Separationstechnologien, publiziert.^[1,6,7,12, 13] Darüber hinaus befassen sich mit diesem Themenkomplex beispielsweise ein zweibändiges Werk von WASSERSCHIED und WELTON^[14] sowie ein Buchband in der Reihe „*Topics in Current Chemistry*“.^[15]

Ein Großteil dieses Interesses begründet(e) sich auf der Möglichkeit, ionische Flüssigkeiten als umweltfreundlichere Alternativen zu flüchtigen, organischen Lösungsmitteln einsetzen zu können.^[10] Die weit verbreitete Annahme, dass ionische Flüssigkeiten auf Grund ihres im Allgemeinen vernachlässigbaren Dampfdruckes sowie der ihnen zugesprochenen Eigenschaften, nicht-entflammbar und relativ ungiftig zu sein, als „grüne Lösungsmittel“ bezeichnet werden können, wird in einem Übersichtsartikel aus dem Jahre 2007 von RANKE *et al.* kritisch betrachtet.^[12p,16]

Im Zusammenhang mit ionischen Flüssigkeiten besteht zudem ein grundlegendes Interesse an der Beantwortung der Frage, wie sich die von ILs zur Verfügung gestellte, ungewöhnliche Lösungsmittelumgebung auf die in ihnen als Reaktionsmedien durchgeführten Reaktionen auswirkt.^[10] Es existiert nämlich eine Reihe von ionischen Flüssigkeiten, welche gute Solventien für ein breites Spektrum anorganischer, organischer und polymerer Materialien darstellen, und die mit einer Vielzahl von unpolaren organischen Lösungsmitteln nicht mischbar sind, was ihren Einsatz in der Prozessintensivierung sowie als nicht-wässrige, polare Lösungsmittelalternativen in Zweiphasensystemen ermöglicht.^[10]

Seit Mitte der 1990er Jahre wurden erhebliche Fortschritte hinsichtlich des Gebrauches ionischer Flüssigkeiten in vielen Bereichen der Chemie und des Ingenieurwesens gemacht, und es wurde über die ersten kommerziellen Anwendungen, wie z. B. den BASIL-Prozess (BASIL = *biphasic acid*

ⁱⁱ Eine am 08.11.2011 um 11:30 Uhr durchgeführte Stichwortsuche in der Datenbank *SciFinder*[®] bezüglich „*Ionic Liquids*“ ergab 26602 Einträge. Wurde die Recherche auf den Zeitraum zwischen 1900 und 1994 beschränkt, so wurden lediglich 179 Einträge angezeigt. Für die Zeit zwischen 1995 und 2000 wurden 192 Treffer gefunden, von denen 99 alleine dem Jahr 2000 zuzuordnen sind. Für die Periode von 2001 bis 2005 wurden bereits 4603 Ergebnisse angezeigt. Alleine für die Jahre 2006 bis 2011 wurden jedoch 21571 Referenzen gefunden. Es wurde jeweils darauf verzichtet, Duplikate aus der Ergebnisliste zu entfernen.

scavenging using ionic liquids),^[17] berichtet.^[7,18,19] Ein aktueller Übersichtsartikel^[7] enthält Beispiele für den Einsatz ionischer Flüssigkeiten in der Katalyse und in Separationstechnologien, außerdem werden ILs als Arbeitsmedien in verfahrenstechnischen Maschinen vorgestellt. Darüber hinaus stellen die Lagerung toxischer Gase,^[20] der Einsatz als Schmiermittel,^[21] als leistungsverbessernde Additive in Pigmentpasten,^[22] als Hochenergiematerialien^[23] oder zur Entschwefelung von Dieselmotoren^[24] mögliche Anwendungen für ionische Flüssigkeiten dar.^[18,19]

1.1 Historische Entwicklung

Unter anderem WASSERSCHIED und KEIM^[1] geben einen Überblick über die historische Entwicklung ionischer Flüssigkeiten und ihre frühen Anwendungsbereiche. Diese Zusammenfassung diente als Grundlage für den folgenden historischen Abriss.

Ende der 1940er Jahre wurden von HURLEY und WIER die ersten Chloroaluminat-basierten ionischen Flüssigkeiten als Badflüssigkeiten für die elektrolytische Abscheidung von Aluminium entwickelt.^[25] Erst Mitte der 1970er Jahre wurde diese Gruppe von ILs wiederentdeckt, und zwar von OSTERYOUNG und WILKES, die RTILs dieses Typs darstellten und diese in erster Linie für elektrochemische Studien einsetzten.^[26] In den frühen 1980er Jahren wurden Chloroaluminatschmelzen von den Gruppen um SEDDON und HUSSEY als nicht-wässrige, polare Solventien für die Untersuchung von Übergangsmetallkomplexen eingesetzt, wobei elektrochemische Studien sowie spektroskopische und komplexchemische Experimente durchgeführt wurden.^[27] Im Jahre 1972 berichtete PARSHALL unter anderem über die Pt(II)-katalysierte Hydroformylierung von Ethen in einer (NEt₄)[SnCl₃]-Schmelze.^[28] Phosphoniumhalogenide wurden im Jahre 1985 für nukleophile aromatische Substitutionsreaktionen verwendet;^[29] ein Jahr später wurden bei Raumtemperatur flüssige Mischungen aus [EMIM]Cl und AlCl₃ als Lösungsmittel und Katalysatoren für FRIEDEL-CRAFTS-Reaktionen genutzt.^[30] Die ersten Beispiele für den Einsatz ionischer Flüssigkeiten als Reaktionsmedien für homogene Übergangsmetallkatalysatoren wurden im Jahre 1990 von CHAUVIN *et al.* und WILKES *et al.* publiziert: Die Gruppe um CHAUVIN untersuchte Lösungen von Nickel-Katalysatoren in geringfügig aciden Chloroaluminatschmelzen in der Propen-Dimerisierung;^[31a] die Gruppe um WILKES fand, dass acide Chloroaluminatschmelzen in der Ethenpolymerisation nach ZIEGLER-NATTA - mit Cp₂TiCl₂ als Katalysator und AlCl_{3-x}R_x (R = Me, Et) als Co-Katalysator - katalytische Aktivität zeigen.^[31b]

Bei Raumtemperatur flüssige Alkylpyridinium-Chloroaluminat sind zwar seit den 1950er Jahren bekannt,^[32] aber erst die Entdeckung von Chloroaluminat-basierten RTILs mit 1-Ethyl-3-methylimidazoliumkationen ([EMIM]⁺) im Jahre 1982 durch WILKES *et al.*^[26c] führte zu einer enormen Zunahme der Forschungsaktivitäten auf dem Gebiet der ionischen Flüssigkeiten.^[33] ILs des letztgenannten Typs weisen nämlich einen größeren Liquidusbereich sowie ein elektrochemisches Fenster von > 3.0 V auf und erregten daher sowohl aus elektrochemischer als auch aus synthetischer Sicht großes Interesse.^[33] Einen beachtlichen Aufschwung erlebte das Konzept „Ionische Flüssigkeiten“, als WILKES und ZAWOROTKO im Jahre 1992^[33] eine Serie niedrigschmelzender [EMIM]⁺-basierter ILs mit den Anionen NO₃⁻, NO₂⁻, BF₄⁻, MeCO₂⁻ und SO₄²⁻ präsentierten,^[1,16]

wobei in letzterem Falle das Monohydrat erhalten wurde. Der mit diesen ILs verbundene Fortschritt besteht in ihrer Stabilität gegenüber Sauerstoff und Wasser.^[33] Darüber hinaus zeigen diese ILs im Gegensatz zu den Chloroaluminat enthaltenden eine hohe Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen, wodurch ein sehr viel breiteres Spektrum an Anwendungen zugänglich wird, insbesondere in Bezug auf die Übergangsmetallkatalyse.^[1]

1.2 Aufgabenspezifische ionische Flüssigkeiten

Unter anderem von der Gruppe um DAVIS^[34] wurde ein bedeutendes Novum im Bereich der ionischen Flüssigkeiten eingeführt, und zwar ILs eines Typs, der gelegentlich als „*designer solvents*“^[35,36] oder „*task-specific ionic liquids*“ (aufgabenspezifische ionische Flüssigkeiten; Abkürzung: TSILs) bezeichnet wird.^{[16],iii}

Gemäß einer Definition von DAVIS enthalten TSILs eine funktionelle Gruppe, die kovalent an das Kation und/oder das Anion einer ansonsten konventionellen ionischen Flüssigkeit gebunden ist, was dazu führt, dass solche Salze mit in Lösung vorliegenden Substraten auf eine spezifische Art und Weise wechselwirken können.^[37] Für TSILs existiert bereits eine Vielzahl an Anwendungen in der Synthese, in Separationsprozessen, in der Katalyse und in der Elektrochemie.^[37] PUCHEAULT und VAULTIER geben prinzipiell die gleiche Definition, jedoch mit dem Zusatz, dass TSILs eine Untergruppe der *task-specific onium salts* (TSOSs) bilden, welche auch funktionalisierte Salze mit einem Schmelzpunkt oberhalb von 100 °C umfassen.^[38] Außerdem nennen PUCHEAULT und VAULTIER weitere Klassen von TSILs, wie z. B. protische ILs^[12s] und ILs vom Typ [BMIM]OH,^{[39],iv} in denen das Anion als Base fungiert.^[38] Neben der Beschreibung unterschiedlicher Zugangswege zu TSILs gehen die Autoren auf verschiedene Anwendungsbereiche von TSILs ein, welche kovalent gebundene funktionelle Gruppen tragen. Dazu zählt beispielsweise der Einsatz dieser aufgabenspezifischen ILs als lösliche Träger für Reagenzien und Katalysatoren in Mehrphasenreaktionen. Der Zweck der Anwendung solcher Salze besteht darin, eine hohe Aktivität und leichte Rückgewinnung des geträgerten Agens zu ermöglichen.^[38]

Eine Reihe von Beispielen für literaturbekannte TSILs zur CO₂-Absorption sowie deren Funktionsprinzipien sind **Kapitel IV** dieser Arbeit zu entnehmen. Die im Rahmen dieser Dissertation vorgestellten Ergebnisse umfassen zwar eine Reihe aufgabenspezifischer ionischer Flüssigkeiten, jedoch nicht solche, die der oben genannten Definition von DAVIS entsprechen.

1.2.1 Metall enthaltende ionische Flüssigkeiten und verwandte Salze

Im Jahre 2008 erschien ein Artikel von GELDBACH mit dem Titel „*Organometallics in ionic liquids - catalysis and coordination chemistry*“.^[19] Der Autor gibt darin unter anderem einen Überblick bezüglich des Themas dieses Unterkapitels und verweist dabei auch auf zwei Übersichtsartikel aus dem Jahre

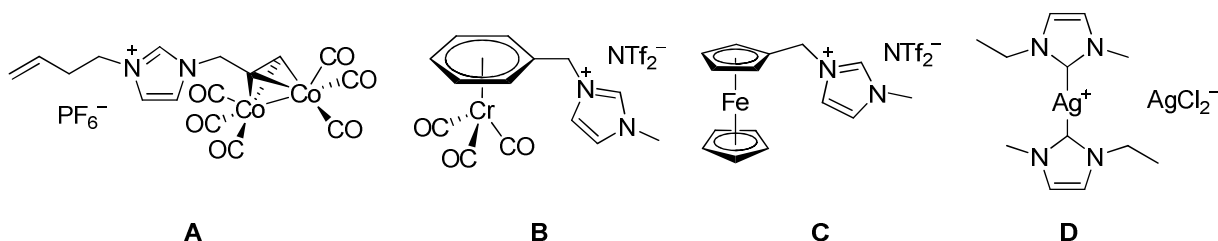
ⁱⁱⁱ Derzeit werden zu dem Thema „*task-specific ionic liquids*“ in der Datenbank *SciFinder*[®] 111 Einträge gefunden, wenn als Suchkriterium *Review* angegeben wird. Die Recherche wurde am 05.11.2011 um 13:00 Uhr durchgeführt.

^{iv} [BMIM]⁺ = 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium.

2005, von denen einer das Gebiet Übergangs- und Hauptgruppenmetall enthaltender ionischer Flüssigkeiten und Flüssigkristalle mit Imidazoliumkationen zusammenfasst,^[40] der andere eine Abhandlung über (metallhaltige) ionische Flüssigkristalle darstellt.^[41]

Eine Auswahl der zahlreichen literaturbekannten Halogenometallat-basierten ILs sowie deren Anwendungen ist in **Kapitel I** dieser Dissertation aufgeführt,^v sodass im Folgenden lediglich auf einige der von GELDBACH genannten, eher spärlich gesäten Beispiele organometallischer ILs eingegangen wird.^[19]

Die vermutlich erste organometallische RTIL, [BMIM][Co(CO)₄], wurde im Jahre 2001 von BROWN *et al.* beschrieben.^[42] Zwei Jahre später wurde von DYSON *et al.* eine ionische Flüssigkeit mit dem MONSANTO-Katalysator als Anion, [BMIM][Rh(CO)₂I₂], vorgestellt.^[43] SCHOTTENBERGER *et al.* synthetisierten die in Schema 2 gezeigte cobalthaltige, Imidazolium-basierte IL **A** ($T_m = 75\text{ °C} - 77\text{ °C}$) durch Umsetzung von $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ mit einem Imidazoliumbromid, welches in 1-Position eine terminale Alkynylgruppe trägt, und NH_4PF_6 .^[44] Verbindung **A** stellt die erste ionische Flüssigkeit dar, deren Kation einen kovalent gebundenen organometallischen Rest enthält.^[44]



Schema 2 Auswahl an literaturbekannten, organometallischen ionischen Flüssigkeiten; in Anlehnung an den Überblick von GELDBACH.^[19]

Die Gruppe um DYSON präsentierte eine Reihe von Chromcarbonylen, wie z. B. Verbindung **B** ($T_m = 38\text{ °C}$), welche sie aus der Umsetzung von $[\text{Cr}(\text{CO})_3(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Br})]$ mit 1-Methylimidazol mit anschließendem Anionenaustausch unter Einsatz von LiNTf_2 gewannen.^[45] SHREEVE und Mitarbeiter stellten die ersten bei Raumtemperatur flüssigen ILs dar, deren Kation eine organometallische Gruppe trägt, und zwar (Ferrocenylmethyl)imidazolium- und -triazolium-basierte ILs.^[46] Sie erhielten beispielsweise Verbindung **C** ($T_g = -32\text{ °C}$) durch Quarternisierung von *N*-(Ferrocenylmethyl)imidazol mit Methyljodid; der Anionenaustausch erfolgte mit LiNTf_2 . Als potentielle Anwendungen für diese ILs schlugen die Autoren den Einsatz in der homogenen Katalyse oder in biologischen Systemen vor.^[46] SENTMAN *et al.* beschrieben die Darstellung der Silber(I)-haltigen RTIL **D**, welche bei 10 °C langsam kristallisiert.^[47] Die Synthese erfolgte ausgehend von 1-Ethyl-3-methyl-imidazoliumchlorid und Silber(I)-oxid im Verhältnis 2 : 1. Verbindung **D** katalysiert die ringöffnende Polymerisation von Lactid bei erhöhten Temperaturen und wurde außerdem als Umesterungskatalysator eingesetzt.^[47]

^v Vgl. aber auch z. B. [19].

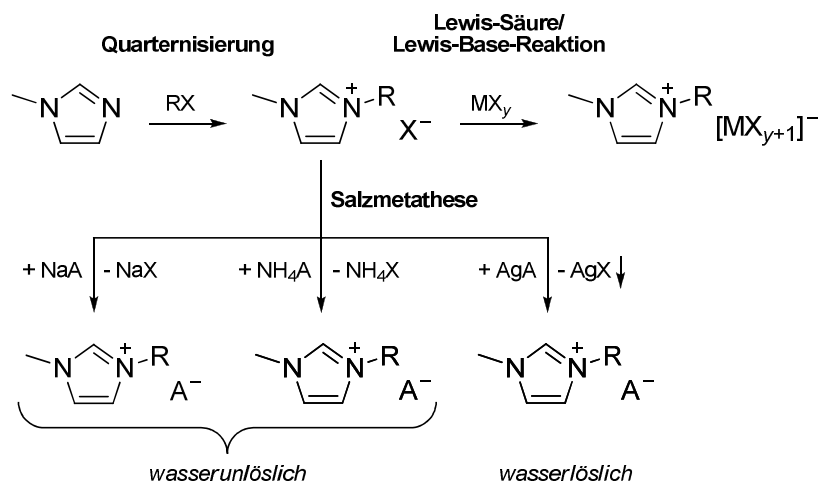
1.3 Synthese ionischer Flüssigkeiten

Die Synthese hochreiner, binärer ionischer Flüssigkeiten stellt besondere Anforderungen an das präparative Arbeiten.^[1] Durch die Anwesenheit von Halogenidionen können nicht nur die physikalischen Eigenschaften drastisch verändert werden,^[12c] sondern es kann auch zur Wechselwirkungen zwischen Reaktanden und Verunreinigungen,^[13] d. h. beispielsweise zur Katalysatorvergiftung und –deaktivierung, kommen.^[48]

Allgemeine Angaben zu klassischen Darstellungsmöglichkeiten für ionische Flüssigkeiten werden zum Beispiel in einem Übersichtsartikel von WASSERSCHIED und KEIM aus dem Jahre 2000 gemacht.^[1] Darüber hinaus wurden die wichtigsten synthetischen Zugangswege zu niedrigschmelzenden ionischen Flüssigkeiten erst kürzlich von CLARE *et al.* zusammengestellt.^[11] Die Autoren gehen auch auf Methoden ein, welche zur Vermeidung bestimmter Verunreinigungen während des Herstellungsprozesses entwickelt wurden. Der folgende Überblick gibt nur ausgewählte Inhalte dieser beiden Publikationen wieder. Dabei wird nach Nennung der allgemein üblichen Methoden auf die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten eingegangen.

1.3.1 Quarternisierung und Anionenaustauschreaktionen

Den simpelsten Zugang zu ionischen Flüssigkeiten bietet die Quarternisierung, beispielsweise eines Phosphans oder Amins, welches auch in einen Heteroaromaten eingebettet sein kann. Mittels dieser Methode wurden zum Beispiel [BMIM]Cl,^[26c] [BMIM]OTf^[49] und [ⁿBu₃PEt]OTs^[50] dargestellt. Kann das gewünschte Anion auf diese Weise nicht eingeführt werden, so bieten sich mehrere Möglichkeiten für eine weitere Umsetzung des Quarternisierungsproduktes an. Zum einen ist die Reaktion mit einer LEWIS-Säure MX_y, wie z. B. AlCl₃, möglich. Häufiger schließt sich aber an die Quarternisierung eine Salzmetathesereaktion an, wobei sich hier in Abhängigkeit von der Wasserlöslichkeit der darzustellenden ionischen Flüssigkeit zwei Wege eröffnen: 1. Metathese durch Einsatz eines Metallsalzes MA (M = Metall der Gruppe 1; A = Anion) oder eines Ammoniumsalzes NH₄A, 2. Metathese mit dem Silbersalz des gewünschten Anions (AgA). Während der erste Fall für ILs Anwendung findet, welche in Wasser unlöslich sind, wird die Metathese mit AgA für die Synthese wasserlöslicher ILs genutzt. So wurden beispielsweise die 1992 von WILKES und ZAWOROTKO vorgestellten ILs der zweiten Generation (vgl. Abschnitt 1.1) gemäß letztgenannter Methode in Methanol oder Methanol/Wasser als Lösungsmittel dargestellt.^[33] Schema 3 gibt die genannten Reaktionspfade wieder.^[1,11]



Schema 3 Zugangswege zu einer 1,3-Dialkylimidazolium-basierten ionischen Flüssigkeit.

Im Rahmen der Synthese wasserunlöslicher ionischer Flüssigkeiten stellt der Anionenaustausch unter Verwendung einer BRØNSTED-Säure HA eine weitere Methode dar. Die dabei entstehende Säure HX kann einfach im Vakuum oder durch Waschen mit Wasser entfernt werden.^[1,11] Insbesondere wenn das Hydroxidsalz des gewünschten Kations zugänglich ist, bietet sich die Umsetzung mit der Säure des gewünschten Anions in Wasser an. Sofern die Separation der erhaltenen ionischen Flüssigkeit durch Extraktion mit einem organischen Solvens möglich ist, wird das Nebenprodukt HX üblicherweise durch Waschen mit Wasser entfernt.^[11]

Unter anderem am Beispiel der *via* Metathese erfolgten Synthese von [EMIM]BF₄ wurde gezeigt, dass ausgehend von dem entsprechenden Imidazoliumchlorid, aber unter verschiedenen Bedingungen, d. h. Variation des Lösungsmittels (Propanon, Wasser, Dichlormethan, Aceton) und des Anionenvorläufers (NaBF₄, NH₄BF₄, HBF₄) deutlich unterschiedliche Reinheiten erzielt werden.^[11,51]

1.3.2 Halogenidfreie Darstellung und Reinheitsaspekte

Obwohl mittels Anionenaustausch eine Vielzahl an ionischen Flüssigkeiten in guter Qualität erhalten wird, stellt die Herstellung hochreiner ILs ein Problem dar, und zwar auf Grund der Verunreinigung durch in der IL verbleibende Halogenidionen.^[11] Im Industrie- und Labormaßstab werden gegenwärtig sowohl natürliche als auch synthetische Ionenaustauschermaterialien für die Separation, Reinigung und als komfortable Reagentien für den Kationen- oder Anionenaustausch genutzt.^[11] Es gibt jedoch bislang wenig Literatur zur Synthese von ILs mit Hilfe von Ionenaustauschern.^[11] LALL *et al.* verwendeten einen Anionenaustauscher zur Synthese von Polyammoniumphosphat-ILs aus den entsprechenden Halogeniden.^[52a] MIZUTA *et al.* ließen den Gebrauch eines Anionenaustauschers für die Herstellung von [EMIM]DCA im industriellen Maßstab ausgehend von [EMIM]Br patentieren.^[52b]

Einen weiteren Zugangsweg zu halogenidfreien 1,3-Dialkylimidazolium-basierten ILs stellt die Umsetzung *N*-heterozyklischer Carbene (NHCs) mit BRØNSTED-Säuren dar (Schema 4).^[53] In Anlehnung an die von EARLE und SEDDON beschriebene Methode wurden die in **Kapitel IV** vorgestellten Imidazoliumphenolate hergestellt.

2 Literaturverzeichnis

- [1] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, *112*, 3926-3945; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3772-3789 und darin zitierte Referenzen.
- [2] J. S. Wilkes, P. Wasserscheid, T. Welton, in: *Ionic Liquids in Synthesis*, P. Wasserscheid und T. Welton (Hrsg.), WILEY-VCH, Weinheim, 2nd ed., **2008**, *Vol. 1*, S. 1.
- [3] P. Walden, *Bull. Acad. Sci. St. Petersburg* **1914**, *8*, 405-422; zitiert in [4].
- [4] S. Sugden, H. Wilkins, *J. Chem. Soc.* **1929**, 1291-1298.
- [5] I.-M. Herfort, H. Schneider, *Liebigs Ann. Chem.* **1991**, 27-31.
- [6] P. Wasserscheid, *Chem. Unserer Zeit* **2003**, *37*, 52-63.
- [7] S. Werner, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2010**, *1*, 203-230.
- [8] a) M. Yoshizawa, W. Xu, C. A. Angell, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 15411-15419; b) M. J. Earle, J. M. S. S. Esperança, M. A. Gilea, J. N. Canongia Lopes, L. P. N. Rebelo, J. W. Magee, K. R. Seddon, J. A. Widegren, *Nature* **2006**, *439*, 831-834.
- [9] K. R. Seddon, *J. Chem. Tech. Biotechnol.* **1997**, *68*, 351-356.
- [10] T. Welton, *Coord. Chem. Rev.* **2004**, *248*, 2459-2477.
- [11] B. Clare, A. Sirwardana, D. R. MacFarlane in [15], S. 1-40 und darin zitierte Referenzen.
- [12] zum Beispiel: a) J. D. Holbrey, K. R. Seddon, *Clean Products and Processes* **1999**, *1*, 223-226 und darin zitierte Referenzen; b) T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071-2083; c) K. R. Seddon, A. Stark, M.-J. Torres, *Pure Appl. Chem.* **2000**, *72*, 2275-2287; d) R. Hagiwara, Y. Ito, *J. Fluorine Chem.* **2000**, *105*, 221-227; e) R. Sheldon, *Chem. Commun.* **2001**, 2399-2407; f) C. M. Gordon, *Appl. Catal., A* **2001**, *222*, 101-117; g) J. G. Huddleston, A. E. Visser, W. M. Reichert, H. D. Willauer, G. A. Broker, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2001**, *3*, 156-164; h) H. Olivier-Bourbigou, L. Magna, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2002**, *182-183*, 419-437; i) D. Zhao, M. Wu, Y. Kou, E. Min, *Catal. Today* **2002**, *74*, 157-189; j) J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667-3692; k) J. S. Wilkes, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2004**, *214*, 11-17; l) C. Reichardt, *Green Chem.* **2005**, *7*, 339-351; m) K. N. Marsh, J. A. Boxall, R. Lichtenthaler, *Fluid Phase Equilib.* **2004**, *219*, 93-98; n) S. T. Handy, *Curr. Org. Chem.* **2005**, *9*, 959-988; o) H. Zhao, S. Xia, P. Ma, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **2005**, *80*, 1089-1096; p) J. Ranke, S. Stolte, R. Störmann, J. Arning, B. Jastorff, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2183-2206 und darin zitierte Referenzen; q) V. I. Pârvulescu, C. Hardacre, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2615-2665; F. van Rantwijk, R. A. Sheldon, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 2757-2785; r) T. L. Greaves, C. J. Drummond, *Chem. Rev.* **2008**, *108*, 206-237.
- [13] C. Chiappe, D. Pieraccini, *J. Phys. Org. Chem.* **2005**, *18*, 275-297.
- [14] *Ionic Liquids in Synthesis*, P. Wasserscheid und T. Welton (Hrsg.), WILEY-VCH, Weinheim, 2nd ed., **2008**.
- [15] *Topics in Current Chemistry: Ionic Liquids*, V. Balzani, A. de Meijere, K. N. Houk, H. Kessler, J.-M. Lehn, S. V. Ley, M. Olivucci, S. Schreiber, J. Thiem, B. M. Trost, P. Vogel, F. Vögtle, H. Wong, H. Yamamoto (Hrsg.), Springer, Heidelberg, **2009**, *Vol. 290*.
- [16] B. Kirchner, in [15], S. xi und darin zitierte Referenzen.
- [17] K. R. Seddon, *Nature Mater.* **2003**, *2*, 363-365.
- [18] R. D. Rogers, K. R. Seddon, *Science* **2003**, *302*, 792-793 und darin zitierte Referenzen.
- [19] T. J. Geldbach, *Organomet. Chem.* **2008**, *34*, 58-73.
- [20] a) D. J. Tempel, P. B. Henderson, J. R. Brzozowski, *US 2004/0 206 241*, **2004**; b) D. J. Tempel, P. B. Henderson, J. R. Brzozowski, R. M. Pearlstein, T. R. Gaffney, *US 2005/0 276 733*, **2005**.
- [21] a) W. Liu, C. Ye, Q. Gong, H. Wang, P. Wang, *Tribol. Lett.* **2002**, *13*, 81-85; b) Z. Mu, F. Zhou, S. Zhang, Y. Liang, W. Liu, *Tribol. Int.* **2005**, *38*, 725-731.
- [22] B. Weyershausen, K. Lehmann, *Green Chem.* **2005**, *7*, 15-19.

- [23] zum Beispiel: a) G. Drake, T. Hawkins, A. Brand, L. Hall, M. McKay, A. Vij, I. Ismai, *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2003**, *28*, 174-180; b) R. P. Singh, R. D. Verma, D. T. Meshri, J. M. Shreeve, *Angew. Chem.* **2006**, *118*, 3664-3682; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, *45*, 3584-3601 und darin zitierte Referenzen.
- [24] A. Bösmann, L. Datsevich, A. Jess, A. Lauter, C. Schmitz, P. Wasserscheid, *Chem. Commun.* **2001**, 2494-2495.
- [25] a) F. H. Hurley, *US 2 446 331*, **1948**; b) F. H. Hurley, *Chem. Abstr.* **1949**, *43*, P7645b; zitiert in [1]; c) F. H. Hurley, T. P. Wier, Jr., *J. Electrochem. Soc.* **1951**, *98*, 207-212.
- [26] a) H. L. Chum, V. R. Koch, L. L. Miller, R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* **1975**, *97*, 3264-3265; b) J. Robinson, R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 323-327; c) J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1263-1264.
- [27] a) T. B. Scheffler, C. L. Hussey, K. R. Seddon, C. M. Kear, P. D. Armitage, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 2099-2100; b) T. M. Laher, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 3247-3251; c) T. B. Scheffler, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 1926-1932; d) P. B. Hitchcock, T. J. Mohammed, K. R. Seddon, J. A. Zora, C. L. Hussey, E. H. Ward, *Inorg. Chim. Acta* **1986**, *113*, L25-L26; e) D. Appleby, C. L. Hussey, K. R. Seddon, J. E. Turp, *Nature* **1986**, *323*, 614-616; f) A. J. Dent, K. R. Seddon, T. Welton, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 315-316.
- [28] G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8716-8719.
- [29] S. E. Fry, N. J. Pienta, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6399-6400.
- [30] J. A. Boon, J. A. Levisky, J. L. Pflug, J. S. Wilkes, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 480-483.
- [31] a) Y. Chauvin, B. Gilbert, I. Guibard, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1990**, 1715-1716; b) R. T. Carlin, J. S. Wilkes, *J. Mol. Catal.* **1990**, *63*, 125-129.
- [32] F. H. Hurley, T. P. Wier, Jr., *J. Electrochem. Soc.* **1951**, *98*, 203-206.
- [33] J. S. Wilkes, M. J. Zaworotko, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1992**, 965-967.
- [34] a) J. H. Davis, Jr., K. J. Forrester, T. Merrigan, *Tetrahedron Lett.* **1998**, *39*, 8955-8958; b) J. H. Davis, Jr., K. J. Forrester, *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 1621-1622; c) T. L. Merrigan, E. D. Bates, S. C. Dorman, J. H. Davis, Jr., *Chem. Commun.* **2000**, 2051-2052.
- [35] M. Freemantle, *Chem. Eng. News* **1998**, *76*, 32-37; zitiert in [12e].
- [36] K. Seddon, *The Chemical Engineer* **2000**, *730*, 33-35; zitiert in [7].
- [37] J. H. Davis, Jr., *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1072-1077.
- [38] M. Pucheault, M. Vaultier, in [15], S. 83-126 und darin zitierte Referenzen.
- [39] a) B. C. Ranu, S. Banerjee, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3049-3052; b) B. C. Ranu, R. Jana, *Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 3767-3770.
- [40] I. J. B. Lin, C. S. Vasam, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 3498-3512.
- [41] K. Binnemans, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 4148-4204.
- [42] R. J. C. Brown, P. J. Dyson, D. J. Ellis, T. Welton, *Chem. Commun.* **2001**, 1862-1863.
- [43] P. J. Dyson, J. S. McIndoe, D. Zhao, *Chem. Commun.* **2003**, 508-509.
- [44] H. Schottenberger, K. Wurst, U. E. I. Horvath, S. Cronje, J. Lukasser, J. Polin, J. M. McKenzie, H. G. Raubenheimer, *Dalton Trans.* **2003**, 4275-4281.
- [45] M.-E. Moret, A. B. Chaplin, A. K. Lawrence, R. Scopelliti, P. J. Dyson, *Organometallics* **2005**, *24*, 4039-4048.
- [46] Y. Gao, B. Twamley, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3406-3412.
- [47] A. C. Sentman, S. Csihony, R. M. Waymouth, J. L. Hedrick, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 2391-2393.
- [48] Y. Chauvin, H. Olivier-Bourbigou, *CHEMTECH* **1995**, *25*, 26-30; zitiert in [11].
- [49] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168-1178.
- [50] N. Karodia, S. Guise, C. Newlands, J.-A. Andersen, *Chem. Commun.* **1998**, 2341-2342.
- [51] a) J. D. Holbrey, K. R. Seddon, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, **1999**, 2133-2139 und darin zitierte Referenzen; b) J. Fuller, R. T. Carlin, R. A. Osteryoung, *J. Electrochem. Soc.* **1997**, *144*, 3881-3886; zitiert in [11].

- [52] a) S. I. Lall, D. Mancheno, S. Castro, V. Behaj, J. I. Cohen, R. Engel, *Chem. Commun.* **2000**, 2413-2414;
b) K. Mizuta, T. Kasahara, H. Hashimoto, Y. Arimoto, *JP 2006/322 693*, **2006**; zitiert in [11].
- [53] M. J. Earle, K. R. Seddon, *WO 01/77 081*, **2001**.
- [54] T. Linder, J. Sundermeyer, *Chem. Commun.* **2009**, 2914-2916 und darin zitierte Referenzen.
- [55] B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Green Chem.* **2011**, *13*, 608-618 und darin zitierte Referenzen.
- [56] A.-V. Mudring, S. Tang, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 2569-2581 und darin zitierte Referenzen.
- [57] A. K. Abdul-Sada, A. M. Greenway, K. R. Seddon, T. Welton, *Org. Mass Spectrom.* **1993**, *28*, 759-765.

Aufgabenstellung

Im Fokus der vorliegenden Dissertation stehen die Synthese, Charakterisierung und Anwendung neuer, aufgabenspezifischer ionischer Flüssigkeiten (engl. *task-specific ionic liquids*, TSILs). Dabei werden zunächst vertiefende Studien zum Einsatz Kupfer enthaltender katalytischer ionischer Flüssigkeiten (engl. *catalytic ionic liquids*, CILs), z. B. $[\text{Cu}(\text{Im}^n)_2][\text{CuX}_2]$ (Im^n = 1-Alkylimidazol), in der oxidativen Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat durchgeführt. Dieses Konzept wurde bereits in einer früheren Arbeit der Autorin^[1] entwickelt und im diskontinuierlichen Verfahren für CILs mit hydrophoben 1-Dodecylimidazol-Liganden getestet. Ziel dieser Arbeit ist es nun, das bekannte Set wohldefinierter CILs um einige neue Vertreter zu erweitern und diese auf ihre Eignung als potentielle Katalysatoren hin zu untersuchen. Des Weiteren soll die Anwendbarkeit ausgewählter Kupfer-basierter CILs in der technischen Darstellung von Dimethylcarbonat, d. h. im kontinuierlichen Gasphasenprozess, getestet werden, und zwar durch Anwendung des SILP-Konzeptes (SILP = *supported ionic liquid phase*). Eine Speziaanalyse soll ebenfalls erfolgen.

Ein seit einigen Jahren zunehmend an Interesse gewinnendes Einsatzgebiet ionischer Flüssigkeiten sind Gasseparationsprozesse, z. B. Olefin/Paraffin-Trennungen und die CO_2 -Absorption. In diesem Zusammenhang sollen bezüglich des erstgenannten Aufgabenfeldes die derzeit häufig eingesetzten Bis(trifluormethansulfonyl)imide der einwertigen Münzmetallkationen Cu^+ und Ag^+ strukturell charakterisiert und auf ihre Reaktivität untersucht werden, unter anderem gegenüber diversen Olefinen. Ein weiteres Ziel ist die Aufklärung der molekularen Wechselwirkungen zwischen den genannten Bis(trifluormethansulfonyl)imidinen und bei Raumtemperatur flüssigen ILs, zumal sich nur wenige Studien bisher mit derartigen Interaktionen befasst haben. Hinsichtlich des Themenfeldes der CO_2 -Absorption soll eine Reihe wohldefinierter Phenolat-basierter ionischer Flüssigkeiten bereitgestellt und auf ihr Potential als CO_2 -Chemisorber untersucht werden.

[1] M. Stricker, *Katalytische ionische Flüssigkeiten der Münzmetalle - Synthese, Charakterisierung und Einsatz in der oxidativen Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat*, Diplomarbeit, Marburg, 2007.

Kapitel I

Katalytische ionische Flüssigkeiten
des Kupfers
für die oxidative Carbonylierung
von Methanol zu Dimethylcarbonat

Inhaltsangabe

In diesem Kapitel werden drei Typen kupferhaltiger katalytischer ionischer Flüssigkeiten vorgestellt. Während ionische Flüssigkeiten vom *Typ I*, $[\text{Cu}(\text{Im}^n)_4]\text{PF}_6$ ($n = 6$ (**1**), $n = 12$ (**2**)), Kupfer ausschließlich im Kation aufweisen, beinhalten ionische Flüssigkeiten vom *Typ II* das Münzmetall sowohl im Kation als auch im Anion: $[\text{Cu}(\text{Im}^n)_2][\text{CuX}_2]$ ($n = 6, 10 - 12$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; **4 - 11**). Ionische Flüssigkeiten vom *Typ III* besitzen Kupfer einzig in Form von Halogenocuprat(I)/(II)-Anionen: $[\text{DMIM}]_n[\text{CuX}_{2n}]$ ($n = 1, 2$, $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; **15 - 19**) (Abschnitt 2).

Eine Begrenzung bezüglich der Darstellung einer Serie von ionischen Flüssigkeiten vom *Typ I* ergibt sich, wenn statt eines nicht-kordinierenden Anions wie PF_6^- ein üblicherweise koordinierendes Anion wie Cl^- zum Einsatz kommt. So wurde durch eine Röntgenstrukturanalyse der Neutralkomplex $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2\text{Cl}]$ (**3**) anstelle der erwarteten ionischen Flüssigkeit $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_4]\text{Cl}$ nachgewiesen. Auch für die ionischen Flüssigkeiten vom *Typ II* existiert eine Limitierung hinsichtlich der Synthese einer Serie, und zwar durch die Bildung der Neutralverbindungen $[\text{Cu}(\text{Im}^n)\text{I}]_m$ ($m = 2, 6$, $n = 10 - 12$; **12 - 14**) anstelle der ionischen Komplexverbindungen $[\text{Cu}(\text{Im}^n)_2][\text{CuI}_2]$ (Abschnitt 2).

Die neuen ionischen Flüssigkeiten weisen im Festkörper metallo-laminare Strukturen auf. Die Salze besitzen einen Liquidusbereich von bis zu $300\text{ }^\circ\text{C}$, bevor Zersetzung eintritt. Ihre katalytischen Eigenschaften in der Synthese von Dimethylcarbonat ausgehend von Methanol, Kohlenmonoxid und Sauerstoff wurden sowohl im diskontinuierlichen Verfahren (Abschnitt 2.3.1) als auch im kontinuierlichen Gasphasenprozess (Abschnitt 2.3.2) untersucht.

Des Weiteren wurde im Zusammenhang mit der oxidativen Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat eine Spezieanalyse durchgeführt. Dazu wurden die katalytischen ionischen Flüssigkeiten vom *Typ I* ($[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2][\text{CuX}_2]$) mit Sauerstoff behandelt, und zwar sowohl unter Feuchtigkeitsausschluss als auch unter aeroben Bedingungen. Eines der Produkte konnte isoliert und kristallographisch charakterisiert werden (Abschnitt 2.3.3).

Die hier vorgestellten Verbindungen wurden möglichst vollständig mittels ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektroskopie, ESI-Massenspektrometrie, Elementar- und Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Darüber hinaus wurden Schmelz-, Glas- und Zersetzungspunkte bestimmt.

Die Synthese und vollständige Charakterisierung der 1-Dodecylimidazolderivate der ionischen Flüssigkeiten vom *Typ I* und *Typ II* sowie der Neutralverbindung $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})\text{I}]_6$ erfolgten bereits in einer früheren Arbeit der Autorin. Darüber hinaus wurden bereits erste Untersuchungen bezüglich der katalytischen Aktivität dieser Verbindungen in der oxidativen Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat durchgeführt, und zwar im diskontinuierlichen Verfahren.^[1]

1 Einleitung

1.1 Halogenometallat-basierte ionische Flüssigkeiten

Ionische Flüssigkeiten (engl. *ionic liquids*, ILs) mit Halogenometallat-Anionen sind seit über 60 Jahren bekannt und innerhalb dieser Periode in unterschiedlichen Katalysereaktionen zum Einsatz gekommen. Katalytische ionische Flüssigkeiten (engl. *catalytic ionic liquids*, CILs) sind eine Untergruppe aufgabenspezifischer ionischer Flüssigkeiten (engl. *task-specific ionic liquids*, TSILs). Sie weisen ein katalytisch aktives Anion und/oder Kation auf.

Zunächst alleine und später in Zusammenarbeit mit WIER entwickelte HURLEY in den 1940er Jahren beziehungsweise zu Beginn der 1950er Jahre die ersten ILs mit Halogenoaluminat-Ionen als Badflüssigkeiten für die elektrolytische Abscheidung von Aluminium.^[2] Im Jahre 1972 berichtete PARSHALL unter anderem über die Pt(II)-katalysierte Hydroformylierung von Ethen in einer (NEt₄)[SnCl₃]-Schmelze.^[3] Mischungen aus [EMIM]Cl ([EMIM]⁺ = 1-Ethyl-3-methylimidazolium) und AlCl₃ stellen bei Raumtemperatur flüssige ILs (engl. *room temperature ionic liquids*, RTILs) dar und wurden zugleich als Solvens und katalytische Spezies für FRIEDEL-CRAFTS-Alkylierungen^[4] und -Acylierungen^[4b-c, 5] verwendet. Acide Chloroaluminatschmelzen zeigten auch in der nickelkatalysierten Dimerisierung von Propen,^[6] in der Ethenpolymerisation nach ZIEGLER-NATTA^[7] - mit Cp₂TiCl₂ als Katalysator und AlCl_{3-x}R_x (R = Me, Et) als Co-Katalysator - und im Rahmen der Alkylierung von Isobutan mit 2-Buten^[8] katalytische Aktivität.

Ein Beispiel dafür, dass Komplexanionen generell durch die Reaktion LEWIS-acider Übergangsmetallhalogenide mit organischen Halogeniden erhalten werden können, stellt ein FRIEDEL-CRAFTS-Acylierungsprozess dar, an dem SEDDON *et al.* die Patentrechte innehaben. Eine acide, das FeCl₄⁻-Anion enthaltende ionische Flüssigkeit dient dabei als Katalysator.^[9,10] CHAUVIN *et al.* berichteten über den Einsatz einer aus [BMIM]Cl ([BMIM]⁺ = 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium) und Kupfer(I)-chlorid (1 : 1.5) dargestellten ionischen Flüssigkeit als Lösungsmittel in einem Zweiphasensystem im Rahmen der rhodiumkatalysierten Hydrierung von 1-Penten.^[11] Ein interessantes Beispiel einer redoxaktiven Kupfer(II)-basierten CIL stellt die Verbindung [BMIM]₄[Cu₄(μ₄-O)(μ-Cl)₆Cl₄] dar, welche in der aeroben Oxidation von 2,3,5-Trimethylphenol zum Einsatz kam, wobei das entsprechende Chinon erhalten wurde.^[12] Für die strukturell charakterisierte IL [BMIM]₂[Cu₃Cl₈] wurde postuliert, dass sie ebenfalls Potential für katalytische Anwendungen besitzt.^[13] Im Jahre 2005 synthetisierte die Gruppe um IWASAWA Metallionen enthaltende IL-Katalysatoren, indem 1-Methyl-3-(trimethoxysilylpropyl)imidazoliumchlorid mit den Silanolgruppen von Kieselgel zur Reaktion gebracht wurde, gefolgt von der Zugabe eines Metallchlorides MCl₂ (M = Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Pd). Allerdings zeigte lediglich der immobilisierte Kupfer(II)-Katalysator mit dem [CuCl₄]²⁻-Anion eine hohe Aktivität in der KHARASCH-Reaktion von Styrol mit Tetrachlormethan.^[14] Ionische Flüssigkeiten mit dem Tetrachlorocupratanion, wie z. B. [DMIM]₂[CuCl₄] ([DMIM]⁺ = 1-Dodecyl-3-methylimidazolium) wurden auch als Antimikrobiotika eingesetzt.^[15]

Ein zum Teil kritischer Übersichtsartikel von GORDON aus dem Jahre 2001 fasst die Entwicklungen im Bereich der Katalyse zusammen, welche um die letzte Jahrtausendwende unter Verwendung ionischer Flüssigkeiten stattfanden.^[16]

1.2 Strukturelle Charakterisierung von Halogenocupraten(I/II)

Auf Grund der großen Vielfalt der zum Teil unerwarteten Struktur motive von Halogenocupraten(I)/(II) zieht dieses Forschungsgebiet nach wie vor das wissenschaftliche Interesse auf sich.

Bereits 1967 wurde mit Hilfe IR- und NMR-spektroskopischer Untersuchungen gezeigt, dass die im Festkörper beobachteten Verzerrungen von $[\text{CuX}_4]^{2-}$ -Anionen ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) in Lösung beibehalten werden.^[17] Im Jahre 1976 veröffentlichte SMITH einen Übersichtsartikel, der sich mit physikalischen Eigenschaften von Chlorocupraten(II) der Zusammensetzung $\text{A}_x\text{Cu}_y\text{Cl}_z$ ($\text{A} =$ separiertes Kation) beschäftigt, und zwar Bezug nehmend auf deren strukturelle Charakteristika.^[18] Zehn Jahre später wurde ein Übersichtsartikel bezüglich der Stapelung planarer, verbrückter, oligomerer Kupfer(II)-Halogenide publiziert.^[19] Zu Beginn der 1990er Jahre gab WILLETT einen Überblick über die mannigfaltige Stereochemie von Kupfer(II)-Halogeniden.^[20]

Ähnlich wie für Kupfer(II) ist eine große strukturelle Vielfalt auf dem Gebiet der Halogenocuprat(I)-Komplexe bekannt. Einige Studien beschäftigen sich mit der Frage, ob es möglich ist, strukturelle Eigenschaften der Komplexe unter Einbeziehung der Reaktionsbedingungen, welche für die Synthese aus Lösung gewählt werden, zu verstehen.^[21-24] Bereits im Jahre 1986 stellten ANDERSSON und JAGNER diesbezüglich fest, dass sowohl die variable Koordination des d^{10} -konfigurierten Kupfer(I)-Ions als auch die Tendenz der Cuprat(I)-Spezies, polynukleare Strukturen auszubilden, stark durch die Größe, die Konzentration und die Polarisierbarkeit der Kationen beeinflusst wird.^[25] Die Bedeutung der Kationengröße für die Beschaffenheit von Iodocupraten(I) wurde zuerst von HARTL und MAHDJOUR-HASSAN-ABADI erkannt.^[26] Struktur motive und Trends hinsichtlich der Koordinationszahlen der Metallatome in Halogenocupraten(I) und -argentaten(I) wurden von JAGNER und HELGESSON zusammengefasst.^[21] Im Jahre 2004 gaben ARNBY *et al.* eine Einschätzung bezüglich des *Crystal Engineerings* von Halogenocuprat(I)-Komplexen der Zusammensetzung $[\text{Cu}_n\text{X}_m]^{z\pm}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) ab.^[27] Es wurden dabei mehratomige Gegenkationen betrachtet, die Alkyl- oder Arylgruppen besaßen und keine Wasserstoffbrücken ausbildeten. Die Autoren betonten, dass Halogenocuprat-Komplexe in Lösung nicht nur kinetisch schnellen dissoziativen und assoziativen Gleichgewichten unterliegen. Überdies kommt es in redoxaktiven Systemen zu einer Variation der Oxidationsstufen von Cu(I)-Spezies über gemischte Cu(I)/Cu(II)-Spezies bis hin zu Cu(II)-Spezies. Im Allgemeinen müssen also die kristallisierenden Spezies nicht den in Lösung überwiegenden entsprechen.^[27] Eine kürzlich publizierte Studie beschäftigt sich sowohl mit strukturellen als auch mit spektroskopischen Eigenschaften von Halogenocupraten(I) und -argentaten(I).^[28]

1.3 Dimethylcarbonat

Innerhalb der letzten fünfzehn Jahre wurden einige Übersichtsartikel zum Thema Dimethylcarbonatsynthese und -anwendung publiziert.^[29] Zurückzuführen ist dies auf die Tatsache, dass sowohl die Produktion als auch die Anwendung von Dimethylcarbonat (DMC) angesichts der heutzutage aktuellen Konzepte „Nachhaltigkeit“ und „Grüne Chemie“ zunehmend an Bedeutung gewinnen. Vorwiegend folgenden Charakteristika des chemischen Intermediates DMC ist dieses Interesse geschuldet: seiner vielseitigen Einsetzbarkeit als Reagenz und Lösungsmittel, seiner Bioabbaubarkeit, seiner geringen Bioakkumulation, seiner geringen Persistenz und seiner Ungiftigkeit für Mensch und Umwelt.^[29]

1.3.1 Anwendungen von Dimethylcarbonat

Im Folgenden ist eine Auswahl der vielfältigen Einsatzmöglichkeiten von Dimethylcarbonat gegeben.^[29,30]

Dimethylcarbonat kann als methoxycarbonylierendes Substitut für das toxische und korrosive Phosgen in der Produktion von Polycarbonaten, Isocyanaten und Carbamaten fungieren. Für Methylierungen an Kohlenstoff-, Stickstoff-, Sauerstoff- und Schwefelzentren stellt es eine nicht-giftige und nicht-korrosive Alternative zu Dimethylsulfat und Methylhalogeniden dar.^[29c] Letzteres gilt auch im Kontext der Synthese ionischer Flüssigkeiten.^[31] An Hand einer Vielzahl ambidenter Nukleophile wurde gezeigt, dass Dimethylcarbonat als regioselektives Methylierungs- und/oder Methoxycarbonylierungsreagenz eingesetzt werden kann.^[29e]

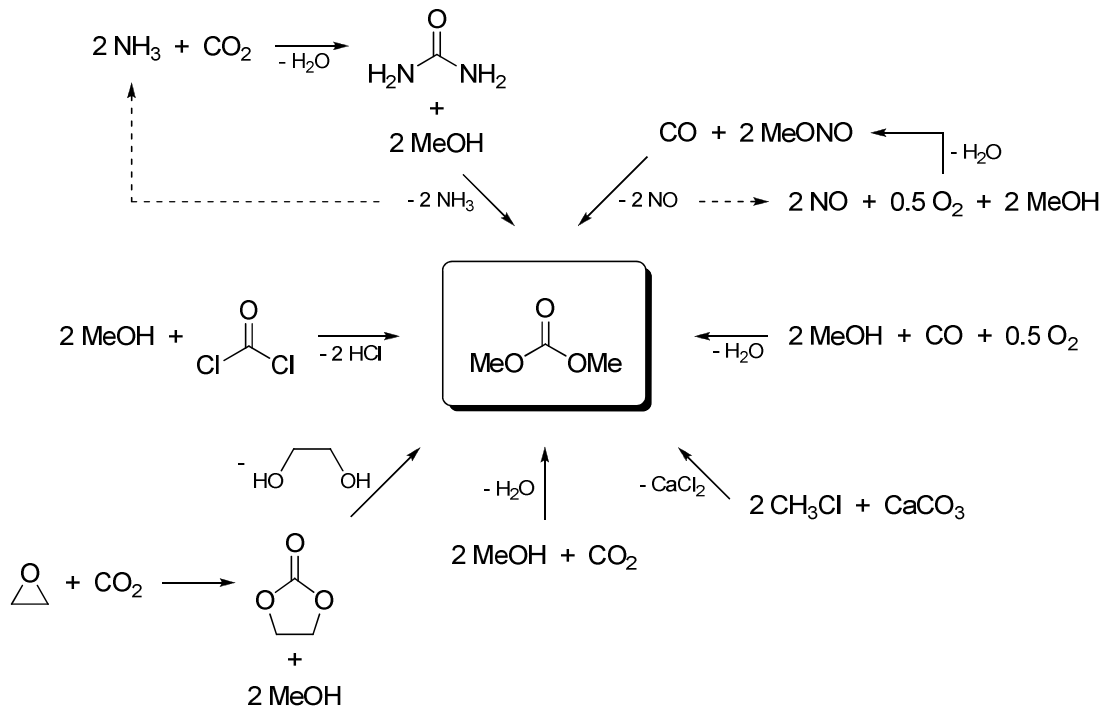
Verwendung als Lösungsmittel findet DMC anstelle von Essigsäureestern in Anstrich- und Klebstoffen^[29c] sowie als vergleichsweise niedrigviskoses Solvens für Lithiumelektrolyte.^[32] Des Weiteren kommt Dimethylcarbonat im Rahmen der Produktion von Schmiermitteln, Pflanzenschutzmitteln und Pharmazeutika zum Einsatz.^[30] Anstelle von Fluorchlorkohlenwasserstoffen (FCKW) wird ein Wasser/DMC-Gemisch als Treibmittel zur Herstellung von Polyurethanschäumen verwendet.^[33]

Als Benzinadditiv erfüllt Dimethylcarbonat unter anderem folgende Aufgaben: Auf Grund seines hohen Sauerstoffgehaltes (53.3 Gew.%) führt der Zusatz von DMC zu einer vergleichsweise starken Erhöhung der Oktanzahl sowie zur Verringerung des Rußpartikelaustrittes von Dieselmotoren.^[34] Besonders vorteilhaft für die Verwendung als Benzinadditiv ist, dass Dimethylcarbonat ein sehr geringes photochemisch induziertes Ozonbildungspotential (engl. *photochemical ozone creation potential*, POCP) aufweist.^[29b]

1.3.2 Darstellung von Dimethylcarbonat

Bis in die frühen 80er Jahre des vergangenen Jahrhunderts stellte die Phosgenierung von Methanol den wichtigsten industriellen Zugangsweg zu Dimethylcarbonat dar.^[29,35] Zwei der heute etablierten, phosgenfrei arbeitenden Industrieprozesse zur DMC-Synthese machen sich die oxidative Carbonylierung zunutze. Dabei handelt es sich zum einen um den von ENICHEM^[36,37] eingeführten

kupferkatalysierten, einstufigen Flüssigphasenprozess (weltweit > 70 kt/a) unter Verwendung von Methanol, zum anderen um den palladiumkatalysierten (Co-Katalysator ist z. B. CuCl), zweistufigen Gasphasenprozess von UBE^[29a-d,38,39] unter Einsatz von Methylnitrit (ca. 6 kt/a).^[29c] Darüber hinaus existieren zahlreiche andere Möglichkeiten für die Darstellung von Dimethylcarbonat. Einen Überblick - ohne Anspruch auf Vollständigkeit - gibt Schema 1, welches in Anlehnung an eine in der Literatur zu findende schematische Darstellung erstellt wurde.^[29c]



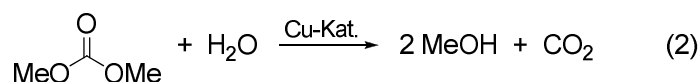
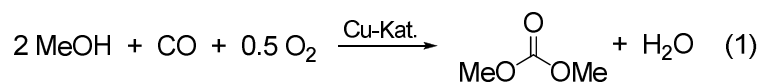
Schema 1 Mögliche Syntheserouten zur Darstellung von Dimethylcarbonat.

Auf das heutzutage bedeutendste industrielle Verfahren zur Darstellung von DMC, den ENICHEM-Prozess, wird im Folgenden näher eingegangen.

Kupferkatalysierte DMC-Synthese nach ENICHEM

Im ENICHEM-Prozess dient Kupfer(I)-chlorid als Katalysator in einem *Slurry*-Reaktionssystem,^{[37]i} wobei sich Kupfer(I)-chlorid in Konzentrationen von etwa 15 - 20 Gewichtsprozent in der Reaktionsmischung befindet.^[40] Im Zusammenhang mit diesem Verfahren existiert ein intrinsisches Problem, das es zu lösen gilt (Schema 2): Dieselbe Kupferspezies, welche die Redoxreaktion (1) katalysiert, die zur Bildung eines Äquivalentes des gewünschten Produktes DMC und eines Äquivalentes des Nebenproduktes Wasser führt, kann als LEWIS-Säure in der unerwünschten Hydrolyse von Dimethylcarbonat - oder von einem im Katalysezyklus auftretenden Intermediat - zu Methanol und CO_2 fungieren (2).^[37] Für Informationen zu mechanistischen Aspekten sei an dieser Stelle auf die Literatur verwiesen.^[41]

ⁱ Der englische Begriff *Slurry* bedeutet Suspension.



Schema 2 Kupferkatalysierte oxidative Carbonylierung von Methanol zu DMC (ENICHEM).^[37]
Reaktionsbedingungen: $p = \text{ca. } 27 \text{ bar}$, $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$.^[29a]

Neben diesem Selektivitätsproblem werden in der Patentliteratur verschiedene Herausforderungen offengelegt: geringe Umsätze (30% pro Batch),^[42] niedrige Selektivitäten,^[43] Reaktor-korrosion^[44,45] oder das Problem, suspendierte Katalysatorsalze abzutrennen.^[46] Um diese Nachteile zu umgehen, setzte BAYER eine anorganische Salzschnmelze ein, und zwar ein eutektisches Gemisch aus Kupfer(I)-chlorid und Kaliumchlorid.^[47,48]

Es wurde gefunden, dass die Katalysatoreffektivität in Gegenwart von Aminliganden wie Pyridin, Dipyridyl und Tetramethylethylendiamin zunimmt, aber die technische Anwendung dieses Systems ist hauptsächlich auf Grund seiner Wasserempfindlichkeit behindert.^[29c,49] Kürzlich wurde in der eigenen Arbeitsgruppe eine Studie zu der kupferkatalysierten oxidativen Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat durchgeführt, und zwar hinsichtlich des Einflusses der Art und Menge des zugegebenen *N*-Donorliganden, des Anions sowie der Oxidationsstufe des Kupfers. Diese Untersuchungen zeigten, dass 1-Methylimidazol (Im^1) einen ausgeprägten Einfluss auf die Aktivität und Selektivität neutraler Katalysatoren des Typs $[(\text{Im}^1)_m \text{CuX}_n]$ ($m = 2 - 4$, $n = 1, 2$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) hat.^[41] So wird die LEWIS-Acidität von Kupfer(II)-chlorid in Gegenwart von 1-Alkylimidazol-liganden herabgesetzt, während gleichzeitig die Redoxaktivität sowie die Sauerstoffaufnahme an Kupfer begünstigt werden, wodurch höhere Selektivitäten erzielt werden.^[41]

Der von BAYER verfolgte Ansatz, eine Salzschnmelze zu verwenden, und die früheren Ergebnisse aus der eigenen Arbeitsgruppe wurden im Rahmen einer früheren Arbeit der Autorin der vorliegenden Dissertation idealerweise kombiniert, um kupfer(I)-haltige katalytische ionische Flüssigkeiten (engl. *catalytic ionic liquids*, CILs) zu entwickeln und in der DMC-Synthese zu testen. Im Zuge dessen wurde ein Set wohldefinierter Kupfer(I) enthaltender ILs vom *Typ I*, nämlich $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_4]\text{PF}_6$, und vom *Typ II*, nämlich $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2][\text{CuX}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), synthetisiert. Diese CILs wurden im Hinblick auf ihr Potential, als relativ lipophile, redoxaktive, nichtflüchtige Katalysatoren in einer nachhaltigen DMC-Synthese zu dienen, in ersten Versuchen im homogen geführten, diskontinuierlichen Verfahren untersucht.^[1]

1.4 Supported Ionic Liquid Phase-Katalyse

Die Heterogenisierung homogener Katalysatoren ist ein Forschungsgebiet von anhaltendem Interesse.^[50] Eine in diesem Zusammenhang zu nennende Entwicklung ist die SILP-Katalyse (engl. *supported ionic liquid phase*), die im Bereich der IL-Katalysatorsysteme seit einigen Jahren zunehmend Aufmerksamkeit auf sich zieht. Diese Vorgehensweise lässt sich auf das lange bekannte SLP-Katalysator-Konzept (engl. *supported liquid phase*) zurückführen.^[51] Bei einem SLP-Katalysator handelt

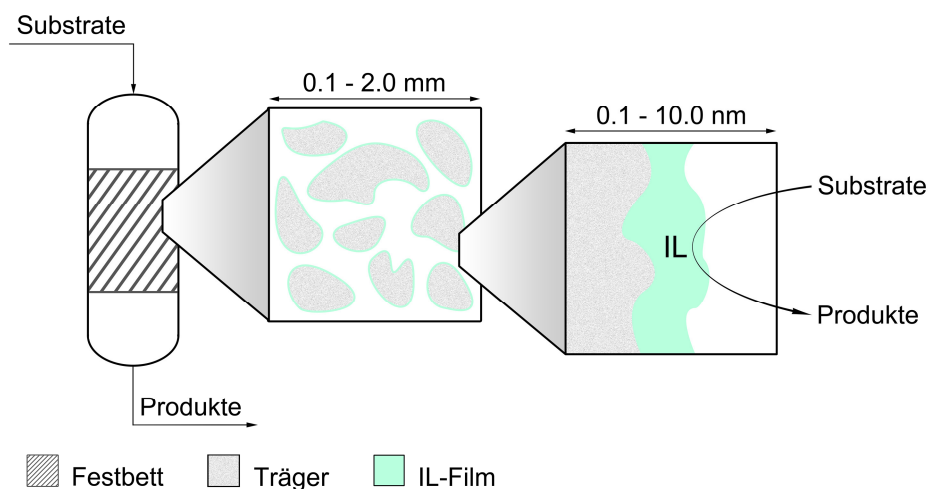
es sich um einen Katalysator, der bei der Reaktionstemperatur flüssig und auf einem inerten, porösen Festkörper dispergiert ist.^[52] Ein bedeutendes Beispiel für ein SLP-Katalysatorsystem ist der für die Oxidation von Chlorwasserstoff eingesetzte DEACON-Katalysator, der aus einer Mischung von Kupfer(II)-chlorid und einem oder mehreren Alkali- und Seltenerdmetallchloriden besteht, welche auf eine Festphase geträgert ist.^[51,52]

Das SILP-Konzept sieht die Heterogenisierung homogener IL-Katalysatorsysteme vor. Dies erfolgt durch Immobilisierung eines dünnen Films der *nicht flüchtigen* IL-Katalysatorphase auf der Oberfläche eines oberflächenreichen, porösen Festphasenträgermaterials. Auf diese Weise werden in Analogie zum SLP-Konzept die intrinsischen Vorteile eines homogenen Katalysators - definierte Katalysatorzusammensetzung, hohe Aktivität und Selektivität - beibehalten, und gleichzeitig die Vorteile eines heterogenen Katalysatorsystems - große reaktive Oberfläche, einfache Katalysatorseparation, hohe Systemstabilität sowie die Möglichkeit der Anwendung einer kontinuierlichen Festbettreakorttechnologie - hinzugewonnen.^[51] Gegenüber einer Zweiphasenkatalyse in einem System aus ionischer Flüssigkeit und organischem Solvens besteht ein weiterer wesentlicher Vorteil darin, dass eine vergleichsweise geringe Menge an Katalysator und ionischer Flüssigkeit benötigt wird.^[53,54]

Die Immobilisierung der IL-Katalysatorsysteme erfolgt über kovalente Bindung, Physisorption oder elektrostatische Wechselwirkungen. Streng genommen sind zwei Begriffe zu unterscheiden: Der Ausdruck SILP sollte verwendet werden, wenn die ionische Flüssigkeit in erster Linie als immobilisierendes Solvens für die katalytischen Komponenten dient. Dagegen ist die Abkürzung SILC (engl. *supported ionic liquid catalyst*) korrekt, wenn die IL selber, Ionen der ionischen Flüssigkeit oder IL-ähnliche Fragmente als Katalysatoren fungieren.^[51]

Es sei darauf hingewiesen, dass der Einsatz der SILP- und SILC-Verfahren im Wesentlichen auf kontinuierliche Gasphasenreaktionen beschränkt ist.^[51,53] Die anfänglichen Anwendungen von SILP-Systemen wurden kürzlich von MEHNERT zusammengefasst.^[54]

Der Aufbau eines SILP-Katalysators für ein Festbettreaktorverfahren ist in Schema 3 zu sehen, welches einer in der Literatur gezeigten schematischen Darstellung nachempfunden ist.^[53]



Schema 3 Schematische Darstellung eines SILP-Katalysators für die Festbettreakorttechnologie, wobei der Katalysator entweder in der IL gelöst ist oder die IL selber den Katalysator darstellt. Letzteres gilt für die hier vorgestellten Kupfer enthaltenden CILs.

Während der *Katalysereaktion* diffundieren gasförmige Reaktanden in die Hohlräume des porösen Katalysatorsystems, lösen sich in der dünnen, flüssigen, auf den Porenwänden dispergierten Katalysatorphase und reagieren dort an katalytisch aktiven Zentren. Die Produkte diffundieren aus dem Katalysatorfilm in die Hohlräume des Trägermaterials und dann aus dem Katalysatorpartikel heraus.^[51]

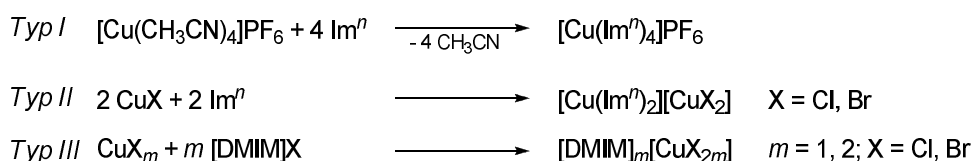
Im Allgemeinen hängt die *Katalysatorleistung* von SLP-Katalysatoren wesentlich von dem Porenfüllgrad α ab, welcher definiert ist als das Verhältnis des Flüssigkeitsvolumens zu dem Porenvolumen des Trägermaterials. So muss einerseits eine ausreichende Flüssigkeitsmenge vorhanden sein, um einen dünnen Film auf dem Trägermaterial zu erzeugen. Andererseits sollte die Flüssigkeitsmenge gering genug sein, um ein Verstopfen der Poren und damit eine Einschränkung der Diffusion der Reaktanden zu vermeiden. Folglich umfasst die dünne Katalysatorschicht häufig 2 nm oder weniger, was einer wenige Moleküle beinhaltenden Diffusionsschicht entspricht. Auf diese Weise wird das Auftreten von Diffusionsproblemen, die häufig bei Reaktionen in Lösung - besonders in relativ viskosen ILs - beobachtet werden, unwahrscheinlich. Darüber hinaus ist die Flüssigkeitsverteilung innerhalb des porösen Trägermaterials von großer Bedeutung. Diese lässt sich allgemein an Hand mehrerer Faktoren bestimmen, wie beispielsweise durch die Porenradienverteilung des Trägers, die Kapillarkräfte, das Benetzungsverhalten der Flüssigkeit und mögliche Wechselwirkungen zwischen (ionischer) Flüssigkeit und Trägermaterial.^[51]

Informationen zur Herstellung eines SILP-Katalysators unter Verwendung von Kieselgel sind dem Experimentellen Teil (Abschnitt 4.4.1) zu entnehmen.

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Synthese

Die Darstellung ionischer Flüssigkeiten vom *Typ I* (**1** und **2**), vom *Typ II* (**4** - **11**) und vom *Typ III* (**15** - **19**) erfolgte gemäß Schema 4. Der jeweils benötigte neutrale *N*-Donorligand 1-Alkylimidazol Im^n ($n = 6, 10 - 12$) wurde ähnlich zu der von MONTANARI *et al.* beschriebenen Synthese dargestellt, und zwar durch Deprotonierung von Imidazol mit Hilfe von Natriumhydrid mit anschließender nukleophiler Substitution an dem jeweiligen 1-Bromalkan.^[55] Die 1-Dodecyl-3-methylimidazoliumhalogenide $[\text{DMIM}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) wurden ebenfalls in Anlehnung an eine Literaturvorschrift synthetisiert.^[56]



Schema 4 Synthese der ionischen Flüssigkeiten vom *Typ I*, vom *Typ II* und vom *Typ III*.

Vorausgesetzt, dass alle Arbeitsschritte unter Inertgasatmosphäre durchgeführt werden, bieten die in Schema 4 gezeigten Synthesen einen der einfachsten Zugangswege zu reinen ionischen Flüssigkeiten.

Die bei Raumtemperatur flüssigen ionischen Flüssigkeiten Tetrakis(1-alkylimidazol)-kupfer(I)-hexafluorophosphat (alkyl = hexyl **1**, dodecyl **2**) vom *Typ I* wurden bei Raumtemperatur durch Einsatz eines Äquivalentes des Kupfer(I)-Salzes $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ und vierer Äquivalente des jeweiligen *N*-Donorliganden dargestellt (Schema 4). Dabei wurde auf die Zugabe eines Lösungsmittels verzichtet. Bei dem Versuch, auf analoge Weise, jedoch unter Verwendung von Acetonitril als Solvens, die Verbindung $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_4]\text{Cl}$ zu synthetisieren, wurde eine gelbe, viskose Substanz erhalten. Das Ergebnis der Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen, die nach einiger Zeit aus dieser Schmelze bei Raumtemperatur erhalten wurden, zeigte, dass es sich um die Neutralverbindung $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2\text{Cl}]$ (**3**) handelte. Offenbar ist das nackte, nicht-solvatisierte Chloridion ein zu guter Donorligand bezüglich des Kations $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2]^+$, sodass es zur Bildung des Neutralkomplexes **3** anstelle eines Ionenpaares kommt.

Die Umsetzung von Kupfer(I)-chlorid beziehungsweise Kupfer(I)-bromid (oder $\text{CuBr} \cdot \text{SMe}_2$) bei Raumtemperatur mit einer äquimolaren Menge an 1-Alkylimidazol führte zu einer ligand-induzierten Dissoziation des jeweiligen polymeren Kupfer(I)-Salzes, wobei Bis(1-dodecylimidazol)-kupfer-dihalogenocuprat ILS (*Typ II*) erhalten werden: $[\text{Cu}(\text{Im}^n)_2][\text{CuX}_2]$ ($n = 6$, X = Cl **4**, Br **5**; $n = 10$, X = Cl **6**, Br **7**; $n = 11$, X = Cl **8**, Br **9**; $n = 12$, X = Cl **10**,^[57] Br **11**) (Schema 4). Die Synthesen wurden jeweils in sehr konzentrierter acetonitrilischer Lösung durchgeführt. Während die 1-Hexylimidazolderivate RTILs darstellen, liegen die übrigen Derivate in Form farbloser Feststoffe vor.

Interessanterweise dissoziiert Kupfer(I)-iodid unter identischen Reaktionsbedingungen nicht in ein Salz. Stattdessen wurden die neutralen hexameren Verbindungen $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})\text{I}]_6$ (**12**) und $[\text{Cu}(\text{Im}^{10})\text{I}]_6$ (**13**) sowie die dimere Verbindung $[\text{Cu}(\text{Im}^{11})\text{I}]_2$ (**14**) aus sehr konzentrierten Lösungen in Acetonitril als farblose Feststoffe isoliert. Für die Umsetzung mit 1-Dodecylimidazol konnte gezeigt werden, dass auch unter Einsatz des Kupfer(I)-Salzes und des *N*-Donorliganden im molaren Verhältnis von 1 : 2 keine ionische Spezies der Zusammensetzung $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2]\text{I}$ oder polynukleare Iodocuprate(I) erhalten werden. ANDERSSON und JAGNER legten dar, dass diverse Bemühungen, durch Verwendung großer Kationen kristalline, mononukleare Diiodocuprat(I)-Anionen $[\text{CuI}_2]^-$ darzustellen, fehlschlagen. Stattdessen wurden polynukleare Iodocuprate(I), die Anionen wie $[\text{Cu}_2\text{I}_4]^{2-}$, $[\text{Cu}_5\text{I}_7]^{2-}$, $[\text{Cu}_3\text{I}_4]^-$ oder $[\text{Cu}_2\text{I}_3]^-$ aufweisen, erhalten.^[25] Erst kürzlich wurde von ZINK *et al.* über die Darstellung mehrerer trinuklearer Kupfer(I)-Triazol-Komplekationen mit dem Diiodocuprat(I) als Gegenanion berichtet, wobei die Konnektivität eines dieser Komplexe mit Hilfe einer Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde.^[58]

Ionische Flüssigkeiten vom *Typ III* enthalten 1-Alkyl-3-methylimidazolium-Kationen mit langen Alkylketten in 1-Position, um ihre Löslichkeit in Wasser, dem Nebenprodukt der DMC-Synthese, herabzusetzen. Die ILS $[\text{DMIM}]_n[\text{CuX}_{2n}]$ ($n = 1$, X = Cl **15**, Br **17**; $n = 2$, X = Cl **18**, Br **19**) vom *Typ III* wurden durch Umsetzung von $[\text{DMIM}]\text{X}$ (X = Cl, Br) mit der erforderlichen Menge des jeweiligen Cu(I)/(II)-Halogenids CuX_n ($n = 1, 2$; X = Cl, Br) erhalten (Schema 4), wobei sehr

geringe Mengen an Acetonitril als Solvens zum Einsatz kamen. Interessanterweise beinhaltet die Elementarzelle von Einkristallen, die aus einer unterkühlten Schmelze von **15** ($T_m = -16.2\text{ °C}$) erhalten wurden, zwei unterschiedliche Cuprat(I)-Spezies: das erwartete $[\text{CuCl}_2]^-$ -Anion und darüber hinaus das $[\text{CuCl}_3]^{2-}$ -Anion. Diese Verbindung (**16**) ($T_m = 26.2\text{ °C}$) wurde zur weiteren Charakterisierung gezielt synthetisiert. Die kupfer(II)-haltigen ILs $[\text{DMIM}]_2[\text{CuX}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ **18**, Br **19**) vom *Typ III* wurden analog zu **15** und **17** dargestellt (Schema 4). Obwohl das Tetrachlorocuprat(II) **18** bereits als antibakterielles Agens in einer Patentveröffentlichung erwähnt worden war,^[15] erfolgte die Beschreibung der Synthese sowie die Charakterisierung dieser Verbindung erstmals durch die Verfasserin der vorliegenden Arbeit.^[59]

Alle hier vorgestellten ionischen Flüssigkeiten sind bei Raumtemperatur unter Inertgasatmosphäre stabil und schmelzen ohne Zersetzung.

2.2 Charakterisierung

2.2.1 ESI-Massenspektrometrie

Für die ionischen Flüssigkeiten **1** und **2** (*Typ I*), für die ILs **4** - **11** (*Typ II*) sowie für die Neutralverbindungen $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2\text{Cl}]$ (**3**) und $[\text{Cu}(\text{Im}^n)\text{I}]_m$ (**12** - **14**) ist das mittels ESI-Massenspektrometrie im positiven Modus detektierte Hauptsignal in nahezu allen Fällen dem Kation $[\text{Cu}(\text{Im}^n)_2]^+$ ($n = 6, 10 - 12$) zuzuordnen. Folglich besitzt diese lineare 14-Valenzelektronenspezies eine hohe Stabilität. Da als Lösungsmittel für die Messung der ESI-Massenspektren jeweils Acetonitril als Solvens gewählt wurde, wird außerdem für alle genannten Verbindungen das Signal für das Kation $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{Im}^n)]^+$ ($n = 6, 10 - 12$) beobachtet.

Die im negativen Modus aufgenommenen ESI-Massenspektren zeigen für die ILs **1** und **2** (*Typ I*) erwartungsgemäß das zu dem PF_6^- -Anion gehörende Signal als dasjenige mit der höchsten Intensität. Für die ionischen Flüssigkeiten vom *Typ II* wird in allen Fällen das dem jeweiligen Dihalogocuprat(I)-Anion $[\text{CuX}_2]^-$ zuzuordnende Signal detektiert. Für nahezu alle Verbindungen dieses Typs wird darüber hinaus das zu dem jeweiligen Trihalogenocuprat(I)-Anion $[\text{Cu}_2\text{X}_3]^-$ gehörende Signal beobachtet. Im Falle von $[\text{Cu}(\text{Im}^{11})_2][\text{CuCl}_2]$ (**8**) wird zudem das Signal für das Tetrahalogenocuprat(I)-Anion $[\text{Cu}_3\text{Cl}_4]^-$ detektiert, wenn auch nur mit 5% relativer Intensität. In den ESI-Massenspektren der Neutralverbindungen **13** und **14** stellt das dem Diiodocuprat(I)-Anion $[\text{CuI}_2]^-$ zuzuordnende Signal mit 100% relativer Intensität das Hauptsignal dar.

Im Falle der ionischen Flüssigkeiten vom *Typ III* zeigen alle im positiven Modus aufgenommenen ESI-Massenspektren das zu dem 1-Dodecyl-3-methylimidazolium-Kation gehörende Signal als dasjenige mit der höchsten Intensität. Hinsichtlich der im negativen Modus aufgenommenen ESI-Massenspektren konnten nur für die Kupfer(I)-ILs **15** und **17** Signale zugeordnet werden. Für Verbindung **15** handelt es sich dabei um die Signale für das $[\text{CuCl}_2]^-$ - und das $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]^-$ -Anion. Im Massenspektrum der Verbindung **17** wurde das zu dem $[\text{CuBr}_2]^-$ -Anion gehörende Signal identifiziert.

2.2.2 NMR-Spektroskopie

Infolge der Komplexbildung sind im Falle der Verbindungen **1** - **14** die Signale der aromatischen Protonen im Vergleich zu den δ_{H} -Werten des jeweiligen unkoordinierten 1-Alkylimidazols geringfügig tieffeldverschoben. In den ^{13}C -NMR-Spektren erscheint die Resonanz des Methylen-Kohlenstoffatoms, das direkt an den Imidazolring gebunden ist, bei tieferem Feld als für das unkoordinierte 1-Alkylimidazol. Ausnahmen bilden dabei die Verbindungen **3** und **12**, für welche dieses Signal nicht detektiert wird. Es ist anzunehmen, dass die positive Ladung des Kupfer(I)-Ions einen Einfluss auf den Imidazolring ausübt. Generell konnten in den Kohlenstoff-NMR-Spektren die aromatischen Signale nicht oder nur zum Teil detektiert werden, was mit der Tatsache übereinstimmt, dass die Resonanzen der zugehörigen Protonen bei Raumtemperatur als sehr breite Signale erscheinen. Mittels VT- ^1H -NMR-Messungen (engl. *variable temperature*) wurden jedoch bei 233 K basisliniengetrennte Signale für die benachbarten Protonen in 4- und 5-Position des Imidazolringes sowie ein scharfes Signal für das Proton in 2-Position beobachtet. Im Falle der ionischen Flüssigkeiten der *Typen I* und *II* scheint das Gegenanion keinen Einfluss auf die chemischen Verschiebungen zu haben, da sich die NMR-Daten der ionischen Kupfer(I)-Komplexe **1**, **2** und **4** - **11** nur marginal unterscheiden. Auch im Vergleich zu den NMR-Spektren der Neutralverbindungen **3** und **12** - **14** werden keine signifikanten Unterschiede gefunden. Hinsichtlich des neutralen Komplexes **3** ist erwähnenswert, dass nur ein Signalsatz beobachtet wird. Das ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrum wurden von der zunächst erhaltenen gelben, viskosen Schmelze von CuCl in 1-Dodecylimidazol (1 : 4) aufgenommen, in welcher vermutlich bereits Verbindung **3** neben zwei Äquivalenten 1-Dodecylimidazol vorlag (vgl. Abschnitt 2.1). Folglich wäre ein doppelter Signalsatz, einer für koordinierten *N*-Donorliganden sowie einer für unkoordinierten, zu erwarten. Dass nur ein Signalsatz beobachtet wird, spricht für einen raschen Signalaustausch auf der NMR-Zeitskala.

Für die 1-Dodecyl-3-methylimidazolium-halogenocuprat(I) ILs **15** - **17** existieren vermutlich auch in Lösung Kation-Anion-Wechselwirkungen, d. h. Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem Anion und dem Proton in 2-Position des Imidazoliumringes. Die entsprechenden δ_{H} - und δ_{C} -Werte unterscheiden sich signifikant von denjenigen der Edukte $[\text{DMIM}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$). Entsprechend der zunehmenden Entschirmung der C2- und C2-H-Signale ergibt sich folgende Reihenfolge für die Stärke der Wasserstoffbrückenbindungen: $[\text{CuBr}_2]^- \approx [\text{CuCl}_2]^- < [\text{CuCl}_2]^- / [\text{CuCl}_3]^{2-} \approx \text{Br}^- < \text{Cl}^-$. Im Falle der paramagnetischen Tetrahalogenocuprat(II)-basierten Verbindungen **18** und **19** zeigen die ^1H -NMR-Spektren erwartungsgemäß verbreiterte Signale. Die C2-Signale beider Verbindungen sind verglichen mit den entsprechenden Signalen der jeweiligen Ausgangsverbindung um mehrere ppm hochfeldverschoben. Dabei beträgt der $\Delta\delta_{\text{C}}$ -Wert 7.7 ppm für das Tetrachlorocuprat **18** und 4.3 ppm für das Tetrabromocuprat **19**.

2.2.3 Röntgenstrukturanalyse

Die Festkörperstrukturen von $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2\text{Cl}]$ (**3**), $[\text{Cu}(\text{Im}^{10})_2][\text{CuX}_2]$ (Cl **6**, Br **7**), $[\text{Cu}(\text{Im}^{10})\text{I}]_6$ (**13**), $[\text{Cu}(\text{Im}^{11})\text{I}]_2$ (**14**), $[\text{DMIM}][\text{CuCl}_2] \cdot [\text{DMIM}]_2[\text{CuCl}_3]$ (**16**) und $[\text{DMIM}]_4[\text{Cu}_4\text{Br}_8]$ (**17**) wurden mit Hilfe von Einkristallstrukturanalysen aufgeklärt. Alle bis auf zwei der Kupfer(I) enthaltenden

Verbindungen kristallisieren in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$. Die Verbindungen **3** und **14** kristallisieren in derselben Raumgruppe, aber mit $Z = 4$ beziehungsweise $Z = 1$.

Einkristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2\text{Cl}]$ (**3**)

Bei dem Versuch, die zu $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_4]\text{PF}_6$ (**2**) analoge Verbindung $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_4]\text{Cl}$ zu synthetisieren, wurde eine gelbe, viskose Substanz erhalten. Aus dieser Schmelze wurden nach einiger Zeit bei Raumtemperatur Einkristalle erhalten. Die Röntgenstrukturanalyse hatte zum Ergebnis, dass es sich um die Neutralverbindung $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2\text{Cl}]$ (**3**) handelte. Die Kristallstruktur von **3** ist in Abbildung 1 dargestellt. Es sind nur die für die Diskussion relevanten Atome gekennzeichnet.

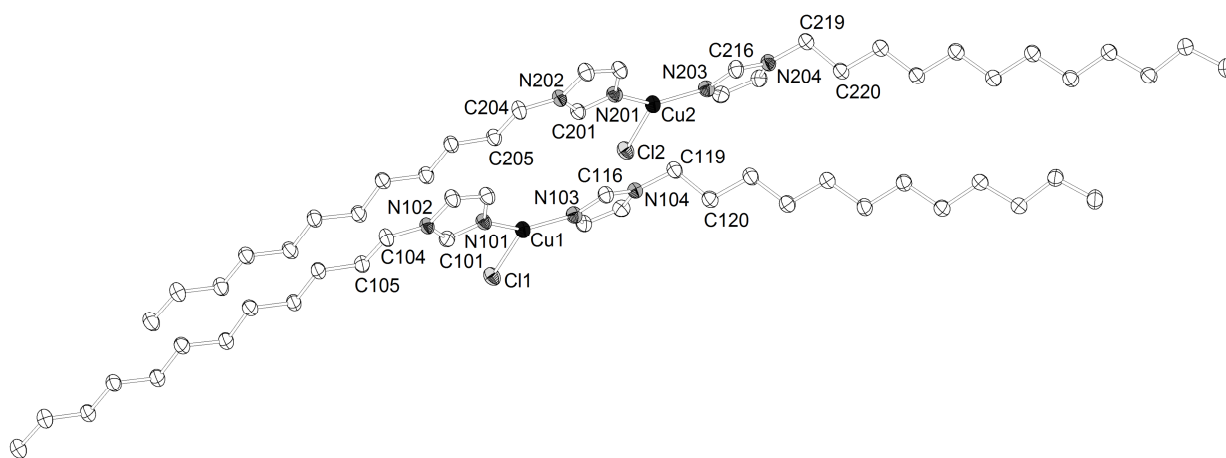


Abbildung 1 Asymmetrische Einheit im Kristall der Neutralverbindung $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2\text{Cl}]$ (**3**).

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Komplex **3** und der Vergleichsverbindung $[\text{Cu}_2(\mu\text{-bimb})_2\text{Cl}_2]_\infty$ ^[60] sind in Tabelle 1 zu finden.

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungslängen d (in Å) und -winkel \angle (in °) von **3** und der Vergleichsverbindung $[\text{Cu}_2(\mu\text{-bimb})_2\text{Cl}_2]_\infty$ (bimb = 1,4-Bis(imidazolyl)-butan).^[60]

$[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2\text{Cl}]$ (3) ^a		$[\text{Cu}_2(\mu\text{-bimb})_2\text{Cl}_2]_\infty$ ^b	
Cu1-N101	1.9138(18)	Cu1-N1	1.895(4)
Cu1-N103	1.9220(19)	Cu1-N8	1.893(3)
Cu2-N201	1.9246(18)	Cu2-N4	1.899(4)
Cu2-N203	1.9304(19)	Cu2-N5_b	1.913(4)
Cu1-Cl1	2.3910(7)	Cu1-Cl1	2.5366(16)
Cu2-Cl2	2.3335(7)	Cu2-Cl2	2.4961(16)
N101-Cu1-N103	148.41(8)	N1-Cu1-N8	157.85(19)
N101-Cu1-Cl1	106.43(6)	N1-Cu1-Cl1	101.51(15)
N103-Cu1-Cl1	104.98(6)	N8-Cu1-Cl1	100.41(13)
N201-Cu2-N203	142.00(8)	N4-Cu2-N5_b	155.4(2)
N201-Cu2-Cl2	110.80(6)	N4-Cu2-Cl2	105.73(12)
N203-Cu2-Cl2	107.19(6)	N5_b-Cu2-Cl2	98.89(16)

^a Bei 100(2) K gemessen. ^b Bei ca. 293 K gemessen.

Die asymmetrische Einheit von **3** enthält zwei chemisch äquivalente, kristallographisch jedoch unterschiedliche Kupferatome, welche jeweils von den Stickstoffatomen zweier 1-Dodecylimidazoliganden und einem Chlorliganden koordiniert sind.ⁱⁱ Die Verzerrung der in **3** vorliegenden trigonal-planaren Koordinationsgeometrie ist für Cu1 ausgeprägter als für Cu2 (vgl. Tabelle 1). Im Vergleich zu **3** wurden in der literaturbekannten Verbindung $[\text{Cu}_2(\mu\text{-bimb})_2\text{Cl}_2]_\infty$ (bimb = 1,4-Bis(imidazolyl)-butan) für die beiden kristallographisch verschiedenen Kupferatome deutlich stärkere Abweichungen von dem für eine trigonal-planare Koordinationsumgebung idealen Bindungswinkel (120°) gefunden.^[60] Während die Cu-N-Abstände von **3** und $[\text{Cu}_2(\mu\text{-bimb})_2\text{Cl}_2]_\infty$ ^[60] ähnlich sind, weichen die $d(\text{Cu-Cl})$ -Werte der beiden Verbindungen stark voneinander ab.

In der Kristallstruktur von **3** sind die Ebenen der Imidazolringe an Cu1 um 15.8° und an Cu2 um 14.6° gegeneinander verdreht. Im Vergleich dazu beträgt der entsprechende Wert im linear koordinierten Komplexkation der Festkörperstruktur von $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2][\text{CuBr}_2]$ (**11**) 24.1° . Die Diederwinkel, welche anzeigen, wie stark die Alkylketten von der Imidazolringebene abweichen, betragen in der zuletzt genannten Verbindung 64.1° und 49.4° . Im Gegensatz dazu besitzt jede der beiden kristallographisch unabhängigen $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2\text{Cl}]$ -Einheiten von **3** einen N-Donorliganden, dessen Alkylkette beinahe in der Imidazolringebene liegt: $\angle(\text{C105-C104-N102-C101}) = 9.2(3)^\circ$ und $\angle(\text{C205-C204-N202-C201}) = 7.1(3)^\circ$. Der Dodecylrest des jeweils anderen N-Donorliganden zeigt mit $\angle(\text{C120-C119-N104-C116}) = 77.3(3)^\circ$ beziehungsweise $\angle(\text{C220-C219-N204-C216}) = 79.8(3)^\circ$ eine deutlich stärkere Abweichung von der Imidazolringebene als die Liganden in **11**. Die Kristallpackung von **3** (Abbildung 2) wird wie für $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2][\text{CuBr}_2]$ (**11**) durch die VAN DER WAALS-Wechselwirkungen zwischen den Alkylresten bestimmt, sodass die Alkylketten der N-Donorliganden antiparall zueinander angeordnet sind.

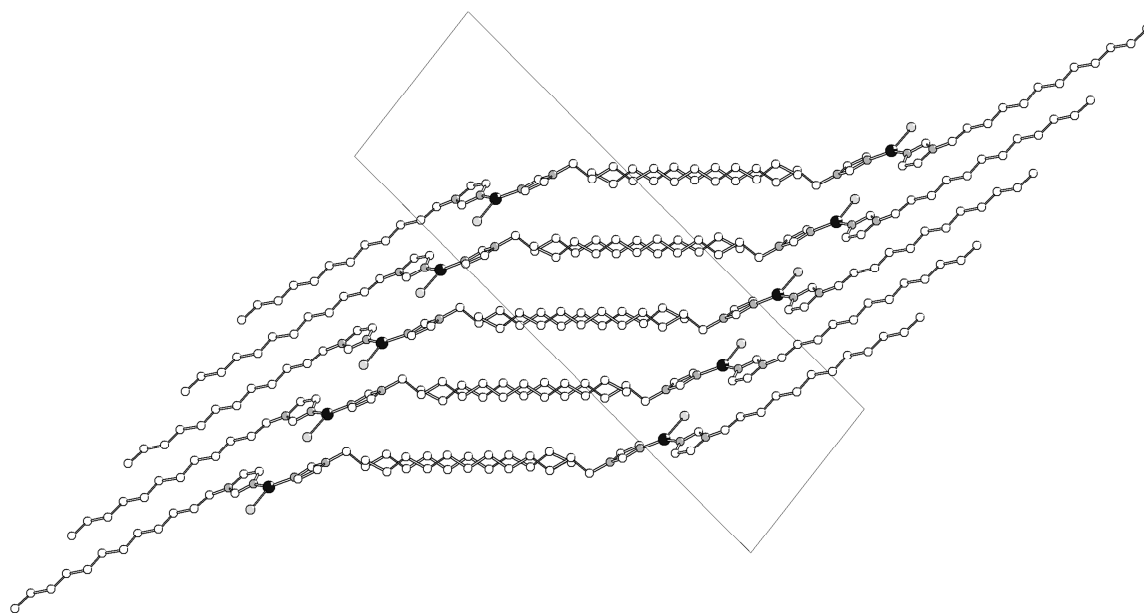


Abbildung 2 Kristallpackung von $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2\text{Cl}]$ (**3**), Blick entlang der *a*-Achse.

ⁱⁱ Eine Struktursuche hinsichtlich des Strukturmotives CuL_3 ($L^1 = L^2 = \text{N}$, $L^3 = \text{Cl}$, Koordinationszahl von Kupfer = 3, Koordinationszahl von Chlor = 1) ergab 24 Treffer für Kupfer(I).

Die Kristallpackung von **3** weist eine metallo-laminare Struktur auf. Der Kupfernetzebenenabstand beträgt 17.5 Å und ist damit deutlich kürzer als diejenigen in den Festkörperstrukturen von $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2][\text{CuX}_2]$ (Cl **10**, Br **11**), welche zu 20.9 Å beziehungsweise 20.7 Å bestimmt wurden.

Einkristallstrukturen von $[\text{Cu}(\text{Im}^{10})_2][\text{CuCl}_2]$ (**6**) und $[\text{Cu}(\text{Im}^{10})_2][\text{CuBr}_2]$ (**7**)

Die Molekülstrukturen der isostrukturellen ionischen Flüssigkeiten $[\text{Cu}(\text{Im}^{10})_2][\text{CuCl}_2]$ (**6**) und $[\text{Cu}(\text{Im}^{10})_2][\text{CuBr}_2]$ (**7**), die dem *Typ II* zugehören, sind in Abbildung 3 gezeigt.

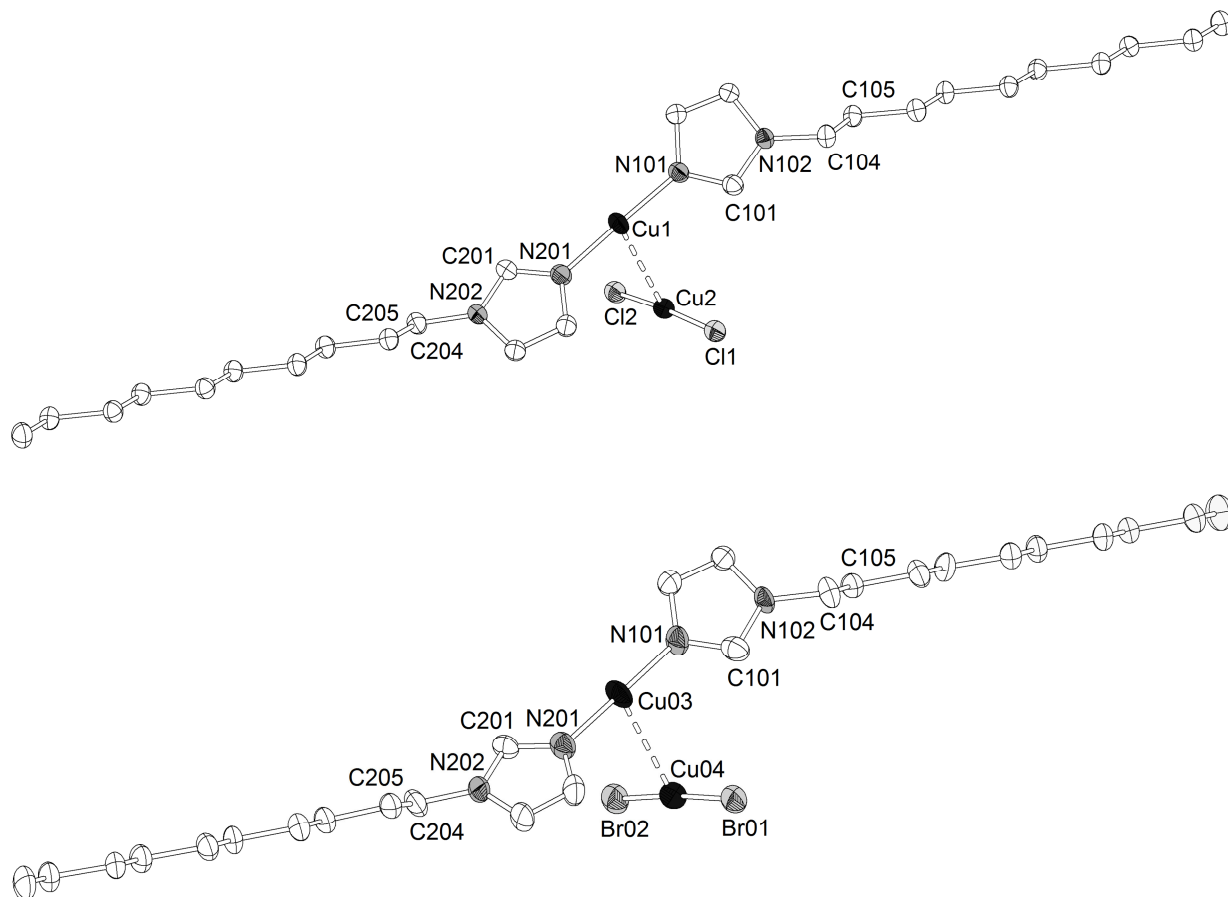


Abbildung 3 Molekülstrukturen der ILs $[\text{Cu}(\text{Im}^{10})_2][\text{CuCl}_2]$ (**6**) (oben) und $[\text{Cu}(\text{Im}^{10})_2][\text{CuBr}_2]$ (**7**) (unten).

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von $[\text{Cu}(\text{Im}^{10})_2][\text{CuCl}_2]$ (**6**), $[\text{Cu}(\text{Im}^{10})_2][\text{CuBr}_2]$ (**7**) und von der Vergleichsverbindung $[\text{CuL}^1][\text{CuCl}_2]^{[61]}$ ($\text{L}^1 = \text{Octamethyl-5,5'-di(2-pyridyl)ferrocen}$) sind in Tabelle 2 gelistet. Erwartungsgemäß weisen die Bindungslängen und -winkel der Festkörperstrukturen von **6** und **7** nur geringfügige Unterschiede auf.

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungslängen d (in Å) und -winkel \angle (in °) von **6**, **7** und $[\text{CuL}^1][\text{CuCl}_2]$ ^[61] (L^1 = Octamethyl-5,5'-di(2-pyridyl)ferrocen).

$[\text{Cu}(\text{Im}^{10})_2][\text{CuCl}_2]$ (6) ^a		$[\text{Cu}(\text{Im}^{10})_2][\text{CuBr}_2]$ (7) ^b		$[\text{CuL}^1][\text{CuCl}_2]$ ^c	
Cu1-N101	1.8781(17)	Cu03-N101	1.886(5)	Cu1-N1	1.955(16)
Cu1-N201	1.8785(17)	Cu03-N201	1.884(5)	Cu1-N2	1.896(17)
Cu2-Cl1	2.1161(6)	Cu04-Br01	2.2415(13)	Cu2-Cl1	2.124(6)
Cu2-Cl2	2.1172(6)	Cu04-Br02	2.2331(13)	Cu2-Cl2	2.065(7)
N(101)-Cu(1)-N(201)	173.90(8)	N101-Cu03-N201	174.2(2)	N1-Cu1-N2	171.4(7)
Cl(1)-Cu(2)-Cl(2)	175.27(3)	Br01-Cu04-Br02	175.72(5)	Cl1-Cu2-Cl2	177.0(3)
C101-N102-C104-C105	65.1(2)	C101-N102-C104-C105	66.1(7)	-	-
C201-N202-C204-C205	50.4(2)	C201-N202-C204-C205	50.5(7)	-	-
N101-Cu1-Cu2-Cl1 ^d	78.40(6)	N101-Cu03-Cu04-Br01	79.75(19)	N1-Cu1-Cu2-Cl1 ^d	85.48(50)
N201-Cu1-Cu2-Cl1 ^d	95.70(6)	N201-Cu03-Cu04-Br01	94.99(18)	N2-Cu1-Cu2-Cl1 ^d	92.99(55)
N101-Cu1-Cu2-Cl2 ^d	77.65(6)	N101-Cu03-Cu04-Br02	78.83(19)	N1-Cu1-Cu2-Cl2 ^d	92.11(51)
N201-Cu1-Cu2-Cl2 ^d	83.55(6)	N201-Cu03-Cu04-Br02	84.09(18)	N2-Cu1-Cu2-Cl2 ^d	89.43(55)

^a Bei 100(2) K gemessen. ^b Bei 293(2) K gemessen. ^c Bei ca. 173 K gemessen. ^d Werte wurden mittels des Programmes DIAMOND 3.2g bestimmt und analog zu den anderen gerundet.

Die Kupfer(I)-Komplexe **6** und **7** beinhalten jeweils zwei Kupfer(I)-Ionen, welche beide eine nahezu lineare Koordinationsgeometrie besitzen. Während nur wenige Beispiele strukturell charakterisierter Verbindungen existieren, in welchen Kupfer(I)-Ionen zwei *N*-Donorliganden in der Koordinationssphäre tragen,^[61a] sind Anionen wie $[\text{CuCl}_2]^-$ sehr gut bekannt.^[62] Die räumliche Anordnung der kationischen und anionischen Spezies von **6** und **7** gestaltet sich folgendermaßen: Die Koordinationsachsen N-Cu-N und X-Cu-X (X = Cl **6**, Br **7**) sind gegeneinander verdreht, wobei die Torsionswinkel für **6** und **7** wie im Falle der analogen 1-Dodecylderivate **10** und **11** größtenteils deutlich von 90° abweichen. Im Gegensatz dazu zeigen die entsprechenden Koordinationsachsen der Verbindung $[\text{CuL}^1][\text{CuCl}_2]$ (L^1 = Octamethyl-5,5'-di(2-pyridyl)ferrocen) nahezu Orthogonalität.^[61]

In den Komplexkationen von **6** und **7** sind die Imidazolringebenen um einen Winkel von 22.0° beziehungsweise von 22.8° gegeneinander verkippt. Diese Werte liegen in demselben Bereich wie die für **10** (20.8°) und **11** (24.1°) bestimmten. Die Alkylketten der *N*-Donorliganden zeigen mit Diederwinkeln $\angle(\text{C}2-\text{N}1-\text{C}6-\text{C}7)$ (gemäß der allgemein üblichen Atomnummerierung für Imidazole) von ca. 50° und ca. 65° (vgl. Tabelle 2) Abweichungen von der Imidazolringebene, welche mit denjenigen von **10** und **11** vergleichbar sind. Für die letztgenannten Verbindungen betragen die relevanten Diederwinkel 68.0° und 52.0° (**10**) beziehungsweise 63.7° und 49.1° (**11**). Im Vergleich dazu befinden sich in den Kristallstrukturen von $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_4]\text{PF}_6$ (**2**) und $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2\text{Cl}]$ (**3**) die Alkylreste dreier beziehungsweise eines *N*-Donorliganden sehr viel weiter außerhalb der Imidazolringebenen, was an Hand der entsprechenden Diederwinkel, die etwa 80° betragen, deutlich wird. Allgemein ist festzustellen, dass das Kristallgitter von Verbindungen des Typs $[\text{Cu}(\text{Im}^n)_4]\text{PF}_6$ mit tetraedrischen Komplexkationen wesentlich komplexer ist als im Falle von Kupfer(I)-Verbindungen des Typs $[\text{Cu}(\text{Im}^n)_2][\text{CuX}_2]$ mit linearen Molekülkationen.

Erwähnenswert ist, dass die Kupfer-Kupfer-Abstände in den Kristallstrukturen von **6** und **7** (2.7685(4) Å und 2.7950(13) Å) verglichen mit demjenigen in metallischem Kupfer ($d(\text{Cu-Cu}) = 2.556$ Å, KZ = 12^[63]) relativ kurz sind. Diese Werte sind nicht nur vergleichbar mit denjenigen von **10** ($d(\text{Cu}\dots\text{Cu}) = 2.7983(11)$ Å) und **11** ($d(\text{Cu}\dots\text{Cu}) = 2.7837(18)$ Å), sondern auch mit dem für $[\text{CuL}^1][\text{CuCl}_2]^{[61]}$ ($d(\text{Cu1}\dots\text{Cu2}) = 2.810(2)$ Å) berichteten. Der recht kurze Kupfer-Kupfer-Abstand und die perpendikuläre Orientierung der N-Cu-N- und X-Cu-X-Achsen (X = Cl, Br) in Verbindungen des Typs $[\text{Cu}(\text{Im}^n)_2][\text{CuX}_2]$ sind auf die elektrostatische Anziehung zwischen Kation und Anion sowie sterische Abstoßung zurückzuführen.

Im Folgenden wird die Kristallpackung von **7** exemplarisch für Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{Cu}(\text{Im}^n)_2][\text{CuX}_2]$ gezeigt (Abbildung 4).

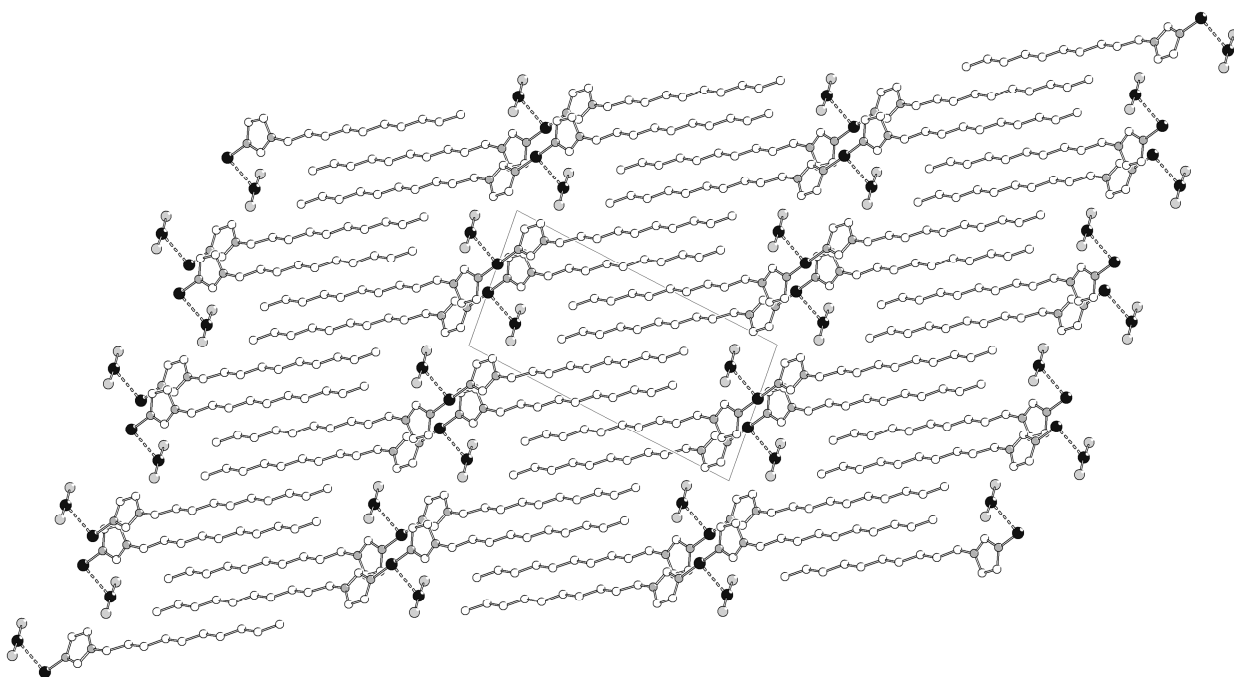


Abbildung 4 Kristallpackung von $[\text{Cu}(\text{Im}^{10})_2][\text{CuBr}_2]$ (**7**), Blick entlang der *a*-Achse.

Ebenso wie im Falle der analogen ionischen Flüssigkeit **11** vom *Typ II* weist das Kristallgitter von **7** eine metallo-laminare Struktur auf, in welcher die Alkylketten auf Grund der VAN DER WAALS-Wechselwirkungen anti-parallel zueinander angeordnet sind.

In den organisch-anorganischen Hybridmaterialien **6** und **7** betragen die Abstände der Kupfernetzebenen 18.5 Å (**6**) und 18.6 Å (**7**). Es ist offensichtlich, dass die Kupferatome der Cuprat(I)-Anionen jeweils denselben Abstand zeigen.

Einkristallstrukturen von $[\text{Cu}(\text{Im}^{10})\text{I}]_6$ (**13**) und $[\text{Cu}(\text{Im}^{11})\text{I}]_2$ (**14**)

Die Neutralverbindungen $[\text{Cu}(\text{Im}^{10})\text{I}]_6$ (**13**) (Abbildung 5) und $[\text{Cu}(\text{Im}^{11})\text{I}]_2$ (**14**) (Abbildung 6) beinhalten Kupfer(I)-iodid und das jeweilige 1-Alkylimidazol im Verhältnis 1 : 1. Darüber hinaus ist der im Festkörper als Hexamer vorliegende Verbindung **13** und der als Dimer kristallisierenden

Verbindung **14** gemein, dass sich in der Mitte der Cu1...Cu1'-Achse kristallographisch bedingt ein Inversionszentrum befindet.

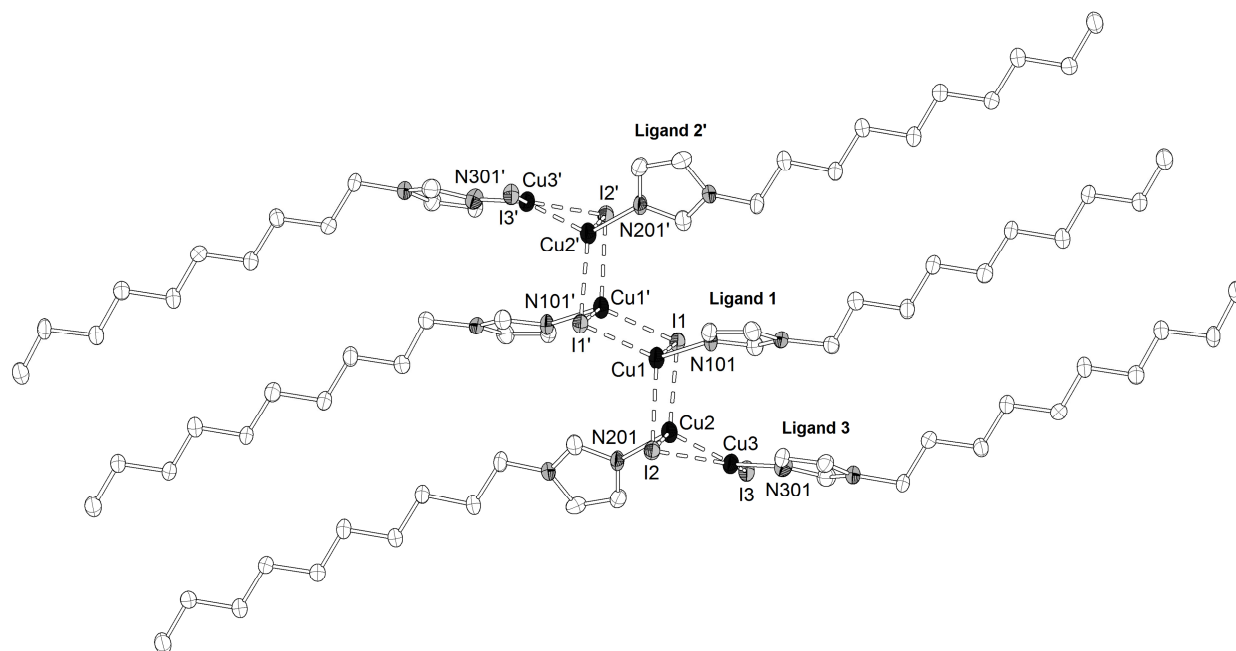


Abbildung 5 Strukturmotiv der Neutralverbindung $[\text{Cu}(\text{Im}^{10})\text{I}]_6$ (**13**).

Während in der hexameren Verbindung **13** die Kupferatome Cu1 und Cu2 die Koordinationszahl vier annehmen, weist Cu3 nur die Koordinationszahl drei auf. Folglich ist die aus Cu_2I_2 -Ringen bestehende gewellte Leiterstruktur begrenzt.

Bisher wurden erst zwei Beispiele inversionssymmetrischer, hexamerer Oligomere des Typs $[\text{Cu}(\text{L})\text{I}]_6$ publiziert (L = N-Donorligand). Die erste Festkörperstruktur dieser Zusammensetzung veröffentlichten CARIATI *et al.* im Jahre 2005,^[64] und zwar mit L = 4-(Dimethylamino)pyridin (DMAP). Die Autoren stellten fest, dass die Bildung beispielsweise des Hexamers $[\text{Cu}(\text{DMAP})\text{I}]_6$ die Folge der Zerstörung des Treppen-Strukturmotives $[\text{Cu}(\text{L})\text{I}]_n$ sei. Sogar im Falle einfacher Liganden wie Pyridin könne der *para*-Substituent das Strukturmotiv durch sterische (*tert*-Butyl-Gruppe), elektronische/sterische (Dimethylamino-Gruppe) oder verbrückend-donierende (Cyano-Gruppe) Eigenschaften dergestalt beeinflussen, dass es zur Zerstörung des Treppen-Strukturmotives $[\text{Cu}(\text{L})\text{I}]_n$ komme.^[64] Das zweite Beispiel, $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})\text{I}]_6$ (**12**), wurde im Jahre 2007 beschrieben.^[1]

Die wesentlichen Charakteristika der gewellten $[\text{Cu}]_6$ -Leiter von **13** stimmen gut mit denjenigen der beiden bekannten Hexamere überein (Tabelle 3). Sowohl die hexameren Oligomere **12** und **13** als auch dasjenige von CARIATI *et al.* besitzen eher kovalenten Charakter, da die arithmetischen Mittelwerte von $d(\text{Cu}-\text{I})$ für alle drei Beispiele im Bereich des Kupfer-Iod-Abstandes von $[\text{CuI}]_n$ (2.63 \AA ^[65]) liegen, das in der kubischen Zinkblendstruktur kristallisiert.

Tabelle 3 Ausgewählte Atomabstände beziehungsweise Bindungslängen d (in Å) von **12**,^[1] **13**, [Cu(L)I]₆,^[64] (L = 4-(Dimethylamino)pyridin) und [CuI]_n.^[65]

	[Cu(Im ¹⁰)I] ₆ (13) ^a	[Cu(Im ¹²)I] ₆ (12) ^b	[Cu(L)I] ₆ ^c	[CuI] _n ^e
⟨Cu-N⟩	2.00	1.99	2.01	-
⟨Cu-I⟩, KZ = 3	2.56	2.56	2.54	-
⟨Cu-I⟩, KZ = 4	2.68	2.69	2.71	2.63
⟨Cu...Cu⟩	2.75	2.78	2.89	4.28
⟨I...I⟩ ^f	4.51	4.49	4.46	4.28

^a Bei 293(2) K gemessen. ^b Bei 193(2) K gemessen. ^c Bei ca. 297 K gemessen. ^d Mit ⟨ ⟩ sind arithmetische Mittelwerte kenntlich gemacht. ^e Vermutlich bei Raumtemperatur gemessen; bei den angegebenen Abständen handelt es sich nicht um arithmetische Mittelwerte, da innerhalb der Zinkblendestruktur die jeweiligen Atomabstände identisch sind. ^f Werte wurden mittels des Programmes DIAMOND 3.2g bestimmt und analog zu den anderen gerundet.

In Analogie zu den beiden bekannten hexameren [Cu(L)I]₆-Verbindungen ist in **13** eine ideale Stapelung der N-Donorliganden für die Liganden 1 und 3 vorhanden, nicht aber für die Liganden 1 und 2'. Dies lässt sich an Hand der Winkel zwischen den jeweiligen Ringebenen verdeutlichen: Für die 1-Alkylimidazolderivate betragen die Winkel zwischen den Ringebenen der Liganden 1 und 3 7.2° (**12**) und 7.6° (**13**), wohingegen die Imidazolringebenen der Liganden 1 und 2' um 42.1° (**12**) und 43.5° (**13**) gegeneinander verkippt sind. Für die entsprechenden Winkel zwischen den Pyridinringebenen in dem Beispiel von CARIATI *et al.* wurden Werte von 6.3° und 68.0° bestimmt.^[64]

Die Kristallpackung von Verbindung **13** weist erwartungsgemäß eine anti-colineare Anordnung der Alkylketten auf. Der Kupfernetzebenenabstand beträgt 18.6 Å.

Hinsichtlich des Strukturmotives [Cu(L)I]₂ (L = N-Donorligand) ergab eine Suche in der *Cambridge Structural Database* zwölf Treffer. Auffällig ist, dass das N-Donoratom stets eine sterisch anspruchsvolle Umgebung besitzt, wobei es häufig Teil eines mehrzyklischen Systems ist. Liegen jedoch z. B. Piperidin- oder Pyridinliganden vor, so tragen diese Methylgruppen in *ortho*-Position. Eine Erklärung dafür, dass das Kupfer(I)-iodid-Addukt mit dem 1-Undecylimidazolliganden ein dimeres anstelle eines hexameren Strukturmotives - wie für das 1-Decyl- und das 1-Dodecylderivat - zeigt (Abbildung 6), kann nicht gegeben werden.

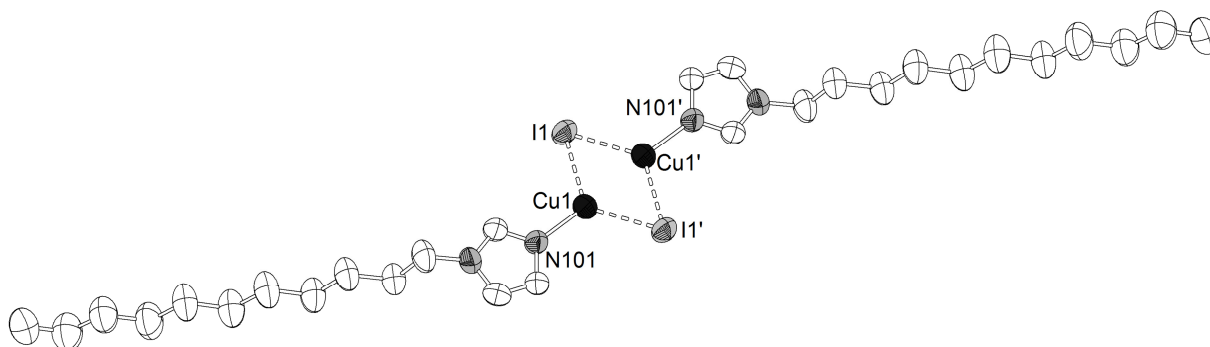


Abbildung 6 Molekülstruktur der Neutralverbindung [Cu(Im¹¹)I]₂ (**14**).

In der Neutralverbindung [Cu(Im¹¹)I]₂ (**14**) ist das Kupferatom mit Bindungswinkeln zwischen 115.58(10)° und 122.31(2)° geringfügig verzerrt trigonal-planar koordiniert. Das Kupferatom Cu1

trägt ein Iodatome und einen *N*-Donorliganden in seiner Koordinationssphäre. Bedingt durch die Inversionssymmetrie wird diese monomere Einheit zu einem Dimer ergänzt, in welchem die Iodatome eine verbrückende Funktion einnehmen. Die Cu-N-Bindungslänge (1.942(4) Å), die Cu-I-Bindungslänge (2.5480(7) Å und 2.5674(6) Å) und der I...I'-Abstand (4.4806(6) Å) liegen in den für die oben genannten [Cu(L)I]₆-Hexamere bestimmten Bereichen (Tabelle 3). Dagegen ist der Cu...Cu-Abstand von **14** mit 2.4680(11) Å nicht nur deutlich kleiner als in den oben diskutierten hexameren Neutralverbindungen, sondern auch geringer als derjenige in metallischem Kupfer (2.556 Å, KZ = 12^[63]). Literaturbekannte [Cu(L)I]₂-Dimere weisen Cu...Cu-Abstände zwischen 2.507 Å und 2.658 Å auf.ⁱⁱⁱ Unter den in diesem Kapitel genannten *d*(Cu...Cu)-Werten stellt derjenige von **14** das Minimum dar.

Der Kupfernetzebenenabstand innerhalb der metallo-laminaren Kristallpackung umfasst 13.7 Å.

Einkristallstrukturen von [DMIM]₃[CuCl₂][CuCl₃] (**16**) und [DMIM]₄[Cu₄Br₈] (**17**)

Nach einigen Versuchen, die Verbindung [DMIM][CuCl₂] (**15**) aus Lösung zu kristallisieren, wurden schließlich nach mehreren Monaten Einkristalle direkt aus der unterkühlten Schmelze erhalten. Die Röntgenstrukturanalyse hatte interessanterweise zum Ergebnis, dass die asymmetrische Einheit zusätzlich zu dem erwarteten Dichlorocuprat(I)-Anion das Trichlorocuprat(I)-Anion beinhaltet. Einen Ausschnitt aus der Kristallpackung des gemischten Chlorocuprats(I) [DMIM]₃[CuCl₂][CuCl₃] (**16**) zeigt Abbildung 7.

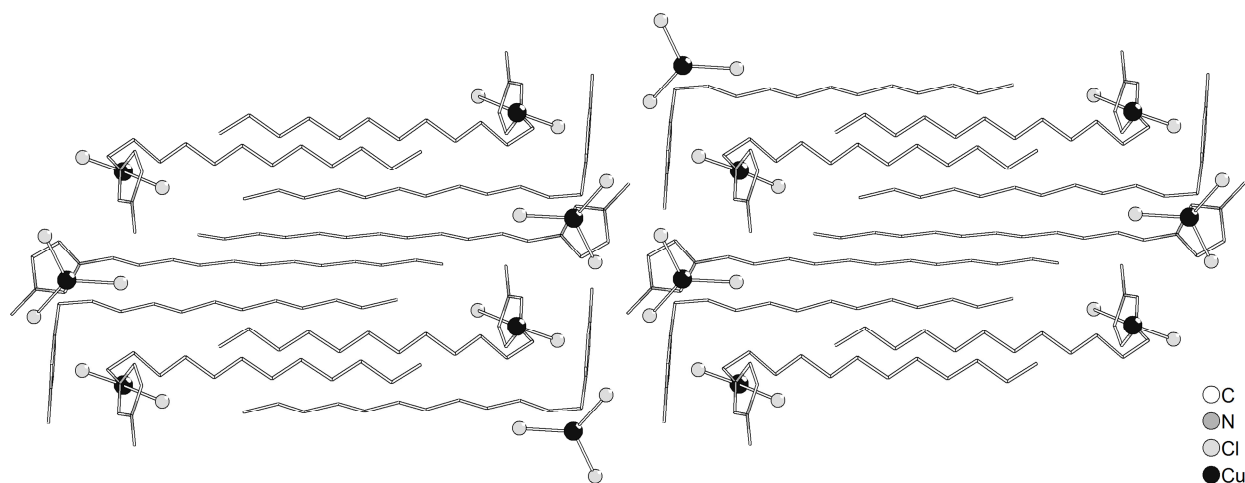


Abbildung 7 Packungsdiagramm von [DMIM]₃[CuCl₂][CuCl₃] (**16**), Blick entlang der *b*-Achse.

Bisher ist Verbindung **16** das einzige Beispiel einer Festkörperstruktur, die ein monomeres [CuCl₂]⁻-Anion und ein trigonal planares [CuCl₃]⁻-Anion enthält. KÖHN *et al.* berichteten über eine Verbindung, die ein dimeres [(CuCl₂)₂]²⁻-Anion sowie ein trigonal planares [CuCl₃]⁻-Anion in der Kristallstruktur aufweist.^[66] Das Trichlorocuprat(I)-Anion wurde auch in anderen Festkörperstrukturen beobachtet, wobei jedoch nur in zwei Fällen Kupfer(I)-Vorläufer eingesetzt wurden.^[67a,b] In

ⁱⁱⁱ Die Werte wurden mit Hilfe der *Cambridge Structural Database* ermittelt.

allen anderen recherchierten Beispielen wurden ausgehend von Kupfer(II)-Salzen gemischtvalente Kupfer(II)/Kupfer(I)-Verbindungen erhalten.^[66,67c-f]

Ein Blick auf das Kristallgitter von **16** verdeutlicht, dass die VAN DER WAALS-Kräfte erneut dominierend sind. Infolgedessen nehmen die Alkylketten eine anti-colineare Anordnung ein, was nur durch das Abknicken der Dodecylreste erreicht wird, wie es auch in dem Kristallgitter von $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_4]\text{PF}_6$ (**2**) der Fall ist. In der Kristallstruktur von **16** betragen die hier relevanten Diederwinkel $\angle(\text{C}2\text{-N}1\text{-C}6\text{-C}7)$ (gemäß der allgemein üblichen Atomnummerierung für Imidazoliumkationen) zwischen den Alkylketten und der zugehörigen Imidazolringebene 82.7° , 57.7° und 64.6° , sodass ein signifikantes Abknicken für alle drei kristallographisch unabhängigen Imidazoliumkationen vorliegt. In der Kristallstruktur von **16** existieren keine $\text{Cu}\dots\text{Cu}$ -Kontakte. Der Kupfernetzebenenabstand nimmt mit 25.6 \AA unter allen hier präsentierten Beispielen den größten Wert an.

Die ionische Flüssigkeit **17** kristallisierte ebenfalls in unerwarteter Art und Weise, und zwar in Form des Tetramers $[\text{DMIM}]_4[\text{Cu}_4\text{Br}_8]$. Einer Recherche in der *Cambridge Structural Database* zufolge stellt diese Verbindung erst das zweite Beispiel eines Bromocuprates(I) mit einer tetrameren Struktur im Festkörper dar. Die erste Kristallstruktur dieses Typs, $[\text{HDP}]_4[\text{Cu}_4\text{Br}_8]$ (HDP = 1-Hexadecylpyridinium), wurde von LANG *et al.* publiziert.^[68] Ein weiteres Anion des Typs $[\text{Cu}_4\text{X}_8]^{4-}$, das zwei vierfach koordinierte und zwei dreifach koordinierte Kupferatome aufweist, aber Iodid anstelle von Bromid, wurde von HARTL beschrieben,^[69] gefolgt von einem analogen Beispiel von LI *et al.*^[70]

Im Gegensatz zu der von LANG *et al.*^[68] diskutierten Verbindung besitzt die Kristallstruktur von **17** zwei unabhängige tetramere Spezies $[\text{Cu}_4\text{Br}_8]^{4-}$ in der Elementarzelle. Zur Unterscheidung der beiden chemisch äquivalenten, aber kristallographisch unterschiedlichen Anionen sind sie in Abbildung 8 mit **A** und **B** gekennzeichnet.

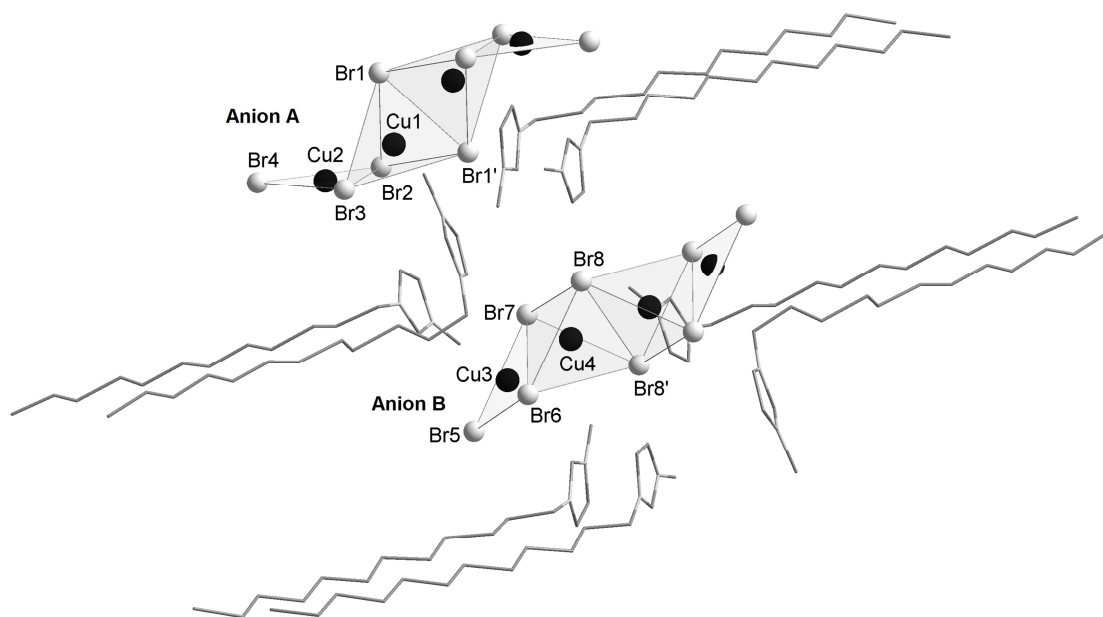


Abbildung 8 Molekülpackung in der Kristallstruktur der ionischen Flüssigkeit $[\text{DMIM}][\text{CuBr}_2]$ (**17**).

Die beiden unabhängigen tetranuklearen, zentrosymmetrischen Anionen **A** und **B** beinhalten zwei geringfügig verzerrte, kantenverknüpfte $[\text{CuBr}_4]$ -Tetraeder, wobei die Tetraederwinkel für Cu1 zwischen $103.59(10)^\circ$ und $119.03(11)^\circ$ variieren und für Cu4 zwischen $105.27(11)^\circ$ und $112.61(11)^\circ$ liegen. In der von LANG *et al.*^[68] publizierten Verbindung reichen die Werte für die relevanten Winkel von $101.93(11)^\circ$ bis $116.85(11)^\circ$ und liegen damit in einem ähnlichen Bereich. Darüber hinaus teilt jedes Tetraeder eine Kante mit einer nahezu ideal trigonal-planaren $[\text{CuBr}_3]$ -Gruppe, innerhalb derer die (Br-Cu-Br)-Winkel für Cu2 zwischen $115.64(11)^\circ$ und $124.05(12)^\circ$ variieren. Für Cu3 betragen sie zwischen $115.60(12)^\circ$ und $124.32(12)^\circ$. Demgegenüber weist $[\text{HDP}]_4[\text{Cu}_4\text{Br}_8]$ eine etwas stärkere Verzerrung der trigonal-planaren Geometrie auf, da die entsprechenden Winkel Werte zwischen $109.49(14)^\circ$ und $128.98(15)^\circ$ annehmen. Die Cu...Cu-Abstände innerhalb der tetrameren Anionen von **17** sind mit $2.675(3) \text{ \AA}$ - $3.051(3) \text{ \AA}$ nicht nur insgesamt kürzer als im Falle des von LANG *et al.* beschriebenen Tetramers ($d(\text{Cu}...\text{Cu}) = 2.957(4) \text{ \AA}$ und $3.202(4) \text{ \AA}$), sondern zum Teil auch kürzer als im Falle der Cuprate(I) des Typs $[\text{Cu}(\text{Im}^n)][\text{CuX}_2]$ (**6**, **7**, **10** und **11**; $d(\text{Cu}...\text{Cu}) = 2.7685(4) \text{ \AA}$ - $2.7983(11) \text{ \AA}$).

Der Kupfernetzebenenabstand des organisch-anorganischen Hybridmaterials **17** beträgt 24.6 \AA .

2.2.4 Thermische Analysemethoden - TGA und DSC

Für die Anwendung einer Auswahl der in diesem Kapitel vorgestellten Kupfer enthaltenden ionischen Flüssigkeiten als Katalysatoren in der Dimethylcarbonatsynthese (vgl. Abschnitt 2.3) ist es erforderlich, den Arbeitsbereich, d. h. den Liquidusbereich ohne Zersetzung, dieser Verbindungen zu kennen. Die Schmelzpunkte (T_m) beziehungsweise Glaspunkte (T_g) wurden mit Hilfe dynamischer Differenzkalorimetrie (engl. *differential scanning calorimetry*, DSC) ermittelt, die Zersetzungspunkte (bei 5% Gewichtsverlust bestimmt) mittels dynamischer thermogravimetrischer Analyse (TGA). Die Probenvorbereitungen erfolgten innerhalb eines Handschuhkastens, die Messungen wurden unter Stickstoffatmosphäre durchgeführt.

Da die oxidative Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat üblicherweise bei $120 \text{ }^\circ\text{C}$ durchgeführt wird, ist eine zwingend notwendige Prämisse für die Wahl eines potentiellen Katalysators, dass seine Zersetzung erst weit oberhalb der Reaktionstemperatur eintritt. Abbildung 9 veranschaulicht, dass diese Bedingung für die relativ lipophilen IILs **2**, **10**, **11** und **15** - **19** erfüllt ist. Allerdings sollte berücksichtigt werden, dass hohe Zersetzungstemperaturen keine thermische Langzeitstabilität bei diesen Temperaturen oder unterhalb dieser implizieren.^[71] Wird nichtsdestotrotz vereinfachend angenommen, dass die thermische Langzeitstabilität nicht allzu sehr von dem mittels dynamischer TGA bestimmten Wert abweicht, kann der Arbeitsbereich der hydrophoben ionischen Flüssigkeiten wie in Abbildung 9 dargestellt angenommen werden.

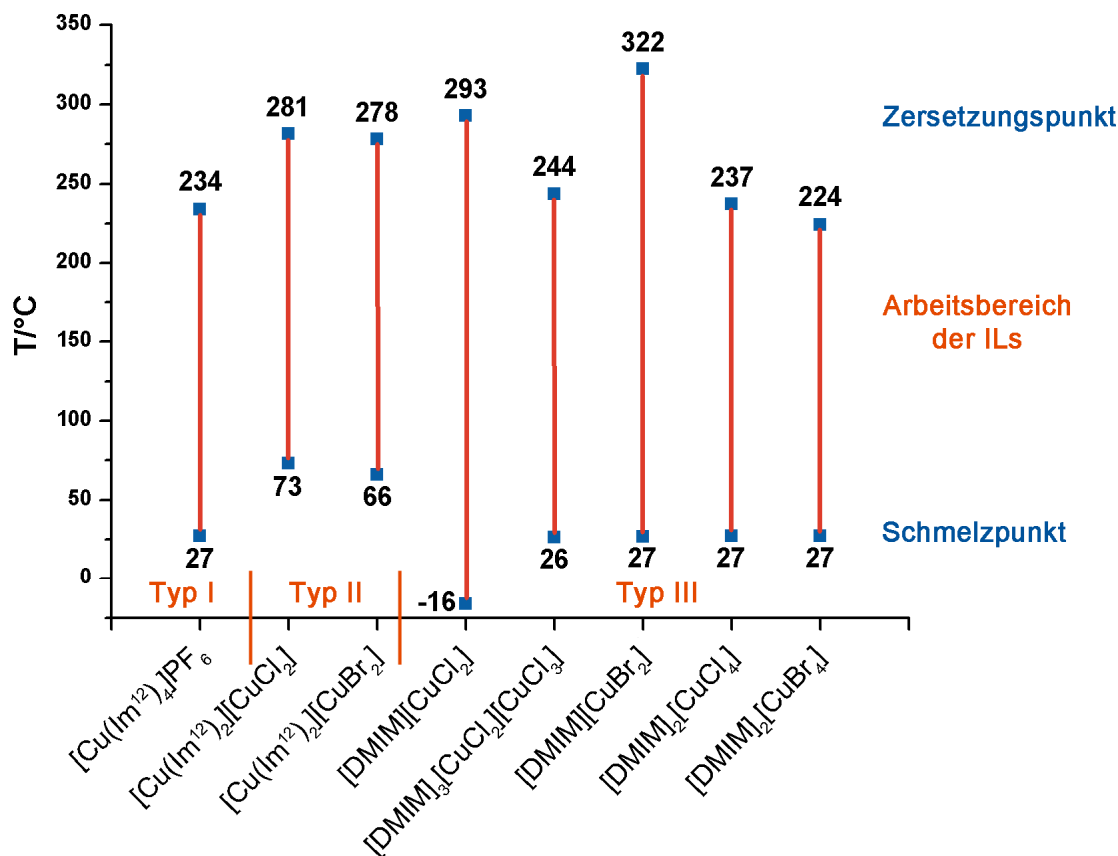


Abbildung 9 Arbeitsbereich der ionischen Flüssigkeiten, die als Katalysatoren in der oxidativen Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat getestet wurden.

Unter den ionischen Flüssigkeiten **2**, **10** und **11**, welche den Neutralliganden Im¹² aufweisen, ist der Schmelzpunkt der Hexafluorophosphat-basierten Verbindung (**2**) um etwa 40 K niedriger als diejenigen der Dihalogenocuprat(I)-basierten ILs (**10**, **11**). Dies lässt sich auf zwei Gründe zurückführen: Zum einen auf die weniger geordnete Kristallpackung von **1**, zum anderen auf die vergleichsweise schwächere Interaktion des PF₆⁻-Anions von **1** mit dem Kation.

Zwar kann an Hand der oben genannten vergleichsweise kurzen Kupfer-Kupfer-Abstände (Abschnitt 2.2.3) belegt werden, dass die Dihalogenocuprat-Anionen von **10** und **11** schwach mit dem Komplexkation [Cu(Im¹²)₂]⁺ wechselwirken. Aber da der Schmelzpunkt des neutralen Hexamers [Cu(Im¹²)I]₆ (**12**) mit 76.7 °C in einem ähnlichen Bereich wie diejenigen der ionischen Spezies [Cu(Imⁿ)₂][CuX₂] (Cl **10**, Br **11**) liegt, kann davon ausgegangen werden, dass die VAN DER WAALS-Kräfte zwischen den anti-colinear angeordneten Alkylketten einen stärkeren Einfluss auf den Schmelzpunkt haben als die Kation-Anion-Wechselwirkungen.

Durch den Vergleich der Schmelzpunkte der ionischen Flüssigkeiten mit dem Komplexkation [Cu(Im¹²)₂]⁺ mit denjenigen der ILs mit dem organischen Kation [DMIM]⁺ wird folgende Abhängigkeit der Schmelzpunkte von dem anorganischen Komplexanion deutlich: [CuCl₂]⁻ > [CuBr₂]⁻ im Falle der 1-Dodecylimidazol enthaltenden ILs und genau umgekehrt, d. h. [CuBr₂]⁻ > [CuCl₂]⁻, im Falle der Imidazolium-basierten. Das erste Resultat steht in Einklang mit der generellen Beobachtung, dass, in den meisten Fällen, eine zunehmende Größe der anionischen Spezies bei identischer Ladung, d. h. eine gute Ladungsverteilung, zu einer Abnahme des Schmelzpunktes

führt.^[72] Das zweite Ergebnis könnte mit der tetrameren Struktur des Bromocuprat(I)-Anions von **17** zusammenhängen.

Da die vergleichsweise hohen Schmelzpunkte der ionischen Flüssigkeiten **10** und **11** (73.0 °C und 66.0 °C), welche beide dem *Typ II* zuzuordnen sind, ihren Anwendungsbereich auf bei erhöhten Temperaturen geführte Prozesse einschränken, wurden Versuche unternommen, niedrigschmelzendere ILs dieses Typs darzustellen. Während eine Verkürzung der Alkylkettenlänge von C12 zu C11 eine Schmelzpunktdifferenz ΔT_m von nur etwa 10 °C zur Folge hat, führt die Verkürzung der Kettenlänge zu C10 im Rahmen der Messgenauigkeit zu keiner weiteren Erniedrigung des Schmelzpunktes. Interessanterweise liegen die analogen ILs $[\text{Cu}(\text{Im}^n)_2][\text{CuX}_2]$ ($X = \text{Cl}$ **4**, Br **5**) bei Umgebungstemperatur als vergleichsweise niedrigviskose Flüssigkeiten vor und zeigen wie $[\text{Cu}(\text{Im}^6)_4]\text{PF}_6$ (**1**) ($T_g = -76.4$ °C^{iv}) keine Schmelz-, aber Glaspunkte (-60.3 °C (**4**) und -53.9 °C (**5**)).^{iv} Die Zersetzungspunkte der drei 1-Hexylimidazol enthaltenden RTILs wurden nicht bestimmt. Die Cuprat(I)-basierten ionischen Flüssigkeiten **4** und **5** wurden auch als potentielle Absorber für CO und O₂ getestet (vgl. **Kapitel II**).^v

Zur Veranschaulichung des Einflusses der Alkylkettenlänge in 1-Position des Imidazolliganden auf den Aggregatzustand ionischen Flüssigkeiten der *Typen I* und *II* zeigt Abbildung 10 Proben ihrer 1-Hexyl- und 1-Dodecylimidazolderivate.



Abbildung 10 Ionische Flüssigkeiten $[\text{Cu}(\text{Im}^n)_4]\text{PF}_6$ vom *Typ I* (links) und ionische Flüssigkeiten $[\text{Cu}(\text{Im}^n)_2][\text{CuX}_2]$ vom *Typ II* (rechts) in abgeschmolzenen Glasampullen; $n = 6, 12$.

Die Untersuchung der 1-Dodecylimidazolderivate der ionischen Flüssigkeiten der *Typen I* und *II* mittels Polarisationsmikroskopie (engl. *polarising optical microscopy*, POM) ergab, dass sie kein flüssig-kristallines Verhalten zeigen.^{iv}

^{iv} Die Messungen wurden von J. BÄCKER (DSC) beziehungsweise M. KAPPELS (POM) in der Arbeitsgruppe von MUDRING durchgeführt.

^v Die Schmelzpunkte der 1-Dodecylimidazolderivate sowie die Glaspunkte der 1-Hexylimidazolderivate wurden mittels DSC bestimmt, die T_m -Werte der 1-Decyl- und 1-Undecylderivate optisch mit einem Gerät des Typs BÜCHI *Melting Point* B-540, sodass die die Genauigkeit der Bestimmungen nicht identisch ist.

2.3 Kupfer enthaltende ionische Flüssigkeiten in der oxidativen Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat

2.3.1 Diskontinuierliches Verfahren

Um zu überprüfen, ob Kupfer enthaltende ionischen Flüssigkeiten der drei in diesem Kapitel präsentierten Typen prinzipiell fähig sind, die Synthese von Dimethylcarbonat (DMC) zu katalysieren, wurden sie zunächst in einem diskontinuierlichen Verfahren in einem V4A-Edelstahlautoklaven (Abbildung 11) eingesetzt. In ersten Experimenten kamen 5 mol% Kupfer in Bezug auf Methanol zum Einsatz. Auf diese Weise treten Unterschiede in Selektivität und Umsatz deutlicher zutage als wenn die jeweilige potentielle CIL als Lösungsmittel eingesetzt wird. Zu Vergleichszwecken wurden auch zwei *in situ* Mischungen auf ihre Eignung als Katalysatoren getestet, und zwar $[\text{CuCl} + 4 \text{Im}^{12}]$ und $[\text{CuCl} + 4 \text{Im}^1]$, wobei angenommen wurde, dass sich eventuell ILs vom *Typ I*, d. h. der Zusammensetzung $[\text{Cu}(\text{Im}^n)_4]\text{Cl}$ ($n = 1, 12$), bildeten. Nach Beendigung der katalytischen Studien zeigte das Ergebnis einer Kristallstrukturanalyse jedoch, dass die aus einer bei Raumtemperatur flüssigen Schmelze, bestehend aus Kupfer(I)-chlorid und 1-Dodecylimidazol im Verhältnis 1:4, kristallisierte Verbindung die Zusammensetzung $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2]\text{Cl}$ (**3**) aufwies (Abschnitt 2.2.3).

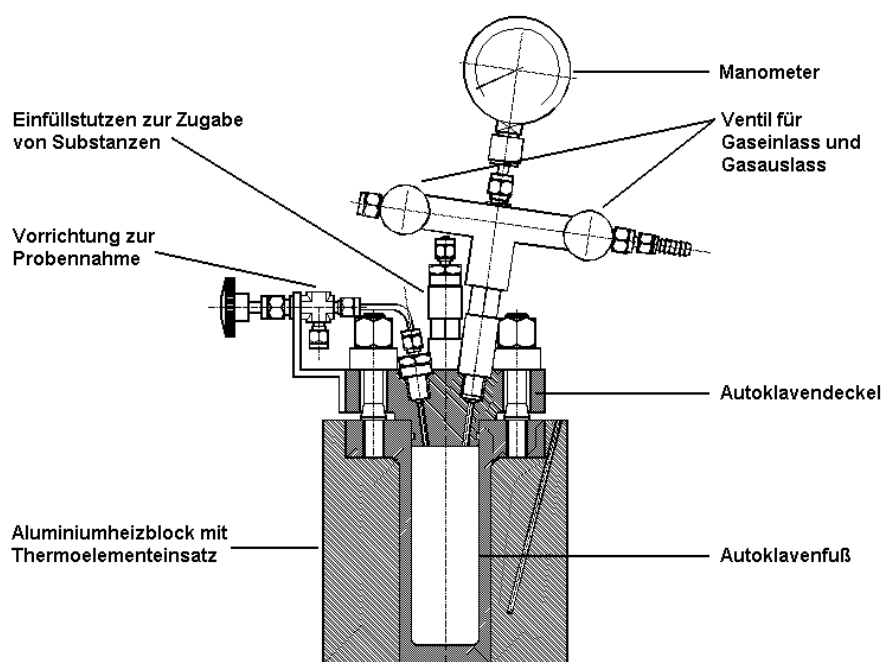


Abbildung 11 Schematische Darstellung der Versuchsanordnung für ein diskontinuierliches Katalyseexperiment; der Autoklavendeckel, der untere Teil des Autoklavendeckels sowie der Aluminiumheizblock sind im Querschnitt zu sehen.^{vi}

Die Resultate, welche unter Anwendung von *Methode A* (Experimenteller Teil, Abschnitt 4.3) erzielt wurden, sind in Tabelle 4 gelistet. Der Grund dafür, dass die katalytischen Aktivitäten von **15**,

^{vi} Die Abbildung wurde dem Materialienfundus der eigenen Arbeitsgruppe entnommen.

17, 18 und **19** (*in situ* generiert) nicht aufgeführt sind, besteht darin, dass mit diesen sehr korrosiven 1,3-Dialkylimidazolium-basierten ionischen Flüssigkeiten nicht-reproduzierbare Massenbilanzen erhalten wurden, was vermutlich auf das Auftreten von Nebenreaktionen zurückzuführen ist.

Tabelle 4 Katalysatoraktivitäten in der Dimethylcarbonatsynthese.^a

Katalysator	Umsatz/%	Selektivität/%
[Cu(Im ¹²) ₄]PF ₆ (2)	31	58
[Cu(Im ¹²) ₂][CuCl ₂] (10)	60	83
[Cu(Im ¹²) ₂][CuBr ₂] (11)	62	89
[CuCl + 4 Im ¹²] ^b	48	78
[CuCl + 4 Im ¹] ^b	45	73

^a Reaktionsbedingungen: 5 mol% Kupfer (Gesamtmenge) bezüglich Methanol (30 mmol), 3 bar O₂, 50 bar CO, 4 h, 120 °C. ^b *in situ* generiert.

Die besten Katalysatoren stellen die Dihalogenocuprate **10** und **11** dar, wobei die Bromid enthaltende Verbindung geringfügig bessere Ergebnisse liefert, sowohl hinsichtlich des Umsatzes als auch bezüglich der Selektivität. In Übereinstimmung mit früheren, in der eigenen Arbeitsgruppe durchgeführten Studien zu neutralen 1-Alkylimidazol-Komplexen des Kupfers als Katalysatoren^[41] zeigt sich hier, dass die Anwesenheit von Chlorid oder Bromid essentiell für die Katalysatorleistung ist. Die das PF₆⁻-Anion enthaltende ionische Flüssigkeit **2** (*Typ I*) zeigt viel geringere Werte für Umsatz und Selektivität. Zudem ist an dieser Stelle erwähnenswert, dass 1-Alkylimidazoliganden an Kupfer dazu neigen die Sauerstoffaufnahme zu fördern und die Stahlkorrosion zu inhibieren.^[41]

In weiteren Experimenten wurde die Katalysatorleistung des besten hier präsentierten Katalysators, nämlich [Cu(Im¹²)₂][CuBr₂] (**11**), bei unterschiedlichen Katalysatorkonzentrationen (0.5 - 5 mol% Kupfer bezüglich Methanol) und in einem Langzeitexperiment untersucht. Zu diesem Zwecke wurde die Reaktion gemäß *Methode B* (Experimenteller Teil, Abschnitt 4.3) hochskaliert. Die Ergebnisse sind Tabelle 5 zu entnehmen.

Tabelle 5 Variation der Katalysatorkonzentration bei Verwendung von [Cu(Im¹²)₂][CuBr₂] (**11**).^a

Katalysator/mol%	0.5	1.0	2.0	5.0
Umsatz/%	32	37	40	44
Selektivität/%	88	79	85	88

^a Reaktionsbedingungen: **11** (*x* mol% Kupfer bezüglich Methanol), 150 mmol Methanol, 5 bar O₂, 35 bar CO, 4 h, 120 °C.

Erwartungsgemäß nimmt der Umsatz mit zunehmender molarer Kupferkonzentration zu. In einer wie hier chargenweise durchgeführten Reaktion ist der Umsatz durch die anfangs in das CO/O₂-Gemisch eingespeiste Sauerstoffmenge limitiert. Die Selektivität kann als nahezu konstant betrachtet werden.

Um die Langzeitstabilität des Katalysators **11** zu überprüfen, wurden fünf aufeinanderfolgende Katalyseläufe unter Verwendung derselben Katalysatorcharge (5 mol% Kupfer bezüglich Methanol) mittels *Methode B* durchgeführt. Somit war die CIL **11** über einen Zeitraum von etwa 24 Stunden

Temperaturen zwischen 120 °C und 180 °C ausgesetzt. Die Umsätze und Selektivitäten der einzelnen Katalyseläufe stimmten innerhalb der Messgenauigkeit überein.

Des Weiteren wurde versucht, die Gründe für die oben genannten Probleme hinsichtlich der Anwendung von 1,3-Dialkylimidazolium-halogenocupraten(I/II) zu ermitteln. Dazu wurden unter den Reaktionsbedingungen von *Methode B* und Einsatz von 1 mol% Kupfer in Bezug auf Methanol zwei Verbindungen *in situ* generiert: 1. [EMMIM][CuCl₂] ([EMMIM]⁺ = 1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium) als Repräsentant für Verbindungen, die kein acides Proton in 2-Position des Imidazoliumringes aufweisen, und 2. [DPYR][CuCl₂] ([DPYR]⁺ = 1-Dodecylpyridinium) als nicht Imidazolium-basierte Verbindung. Obwohl in [EMMIM][CuCl₂] das acide Proton in 2-Position fehlt, wirkt das Cuprat(I) ebenso korrodierend gegenüber V4A-Edelstahl wie alle hier präsentierten und getesteten 1,3-Dialkylimidazolium-basierten IIs. Folglich wird die Korrosion nicht einfach durch Deprotonierung in 2-Position in der Gegenwart von Sauerstoff und anschließende Bildung von Chlor- beziehungsweise Bromwasserstoff hervorgerufen. Außerdem wurde gefunden, dass [EMMIM][CuCl₂] reproduzierbare Werte für Umsatz (31%) und Selektivität (79%) liefert, was bedeutet, dass die schlechten Massenbilanzen kein intrinsisches Problem Imidazolium-basierter IIs darstellt. [DPYR][CuCl₂] verursacht keine Korrosion und führt ebenfalls zu reproduzierbaren Ergebnissen für Umsatz (29%) und Selektivität (88%).

2.3.2 Kontinuierliche Gasphasensynthese mit SILP-Katalysatoren^{vii}

Um die katalytischen ionischen Flüssigkeiten [Cu(Im¹²)₂][CuX₂] (X = Cl **10**, Br **11**) vom *Typ II*, die sich im diskontinuierlichen Verfahren als die besten erwiesen hatten (vgl. Abschnitt 2.3.1), auf ihre Anwendbarkeit in der technischen Herstellung von Dimethylcarbonat zu testen, wurde von dem SILP-Konzept (vgl. Abschnitt 1.4) Gebrauch gemacht. Der durch nichtkovalente Wechselwirkungen auf Kieselgel geträgerte Katalysator wurde in einen Festbettreaktor eingebracht und dieser in eine kontinuierliche Reaktionsapparatur (Abbildung 12) eingesetzt. Informationen zur Herstellung der verwendeten SILP-Katalysatorsysteme sind dem Experimentellen Teil (Abschnitt 4.4.1) zu entnehmen.

Im Zuge der Untersuchungen im kontinuierlichen Gasphasenprozess wurde außerdem das Konzept der lipophilen CILs auf seine Effektivität überprüft, indem zusätzlich zu den beiden vielversprechendsten Katalysatoren **10** und **11** die 1-Hexylderivate dieser IIs vom *Typ II* zu Testzwecken ausgewählt wurden.^{viii}

^{vii} Die Begriffe SILP-Katalysator, SILP-Katalysatorsystem, geträgerter/immobilisierter Katalysator und Katalysator werden innerhalb dieses Abschnittes synonym verwendet. Zwar wäre der Gebrauch der Abkürzung SILC hier angemessen (Abschnitt 1.4), aber der Einfachheit halber wird von SILP gesprochen.

^{viii} Die Experimente wurden von M. HAUMANN und B. U. MELCHER in der Arbeitsgruppe von WASSERSCHIED durchgeführt.

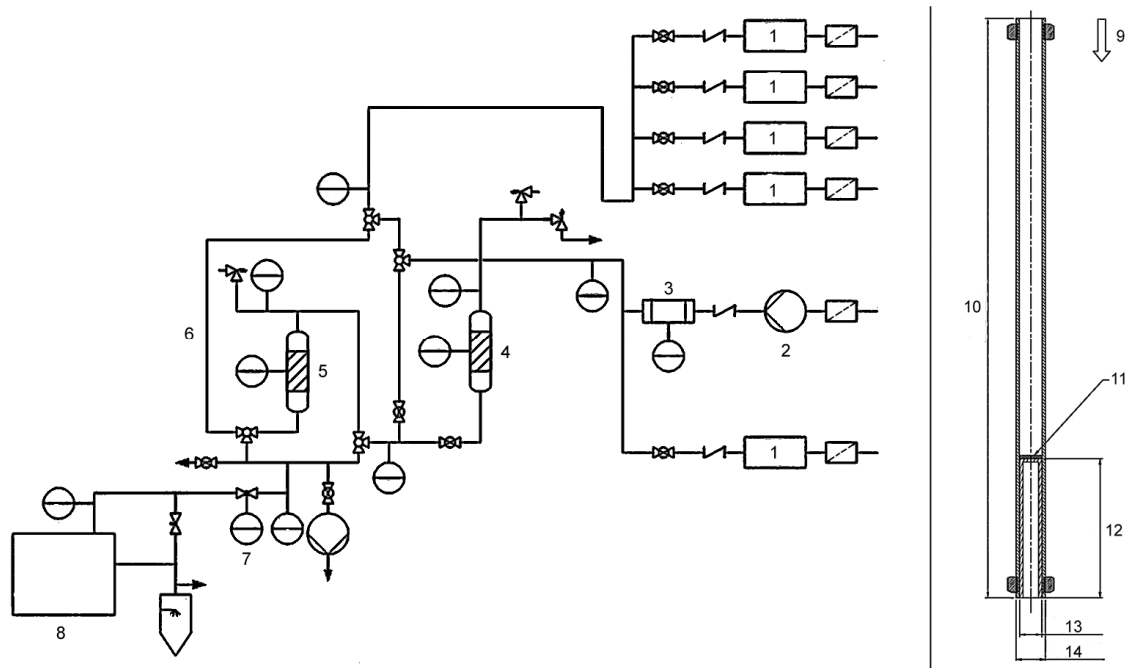


Abbildung 12 Links: Fließbild der zur kontinuierlichen Synthese verwendeten Anlage mit Massendurchflussregler (1), Kolbenpumpe (2), Verdampfer (3), Festbettreaktor (4/5), Bypass (6), Druckventil (7) und Online-Gaschromatograph (8);^[73] rechts: Schnittzeichnung des Festbettreaktors, für Erläuterungen siehe Text.^[74]

Die Dosierung von CO und synthetischer Luft erfolgt über Massendurchflussregler (1). Der Anlagendruck wird am Druckregelventil (7) eingestellt. Flüssiges Methanol wird über eine HPLC-Kolbenpumpe (2) (engl. *high-performance liquid chromatography*) gefördert und in einem beheizten Verdampfer (3) in den gasförmigen Zustand gebracht. Bei dem Festbettreaktor (4) handelt es sich um ein Edelstahlrohr. Eine Schnittzeichnung des Reaktors ist in Abbildung 12 gezeigt. Bei Bedarf kann der Volumenstrom der Reaktionsgase durch einen zweiten baugleichen Reaktor (5) oder über einen Bypass (6) am Reaktor vorbei geleitet werden. Alle Rohrleitungen der Versuchsanlage sind elektrisch beheizbar. Die Detektion der Produkte erfolgt mittels eines Online-Gaschromatographen (8).^[73]

Die Funktionsweise beziehungsweise der Aufbau des Festbettreaktors (Abbildung 12, rechts) lässt sich folgendermaßen beschreiben: In Pfeilrichtung erfolgt der Durchfluss (9) der Reaktionsgase durch das 250 mm (10) lange Edelstahlrohr, das einen Innendurchmesser von 9.53 mm (13) und einen Außendurchmesser von 12.7 mm (14) aufweist. Die Katalysatorschüttung wird von einer Fritte (11), die sich 60 mm (12) oberhalb des unteren Endes des Festbettreaktors befindet, im Reaktor gehalten.^[74]

Die unter Verwendung der Edukte Methanol, Kohlenmonoxid und synthetische Luft in den kontinuierlichen Experimenten zur Darstellung von Dimethylcarbonat erzielten Ergebnisse sind in Tabelle 6 gelistet.

Tabelle 6 Versuchsergebnisse im kontinuierlichen Gasphasenprozess unter Einsatz von CO und synthetischer Luft.^[73]

Eintrag	Katalysator	T	p	t	α	Umsatz an CH ₃ OH
1	[Cu(Im ¹²) ₂][CuBr ₂]	100	1	2.9	20	0.23
2	[Cu(Im ¹²) ₂][CuBr ₂]	100	5	14.4	20	1.33
3	[Cu(Im ¹²) ₂][CuBr ₂]	120	5	13.7	20	1.94
4	[Cu(Im ¹²) ₂][CuBr ₂]	100	5	21.7	40	2.14
5	[Cu(Im ¹²) ₂][CuBr ₂]	100	5	43.4	40	3.64
6	[Cu(Im ¹²) ₂][CuBr ₂]	100	10	94.8	40	6.80
7	[Cu(Im ¹²) ₂][CuBr ₂]	100	20	304.7	40	16.70
8	[Cu(Im ⁶) ₂][CuBr ₂]	100	5	14.4	20	0.49
9	[Cu(Im ⁶) ₂][CuBr ₂]	120	5	13.7	20	0.77
10	[Cu(Im ⁶) ₂][CuBr ₂]	140	5	13.1	20	1.01
11	[Cu(Im ¹²) ₂][CuCl ₂]	100	5	14.8	20	0.07
12	[Cu(Im ¹²) ₂][CuCl ₂]	110	5	14.0	20	1.04
13	[Cu(Im ¹²) ₂][CuCl ₂]	120	5	13.7	20	1.11
14	[Cu(Im ⁶) ₂][CuCl ₂]	100	5	14.4	20	1.23

T = Temperatur (in °C); p = Druck (in bar); t = Verweilzeit (in s); der Porenfüllgrad eines porösen Trägers ist definiert als das Verhältnis von Volumen der ionischen Flüssigkeit zu Porenvolumen des Trägers: $\alpha[\%] = \frac{V_{\text{IL}}}{V_{\text{Poren}}} \cdot 100$; ^[75] Umsätze sind in % angegeben.

Mit dem SILP-Katalysator [Cu(Im¹²)₂][CuBr₂] kann bei einer extrem kurzen Verweilzeit von 2.9 Sekunden, einem sehr niedrigen Druck von 1 bar und einer Reaktortemperatur von 100 °C bereits ein konstanter Umsatz von 0.23% erreicht werden (Tabelle 6, Eintrag 1). Die Erhöhung des Anlagendrucks und damit die Erhöhung der Verweilzeit bei sonst gleichen Parametern führt zu einer deutlichen Steigerung des Umsatzes auf 1.33% (Eintrag 2). Eine Erhöhung der Reaktortemperatur auf 120 °C hat eine weitere Zunahme des Umsatzes und der Aktivität des Katalysators zur Folge (Eintrag 3). Bei einer Reaktortemperatur von 100 °C können mit einer weiteren Steigerung der Verweilzeit durch Erhöhung des Porenfüllgrades und Steigerung des Anlagendrucks sehr deutliche Umsatzzunahmen erzielt werden (Einträge 4 - 7).^[73]

Der Vergleich der Einträge 2 und 8 beziehungsweise 3 und 9 zeigt, dass bei Verwendung des Katalysators [Cu(Im⁶)₂][CuBr₂], welcher den *N*-Donorliganden 1-Hexylimidazol anstelle des lipophileren 1-Dodecylimidazols beinhaltet, ein geringerer Umsatz erzielt wird. Unter identischen Reaktionsbedingungen werden mit dem SILP-Katalysator [Cu(Im⁶)₂][CuBr₂] jeweils nur knapp 40% des Wertes erreicht, welcher bei Einsatz von [Cu(Im¹²)₂][CuBr₂] erzielt wird. Auch im Falle von [Cu(Im⁶)₂][CuBr₂] führt eine Temperaturerhöhung bei sonst gleichen Parametern zu einer Umsatzsteigerung (Einträge 8 - 10).

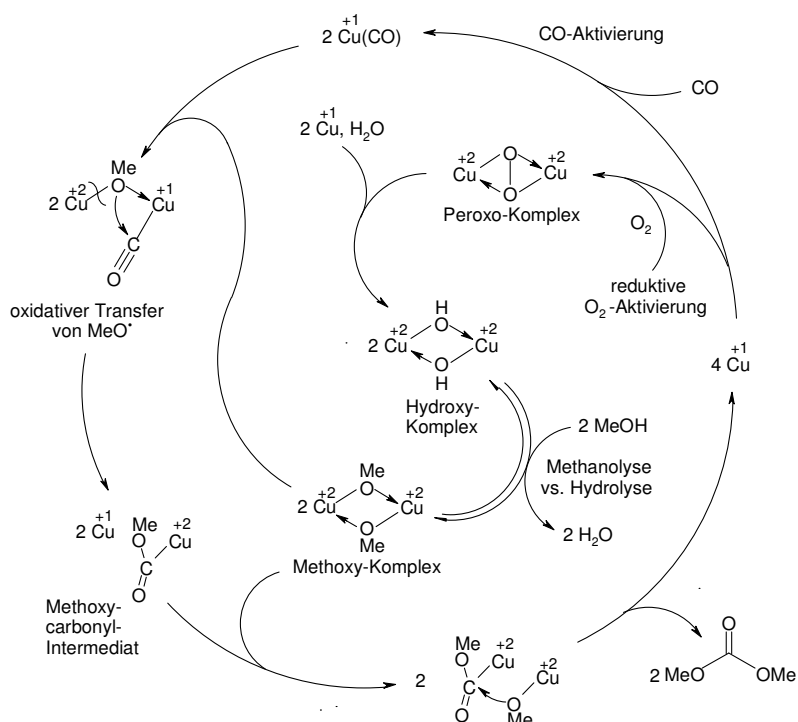
Werden die mit den beiden 1-Dodecylimidazolderivaten [Cu(Im¹²)₂][CuX₂] (X = Cl, Br) unter vergleichbaren Bedingungen erzielten Umsätze miteinander verglichen, so wird deutlich, dass der Bromid enthaltende SILP-Katalysator deutlich bessere Ergebnisse liefert (Eintrag 2 *versus* Eintrag 11 und Eintrag 3 *versus* Eintrag 13). Die Einträge 11 - 13 belegen, dass eine Erhöhung der Reaktortemperatur auch die mit [Cu(Im¹²)₂][CuCl₂] erzielten Umsätze positiv beeinflusst.

Interessanterweise ist der für die SILP-Katalysatoren $[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2][\text{CuX}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) hinsichtlich des Umsatzes gefundene Trend dem für die 1-Dodecylimidazolderivate beobachteten entgegengesetzt. Unter identischen Bedingungen übertrifft der mit $[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2][\text{CuCl}_2]$ erzielte Umsatz denjenigen mit dem Bromid-Analogon erhaltenen um ca. das Zweieinhalbfache (Einträge 8 und 14).

HAUMANN und MELCHER untersuchten im Rahmen ihrer Studien bezüglich der kontinuierlichen Gasphasensynthese von Dimethylcarbonat die *thermische Katalysatorstabilität* (für $\alpha = 0.2$) mittels statischer TGA ($T = 140 \text{ }^\circ\text{C}$). Dabei wurden folgende Trends ermittelt: $\text{Br}^- > \text{Cl}^-$ und $\text{Im}^{12} \gg \text{Im}^6$. Bezüglich der *Katalysatorstabilität* im kontinuierlichen Gasphasenprozess wurden hingegen folgende Beobachtungen gemacht: $\text{Br}^- > \text{Cl}^-$ und $\text{Im}^{12} = \text{Im}^6$. Insgesamt ist zu sagen, dass die *Katalysatoraktivität* eine Funktion der Temperatur und des Druckes ist.^[74]

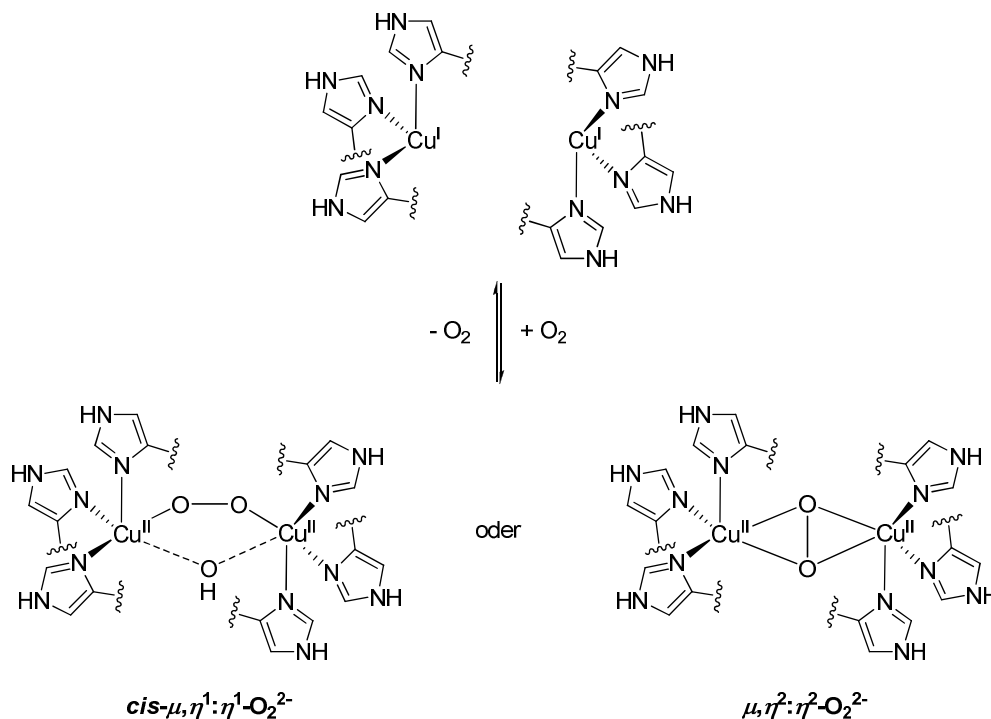
2.3.3 Speziesanalyse

Die Reaktion der in der oxidativen Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat katalytisch aktiven ionischen Flüssigkeiten des Typs $[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2][\text{CuX}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ **4**, Br **5**) mit Sauerstoff zu untersuchen, erschien aus folgenden Gründen interessant: In dem für die Dimethylcarbonatsynthese postulierten Katalysezyklus stellt die reduktive Aktivierung des Triplett-Sauerstoffs durch vier Äquivalente Kupfer(I), welche über ein Kupfer(II)-Peroxo-Intermediat verläuft, einen entscheidenden Schritt dar (Schema 5). Dabei kommt es in Gegenwart von Wasser schließlich zur Bildung zweier Äquivalente $[\text{Cu}(\mu\text{-OH})_2\text{Cu}]^{2+}$ oder - in Gegenwart eines Überschusses an Methanol - zur Bildung zweier Äquivalente $[\text{Cu}(\mu\text{-OMe})_2\text{Cu}]^{2+}$, wobei vermutlich beide Spezies im Gleichgewicht nebeneinander vorliegen.^[41] Für eine ausführliche Diskussion des in Schema 5 gezeigten Katalysezyklus sei auf die Literatur verwiesen.^[41]



Schema 5 Postulierter Katalysezyklus für die oxidative Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat.^[41]

Weiterhin ist bekannt, dass Imidazol ein geeignetes Ligandregime für die O_2 -Aktivierung innerhalb eines zwei- oder mehrkernigen Kupfer(I)-Komplexes zur Verfügung stellt.^[41,76] So besitzt das in Arthropoden und Mollusken für den Sauerstofftransport verantwortliche kupferhaltige Protein Hämocyanin zwei koordinativ ungesättigte Kupfer(I)-Zentren, die jeweils durch einen schwach und zwei stark gebundene Histidinreste am Proteingerüst fixiert sind. Es wird angenommen, dass im Oxy-Hämocyanin ein *cis*- $\mu, \eta^1: \eta^1$ - oder $\mu, \eta^2: \eta^2$ -gebundenes Peroxid vorliegt.^[77] Die Oxygenierung des Hämocyanins ist in Schema 6 gezeigt, welches ähnlichen Abbildungen aus der Literatur nachempfunden ist.^[41,77,78]



Schema 6 **Oben:** farbloses Desoxy-Hämocyanin, $d(\text{Cu}\dots\text{Cu}) \approx 350 \text{ pm}$;
unten: blaues Oxy-Hämocyanin, $d(\text{Cu}\dots\text{Cu}) \approx 360 \text{ pm}$.^[77]

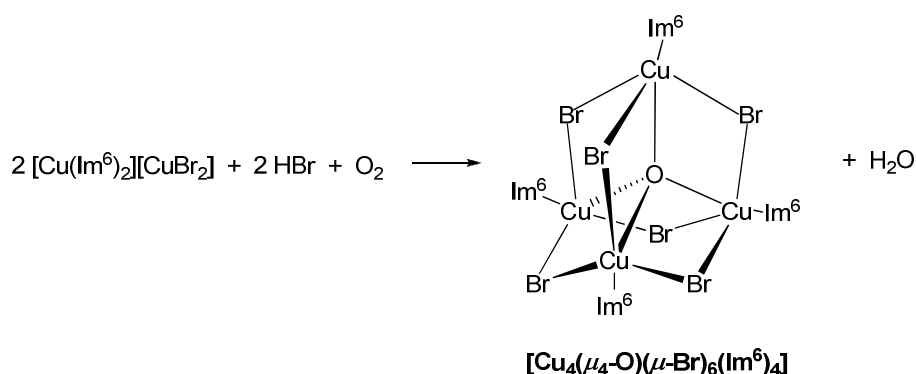
Im Rahmen der Studien zur Reaktivität der Kupfer(I) enthaltenden RTILs $[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2][\text{CuX}_2]$ ($X = \text{Cl}$ **4**, Br **5**) gegenüber Sauerstoff wurden die ionischen Flüssigkeiten entweder aeroben Bedingungen ausgesetzt (a) oder, um den Einfluss von Feuchtigkeit auszuschließen, mit reinem, über Phosphorpentoxid getrocknetem Sauerstoff in Kontakt gebracht (b).

Im Fall (a), d. h. bei Handhabung von $[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2][\text{CuBr}_2]$ (**5**) unter aeroben Bedingungen, wurde sehr schnell eine Grünfärbung der zuvor blassgelben ionischen Flüssigkeit beobachtet. Bei Zugabe eines nicht getrockneten Ethanol/Aceton-Gemisches (1 : 1) löste sich die Substanz. Das unverschlossene Reaktionsgefäß wurde bei Raumtemperatur aufbewahrt, sodass das Lösungsmittel langsam verdampfen konnte. Nach einiger Zeit lagen rotbraune Kristalle in einer zähfließenden, grünen Matrix vor. Die Röntgenstrukturanalyse der rotbraunen Einkristalle hatte zum Ergebnis, dass es sich um die Kupfer(II)-Verbindung $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Br})_6(\text{Im}^6)_4]$ (**20**) handelte.^{ix}

^{ix} Die Kristallstrukturdiskussion von **20** erfolgt in **Kapitel II**, Abschnitt 2.4.

Auf analoge Weise wurden ausgehend von $[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2][\text{CuCl}_2]$ (**4**) Einkristalle erhalten, deren röntgenographische Untersuchung ergab, dass es sich um die zu **20** analoge Neutralverbindung $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(\text{Im}^6)_4]$ handelte.^x Es sei angemerkt, dass die soeben beschriebenen Beobachtungen mit denjenigen von CHURCHILL *et al.* bezüglich der aeroben Oxidation von $[\text{CuCl}(\text{PEt}_3)]_4$ in Einklang stehen (vgl. **Kapitel II**, Abschnitt 1.3.2).^[79]

Eine Erklärung für die Kristallisation von **20** sowie der analogen Chlorid enthaltenden Verbindung unter aeroben Bedingungen beziehungsweise aus nicht getrockneten Solventien ist, dass HX, welches aus dem jeweiligen Kupfer(II)-halogenid in Gegenwart von Wasser entsteht, zugegen war (Schema 7).



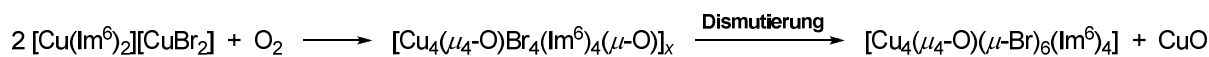
Schema 7 Postulierte Reaktionsgleichung für die Reaktion von $[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2][\text{CuBr}_2]$ (**5**) mit Sauerstoff in Gegenwart von Feuchtigkeit.

Im Fall (b) wurde für drei Stunden reiner, über Phosphorpentoxid getrockneter Sauerstoff in eine definierte Menge von $[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2][\text{CuBr}_2]$ (**5**) geleitet. Um Temperaturkonstanz zu gewährleisten sowie die Viskosität der ionischen Flüssigkeit zu erniedrigen und damit die Reaktivität zu erhöhen, wurde der mit der ionischen Flüssigkeit gefüllte Teil des Reaktionsgefäßes in einem Wasserbad auf 80 °C erwärmt. Der eigens für Gaseinleitungen dieser Art konzipierte experimentelle Aufbau sowie die ionische Flüssigkeit vor und nach der Einleitung sind in Abbildung 13 zu sehen.

^x Anmerkung von B. OELKERS: Der vermessene Kristall zeigte eine geringe Streuintensität, sodass keine befriedigende Verfeinerung möglich war. Das Strukturmotiv $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6]$ mit Imidazolliganden in den terminalen Positionen ist deutlich zu erkennen, die Hexylketten konnten aber nicht alle vervollständigt werden.

Anmerkung der Autorin: Aus diesen Gründen wird von einer Strukturdiskussion in **Kapitel II** abgesehen.

[Cu(Im⁶)₂][CuBr₂] (**5**) im Wesentlichen nur einen Unterschied aufweist, nämlich das Vorhandensein einer zusätzlichen Absorptionsbande mittlerer Intensität bei 534 cm⁻¹. Diese Bande befindet sich zum einen in dem für Verbindungen der Zusammensetzung [Cu₄(μ₄-O)(μ-X)₆L₄] erwarteten Bereich von ν(Cu₄O) (518 cm⁻¹ und 597 cm⁻¹;^[82] vgl. **Kapitel II**, Abschnitt 1.4.1), zum anderen ist ihre Lage sehr ähnlich zu derjenigen des isolierten Komplexes [Cu₄(μ₄-O)(μ-Br)₆(Im⁶)₄] (**20**), welcher eine sehr starke Absorption bei 530 cm⁻¹ zeigt. Diese spektroskopischen Daten stehen insgesamt im Widerspruch zu der auf Grund der gravimetrischen Analyse zunächst getroffenen Annahme bezüglich eines möglichen Reaktionsproduktes (vgl. Schema 8). Das Vorliegen der in Schema 8 postulierten gemischtvalenten Kupfer(I)/(II)-Peroxo-Spezies ist zudem auf Grund der von SORREL und JAMESON^[83] sowie von SANYAL *et al.*^[76] gemachten Beobachtung, dass linear koordinierte Kupfer(I)-Komplexe mit *N*-heterozyklischen Liganden unreaktiv gegenüber CO^{xii} und O₂ sind, eher unwahrscheinlich. Da im Falle des [CuL₂]⁺-Kations (L = 4-Methylimidazol) ein Überschuss des Liganden die Bildung einer Carbonylspezies fördert, wurde von SORREL und JAMESON angenommen, dass die Inertheit der zweifach koordinierten Kupfer(I)-Spezies gegenüber CO nicht auf sterische, sondern auf elektronische Effekte der Liganden zurückzuführen ist.^[83] Der Kupfer(I)-Komplex [CuL₃]PF₆ (L = 1,2-Dimethylimidazol) reagiert zum Beispiel bei -90 °C mit molekularem Sauerstoff unter Bildung des Peroxodikupfer(II)-Komplexes [(CuL₃)₂(μ₂-O)]²⁺.^[76a] Ein alternativer Reaktionspfad für die Reaktion von [Cu(Im⁶)₂][CuBr₂] (**5**) mit Sauerstoff unter Ausschluss von Feuchtigkeit ist in Schema 9 gezeigt.



Schema 9 Postulierter Reaktionspfad für die Reaktion von [Cu(Im⁶)₂][CuBr₂] (**5**) mit Sauerstoff unter Ausschluss von Feuchtigkeit.

Die Annahme, dass sich das in Schema 9 gezeigte Produkt [Cu₄(μ₄-O)Br₄(Im⁶)₄(μ-O)]_x bildet und dann zu dem in einkristalliner Form isolierten Produkt [Cu₄(μ₄-O)(μ-Br)₆(Im⁶)₄] (**20**) und Kupfer(II)-oxid dismutiert, wird durch folgende Tatsachen gestützt: DAVIES und EL-SAYED^[84] untersuchten die Reaktion tetramerer Halogeno(pyridin)kupfer(I)-Komplexe des Typs [L_mCuX]₄ (L = monodentater Pyridinligand, *m* = 1, 2), welche im Festkörper vermutlich ebenso wie [(DENC)Cu]₄ (DENC = *N,N*-Diethylnicotinamid) Heterokubanstrukturen zeigen,^[85] mit molekularem Sauerstoff in aprotischen Solventien und postulierten unter anderem ein Produkt vom Typ [(py)_mCu₄X₄O₂] (*m* = 3 oder 4). Anstelle von Kupfer(II)-Spezies dieser Art isolierten DAVIES und EL-SAYED die zu **20** analogen tetranuklearen Verbindungen [Cu₄(μ₄-O)(μ-X)₆(py)₄] (X = Cl, Br) in kristalliner Form.^[84]

Nachdem die grünschwarze, zähfließende Substanz aus (b) (vgl. Abbildung 13) für einige Zeit in einem Handschuhkasten aufbewahrt worden war, wurde die Bildung rotbrauner Kristalle beobachtet. Die Einkristallstrukturanalyse ergab, dass es sich um eine weitere Modifikation der Verbindung **20** handelte. Die Verbindung kristallisierte in diesem Fall in der monoklinen Raumgruppe *C* *c* mit *Z* = 8; die asymmetrische Einheit enthält zwei unabhängige Moleküle. Auf Grund des schlechten

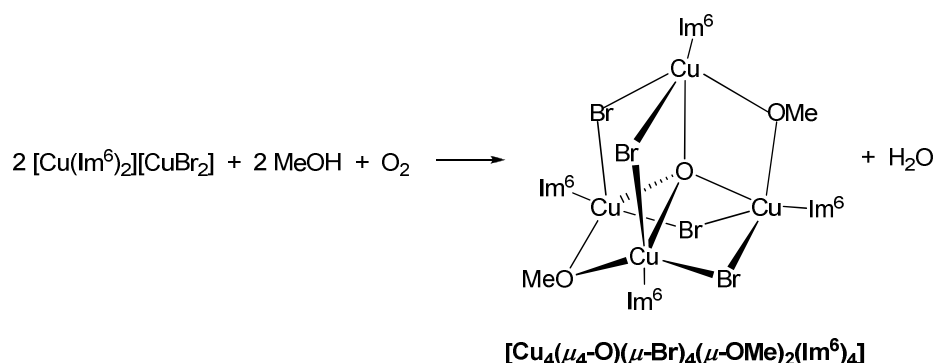
^{xii} Vorläufige Ergebnisse bestätigen dieses Verhalten für die RTIL [Cu(Im⁶)₂][CuBr₂].

Datensatzes^{xiii} erfolgt für diese zweite Modifikation von **20** keine Strukturdiskussion in **Kapitel II**; eine Abbildung ist jedoch im Kristallographischen Anhang gezeigt.

Da **20** auch unter Ausschluss von Feuchtigkeit entstand, ist anzunehmen, dass O₂ in ILs vom *Typ II* von vier Kupfer(I)-Zentren bis zu O²⁻, d. h. erschöpfend, reduziert wird.

Die elektronische Struktur von [Cu(Im⁶)₂][CuX₂] (X = Cl **4**, Br **5**) sowie der Einfluss aerober Bedingungen auf diese bei Raumtemperatur flüssigen ILs wurden mittels Röntgenphotoelektronenspektroskopie (engl. *X-ray photoelectron spectroscopy*, XPS) untersucht.^{xiv} Diese Ergebnisse sollen an dieser Stelle nicht vertiefend diskutiert werden. Es sei lediglich erwähnt, dass nach dem Kontakt der RTILs mit der Atmosphäre zwei unterschiedliche Oxidationsstufen für Kupfer detektiert werden, nämlich Cu¹⁺ und Cu²⁺. Überdies liegen nach der Handhabung der ILs unter aeroben Bedingungen verschiedene Oxidationsstufen für Sauerstoff vor. Allerdings scheint die Zunahme der Viskosität der ILs unter aeroben Bedingungen eine erschöpfende Oxidation des gesamten IL-Volumens zu erschweren.^[86]

In Analogie zu der in (Schema 7) gezeigten Reaktion sind in der folgenden Reaktionsgleichung (Schema 10) die Bedingungen der oxidativen Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat berücksichtigt. Das Produkt dieses Reaktionsweges, [Cu₄(μ₄-O)(μ-Br)₄(μ-OMe)₂(Im⁶)₄], könnte also eine katalytisch aktive Spezies in dieser Redoxkatalyse darstellen.



Schema 10 Postulierte Reaktionsgleichung für die Reaktion von [Cu(Im⁶)₂][CuBr₂] (**5**) mit Sauerstoff unter den Bedingungen der oxidativen Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat.

3 Fazit

Es wurden drei Typen von katalytischen ionischen Flüssigkeiten mit Kupfer im Kation und/oder im Anion synthetisiert und vollständig charakterisiert. Hinsichtlich der Synthese einer Serie von ILs vom *Typ I* ([Cu(Imⁿ)₄]X) und vom *Typ II* ([Cu(Imⁿ)₂][CuX₂]) konnten Grenzen aufgezeigt werden. So

^{xiii} Kommentar von B. OELKERS: Auf Grund eines sehr kleinen Kristalls ist die Datenqualität schlecht, die vorliegende Strukturklärung ist daher als vorläufiges Ergebnis zu betrachten (vgl. unter anderem die Standardabweichungen!). Es wurden diverse *Constraints* eingesetzt und alle Reflexe mit $\theta > 20^\circ$ in der Verfeinerung ignoriert.

^{xiv} Die Durchführung und Auswertung der XPS-Experimente erfolgten im Rahmen einer Kooperation innerhalb des DFG-SPP 1191 Ionic Liquids durch A. KEPPLER in der Arbeitsgruppe von S. KRISCHOK, Technische Universität Ilmenau.

scheint für die Darstellung ionischer Flüssigkeiten vom *Typ I* ein nicht oder schwach koordinierendes Anion essentiell zu sein, da aus einer Schmelze von Kupfer(I)-chlorid in 1-Dodecylimidazol (1 : 4) die Neutralverbindung $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2\text{Cl}]$ (**3**) kristallisiert wurde. Außerdem findet die für die Synthese ionischer Flüssigkeiten vom *Typ II* erforderliche ligandinduzierte Dissoziation des Kupfer(I)-Salzes für Kupfer(I)-chlorid und -bromid statt, nicht aber für Kupfer(I)-iodid. In letzterem Falle wurden neutrale Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{Cu}(\text{Im}^n)]_m$ ($n = 10$ (**13**), 12 (**12**), $m = 6$; $n = 11$ (**14**), $m = 2$) isoliert. Erwähnenswert ist außerdem, dass im Falle der ILs *Typ I*, $[\text{Cu}(\text{Im}^n)_4]\text{PF}_6$ ($n = 6$ (**1**), 12 (**2**)), sowohl das 1-Hexylimidazol- als auch das 1-Dodecylimidazol-derivat bei Raumtemperatur flüssig sind. Dagegen bilden die ionischen Flüssigkeiten vom *Typ II* für $n = 10 - 12$ bei Raumtemperatur metallo-laminare Festkörperstrukturen aus, während die 1-Hexylimidazol-derivate RTILs darstellen. Interessante Kristallstrukturen wurden für die ionischen Flüssigkeiten vom *Typ III* erhalten, und zwar in Bezug auf die Strukturen der Anionen. So wurde bei dem Versuch, die Verbindung $[\text{DMIM}][\text{CuCl}_2]$ (**15**) direkt aus der Schmelze zu kristallisieren, das gemischte Chlorocuprat(I) $[\text{DMIM}]_3[\text{CuCl}_2][\text{CuCl}_3]$ (**16**) erhalten, welches auch gezielt dargestellt werden konnte. Die ionische Flüssigkeit $[\text{DMIM}][\text{CuBr}_2]$ (**17**) kristallisierte in Form des Tetramers $[\text{DMIM}]_4[\text{Cu}_4\text{Br}_8]$.

Besonders die ILs vom *Typ II* ($[\text{Cu}(\text{Im}^n)_2][\text{CuX}_2]$) erwiesen sich als vielversprechende Katalysatoren in der oxidativen Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat, wobei die lipophileren Repräsentanten ($n = 12$, $\text{X} = \text{Cl}$ **10**, Br **11**) zunächst im diskontinuierlichen Verfahren getestet wurden. Dabei wurden für die CIL **11** auch Untersuchungen bezüglich der Katalysatorkonzentration und der Langzeitstabilität durchgeführt. Im kontinuierlichen Gasphasenprozess unter Verwendung des SILP-Konzeptes (SILP = *supported ionic liquid phase*) führte ein Vergleich mit den weniger lipophilen 1-Hexylimidazol-derivaten ($n = 6$, $\text{X} = \text{Cl}$ **4**, Br **5**) hinsichtlich der *Katalysatorstabilität* zu folgendem Ergebnis: $\text{Br}^- > \text{Cl}^-$ und $\text{Im}^{12} = \text{Im}^6$. Die *Katalysatoraktivität* stellt eine Funktion der Temperatur und des Druckes dar. Die besten Ergebnisse im heterogenisierenden, kontinuierlichen SILP-Verfahren wurden wie bereits in den diskontinuierlichen, homogen geführten Experimenten mit $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2][\text{CuBr}_2]$ (**11**) erzielt.

Im Kontext der oxidativen Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat mit katalytischen ionischen ILs vom *Typ II* ($[\text{Cu}(\text{Im}^n)_2][\text{CuX}_2]$) wurde eine Speziesanalyse durchgeführt. Dazu wurden Proben dieser Verbindungen mit reinem Sauerstoff behandelt oder aeroben Bedingungen ausgesetzt. Im Falle der bei Raumtemperatur flüssigen IL $[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2][\text{CuBr}_2]$ (**5**) wurden jeweils Einkristalle des tetranuklearen Komplexes $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Br})_6(\text{Im}^6)_4]$ (**20**) erhalten. Ausgehend von der RTIL $[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2][\text{CuCl}_2]$ (**4**) wurde unter aeroben Bedingungen der zu **20** analoge tetranukleare Chlorokomplex in einkristalliner Form gewonnen. Das Vorliegen einer gemischtvalenten Kupfer(I)/(II)-Peroxo-Spezies, welches auf Grund der gravimetrischen Bestimmung der Sauerstoffaufnahme zunächst vermutet wurde, erscheint zum jetzigen Zeitpunkt zweifelhaft. Tetranukleare Kupfer(II)-Komplexe mit dem redoxaktiven $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})]^{6+}$ -Kern sind unter anderem aus folgenden Gründen von Bedeutung: Sie werden in einer Patentschrift als Katalysatoren für die oxidative Carbonylierung von Alkoholen zu Dialkylcarbonaten genannt.^[87] Zudem wurde die Verbindung $[\text{BMIM}]_4[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_4]$ als katalytisch aktive Spezies in der aeroben Oxidation

von 2,3,6-Trimethylphenol (TMP) zu Trimethyl-1,4-benzochinon (TMQ) identifiziert.^[88] Daher befasst sich **Kapitel II** mit der Synthese und Charakterisierung derartiger Verbindungen.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Alle die Synthese sowie die Probenvorbereitung - inklusive der Einwaagen für die Katalyseexperimente - betreffenden Arbeitsschritte wurden unter Anwendung von SCHLENK-Techniken beziehungsweise in einem Handschuhkasten durchgeführt. Lösungsmittel wurden nach Trocknung und Reinigung entsprechend allgemein üblichen Methoden^[89] unter Inertgasatmosphäre in Absorptionssäulen über Al_2O_3 /Molekularsieb 3 Å/R3-11G Katalysator (BASF SE) aufbewahrt. Die im Rahmen der DMC-Synthese in diskontinuierlichen Versuchen eingesetzten Gase CO (99.95%) und O_2 (99.998%) wurden von MESSER GRIESHEIM bezogen, während die Gase für das kontinuierliche Verfahren bei der LINDE AG erworben wurden. Imidazol (99%) sowie die 1-Bromalkane (min. 98%) wurden von ACROS ORGANICS bezogen, 1-Methylimidazol ($\geq 99\%$) von SIGMA-ALDRICH.

Folgende Verbindungen wurden gemäß literaturbekanntem Vorschriften synthetisiert: CuCl ,^[90] CuBr ^[90] und $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$.^[91] Die Darstellung der 1-Dodecyl-3-methylimidazoliumhalogenide $[\text{DMIM}]\text{X}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) erfolgte analog zu DUPONT *et al.*,^[56] jedoch mit anschließender Trocknung unter Verwendung eines mit Molekularsieb (4 Å) gefüllten SOXHLET-Apparates und Chloroform als Wasserschepper.

Zur Ultraschallbehandlung wurde ein Gerät des Typs Sonorex Super RK 103 H (BANDELIN ELECTRONIC GmbH & Co. KG) mit einer Ultraschallfrequenz von 35 kHz bei Raumtemperatur verwendet.

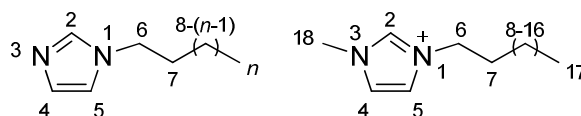
Schmelzpunkte (T_m) wurden mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (engl. *differential scanning calorimetry*, DSC) bestimmt, und zwar unter Einsatz eines Kalorimeters des Typs DSC821e (METTLER TOLEDO), wobei die Heizrate 10 °C/min betrug. Ist die Anmerkung (optisch) gemacht, so wurde der Schmelzpunkt optisch mit einem Gerät des Typs BÜCHI Melting Point B-540 ermittelt, wofür die jeweilige Probe in ein Schmelzpunktbestimmungsröhrchen gefüllt wurde, welches dann mit (kurzzeitig aufgeschmolzenem) Dentalwachs verschlossen wurde. Die Ermittlung der Glaspunkte (T_g) erfolgte unter Verwendung eines Kalorimeters des Typs DSC 204 F1 Phoenix[®] (NETZSCH).^{xv} Die Bestimmung der Zersetzungspunkte (T_{decomp}) wurde mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) unter Einsatz eines TGA/SDTA851e-Gerätes (METTLER TOLEDO) zwischen 25 °C und 800 °C durchgeführt; die Heizrate betrug dabei 10 °C/min. Die angegebenen

^{xv} Diese Messungen wurden im Rahmen eines Kooperationsbesuches (DFG-SPP 1191 Ionic Liquids) in der Arbeitsgruppe von MUDRING, Fakultät für Chemie und Biochemie, Ruhr-Universität Bochum, von J. BÄCKER (DSC) beziehungsweise M. KAPPELS (POM) durchgeführt.

Werte wurden bei einem Gewichtsverlust von 5% bestimmt. Für Untersuchungen mittels Polarisationsmikroskopie (engl. *polarising optical microscopy*, POM) wurde ein Mikroskop des Typs Axio Imager.A1 (CARL ZEISS MICROIMAGING GmbH) eingesetzt.^{xv}

Eine Beschreibung der Anlage beziehungsweise Messbedingungen, welche im Rahmen der XPS-Experimente zum Einsatz kamen, ist der Literatur zu entnehmen.^[92]

¹H-, ¹³C- und ¹⁹F-NMR-Spektren wurden an einem BRUKER AV-300- oder AV-500-Spektrometer bei 300 K aufgenommen. Chemische Verschiebungen δ sind für ¹H- und ¹³C-NMR-Spektren relativ zu Tetramethylsilan (TMS) angegeben und auf die Lösungsmittelsignale kalibriert. Als Referenz für ¹⁹F diene - sofern nicht anders angegeben - C₆F₆ in einer abgeschmolzenen Glaskapillare: $\delta_{\text{F}}(\text{C}_6\text{F}_6) = -164.9$ ppm relativ zu CFCl₃ ($\delta_{\text{F}} = 0$ ppm). Die Kalibrierung der ³¹P-Skala erfolgte extern mit Hilfe von Phosphorsäure. Die Multiplizitäten der Signale werden durch folgende Abkürzungen angegeben: s = Singulett, t = Triplett, quin = Quintett, sept = Septett, m = Multipllett, br = breites Signal, p = pseudo. Für die Zuordnung der Signale werden folgende Atomnummierungen verwendet:



Schema 11 Atomnummierung für ein 1-Alkylimidazol (Imⁿ, $n = 6, 10 - 12$) und für das 1-Dodecyl-3-methylimidazoliumkation.

Die Messung der IR-Spektren erfolgte an einem Spektrometer des Typs BRUKER ALPHA ATR-FT-IR in einem Handschuhkasten, wenn die Angabe (Substanz) gemacht ist, und an einem NICOLET 510 M FT-IR-Spektrometer unter Verwendung von KBr-Einkristallplatten, wenn (Nujol) angegeben ist. Zur Bezeichnung der Intensität der Absorptionsbanden werden folgende Abkürzungen verwendet: vw = sehr schwach (engl. *very weak*), w = schwach (engl. *weak*), m = mittel (engl. *medium*), s = stark (engl. *strong*), vs = sehr stark (engl. *very strong*).

ESI-Massenspektren wurden unter Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel an einem Spektrometer des Typs TSQ 700 (FINNIGAN) oder LTQ FT Ultra (THERMO FISHER SCIENTIFIC) aufgenommen. Wenn die Hochauflösung eines Signals angegeben ist, stimmt das beobachtete Isotopenmuster mit der simulierten natürlichen Isotopenverteilung mit einer Genauigkeit von ± 3 Millimassen überein.

Elementaranalysen wurden mittels eines HERAEUS CHN Rapid-Analysators oder eines ELEMENTAR CHNS-Elementanalysators des Typs vario MICRO cube durchgeführt.

Die Abbildungen der Kristallstrukturen wurden mittels des Programmes DIAMOND 3.2g generiert.^[93] Die Ellipsoide sind stets für 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Die Wasserstoffatome sind in allen Kristallstrukturbildern der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Die Kupferebenenabstände der metallo-laminaren Schichtstrukturen wurden mit dem Programm MERCURY 2.4 bestimmt.^[94] Alle Recherchen hinsichtlich Festkörperstrukturen beziehungsweise Strukturmotiven wurden unter Verwendung der *Cambridge Structural Database* (Version 5.32, letzte Aktualisierung: August 2011) durchgeführt.

4.2 Synthese

Die Darstellung und vollständig Charakterisierung der im Folgenden mit # gekennzeichneten Verbindungen erfolgten bereits in einer früheren Arbeit der Autorin der vorliegenden Dissertation.^[1] Die Synthesen wurden jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit zum Teil optimiert.

4.2.1 Darstellung von 1-Alkylimidazolen (Im^n , $n = 6, 10 - 12$)

Die Synthese der 1-Alkylimidazole erfolgte in Anlehnung an eine Literaturvorschrift,^[55] wobei ein wesentlicher Unterschied zu der literaturbekannten Synthese darin bestand, dass auf den Einsatz eines Phasentransferkatalysators verzichtet wurde. Darüber hinaus wurden Modifikationen bezüglich der Reaktionstemperatur und der Reinigung des Produktes vorgenommen. Im Folgenden wird die Darstellung der 1-Alkylimidazole exemplarisch für das 1-Hexylimidazol (Im^6) beschrieben.

1-Hexylimidazol

Zu einer kräftig gerührten Suspension von NaH (9.36 g, 0.39 mol) in THF (500 mL) wurde bei Raumtemperatur langsam eine Lösung von Imidazol (23.83 g, 0.35 mol) in THF (200 mL) getropft. Nachdem die Reaktionsmischung über Nacht weitergerührt worden und die Deprotonierung abgeschlossen war, wurde zum Sieden erhitzt. 1-Bromhexan (57.77 g, 0.35 mol) wurde über einen Zeitraum von etwa 1 h zu dem siedenden Reaktionsgemisch getropft. Es wurde für weitere 6 h zum Sieden erhitzt und dann über Nacht bei 60 °C Ölbadtemperatur weitergerührt. Nach Abkühlen der Reaktionsmischung auf Raumtemperatur wurden ausgefallenes NaBr und nicht umgesetztes NaH durch Filtration über Diatomeenerde abgetrennt. Das Filtrat wurde am Rotationsverdampfer bis zur Trockne eingengt und der blassgelbe, viskose Rückstand durch eine fraktionierte Vakuumdestillation (ca. 80 °C, 0.1 mbar) über CaH_2 gereinigt. Das Produkt wurde in Form einer farblosen, viskosen Flüssigkeit in guter Ausbeute (ca. 75%) erhalten.

4.2.2 Katalytische ionische Flüssigkeiten vom Typ I

Im Folgenden wird die Darstellung von $[\text{Cu}(\text{Im}^n)_4]\text{PF}_6$ ($n = 6, 12$) für das 1-Hexylimidazolderivat (Im^6) ausführlich beschrieben, während für das 1-Dodecylimidazolderivat ausschließlich die zur Charakterisierung und Identifizierung erforderlichen Daten aufgeführt werden.

$[\text{Cu}(\text{Im}^6)_4]\text{PF}_6$ (**1**)

Ein Gemisch aus $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{PF}_6$ (3.54 g, 9.50 mmol) und Im^6 (5.78 g, 37.98 mmol) wurde zwecks Homogenisierung etwa 10 min lang bei Raumtemperatur mit Ultraschall behandelt. Das während der Reaktion entstandene Nebenprodukt CH_3CN wurde im Feinvakuum vollständig entfernt und der zurückgebliebene viskose Rückstand gefriergetrocknet. **1** wurde als nahezu farblose, viskose Flüssigkeit erhalten. **Ausbeute:** 7.69 g (99%). $T_g = -76.4$ °C. **$^1\text{H-NMR}$** (300.1 MHz, $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$): $\delta = 0.87$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 12 H; CH_3), 1.18-1.40 (m, 24 H; $\text{CH}_2(8-10)$), 1.77 (quin, $^3J_{\text{HH}}$

= 6.9 Hz, 8 H; CH₂(7)), 3.99 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 8 H; CH₂(6)), 7.40 (br, 8 H; CH(4,5)), 7.89 (br s, 4 H; C2-H) ppm. ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₃]CH₃CN): δ = 14.3 (CH₃), 23.2, 26.8, 31.5, 31.9 (CH₂(7-10)), 48.6 (CH₂(6)) ppm. ¹⁹F-NMR (282.4 MHz, [D₃]CH₃CN): δ = -70.9 (d, ¹J_{PF} = 707 Hz; PF₆⁻) ppm. ³¹P-NMR (121.5 MHz, [D₃]CH₃CN): δ = -145.2 (sept, ¹J_{PF} = 707 Hz; PF₆⁻) ppm. IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3134 (vw), 2954 (w), 2929 (w), 2859 (w), 1586 (vw), 1515 (w), 1456 (w), 1402 (vw), 1378 (w), 1362 (w), 1283 (w), 1234 (w), 1108 (w), 1089 (w), 1030 (vw), 930 (vw), 834 (vs), 733 (m), 661 (m), 627 (w), 556 (m), 471 (vw), 450 (vw) cm⁻¹. **ESI-MS (positiver Modus):** m/z (%) = 153.1385 (19, [Im⁶+H]⁺; berechnet für C₉H₁₇N₂: 153.1386), 256 (12, [Cu(CH₃CN)(Im⁶)⁺], 367.1913 (100, [Cu(Im⁶)₂]⁺; berechnet für C₁₈H₃₂CuN₄: 367.1917). **ESI-MS (negativer Modus):** m/z (%) = 144.9647 (100, [PF₆]⁻; berechnet für F₆P: 144.9647). **Elementaranalyse** berechnet für C₃₆H₆₄CuF₆N₈P (817.47 g/mol): C 52.89, H 7.89, N 13.71%; gefunden: C 52.57, H 7.60, N 13.76%.

[Cu(Im¹²)₄]PF₆ (2)[#]

Farbloser Feststoff. **Ausbeute:** quantitativ. T_m = 27.0 °C, T_{decomp} = 234.0 °C. ¹H-NMR (300.1 MHz, [D₃]CH₃CN): δ = 0.88 (t, ³J_{HH} = 6.2 Hz, 12 H; CH₃), 1.26 (br s, 72 H; CH₂(8-16)), 1.76 (quin, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 8 H; CH₂(7)), 3.98 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 8 H; CH₂(6)), 6.61-7.42 (m, 8 H; CH(4,5)), 7.66 (br s, 4 H; C2-H) ppm. ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₃]CH₃CN): δ = 14.4 (CH₃), 23.4, 27.1, 29.7, 30.1, 30.2, 30.3, 30.4, 31.5, 32.7 (CH₂(7-16)), 48.1 (CH₂(6)) ppm. ¹⁹F-NMR (282.4 MHz, [D₃]CH₃CN, ohne C₆F₆-Standard gemessen): δ = -72.9 (d, ¹J_{PF} = 706 Hz; PF₆⁻) ppm. ³¹P-NMR (121.5 MHz, [D₃]CH₃CN): δ = -145.3 (sept, ¹J_{PF} = 707 Hz; PF₆⁻) ppm. IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3138 (w), 2922 (vs), 2852 (vs), 1684 (w), 1516 (s), 1465 (s), 1403 (m), 1376 (m), 1284 (m), 1236 (s), 1108 (s), 1088 (s), 1032 (m), 836 (vs), 732 (s), 661 (s), 627 (m), 557 (s) cm⁻¹. **ESI-MS (positiver Modus):** m/z (%) = 237.2325 (47, [Im¹²+H]⁺; berechnet für C₁₅H₂₉N₂: 237.2325), 340 (56, [Cu(CH₃CN)(Im¹²)⁺], 535.3793 (100, [Cu(Im¹²)₂]⁺; berechnet für C₃₀H₅₆CuN₄: 535.3796). **ESI-MS (negativer Modus):** m/z (%) = 144.9645 (100, [PF₆]⁻; berechnet für F₆P: 144.9647), 313 (43, [2×PF₆+Na]⁻). **Elementaranalyse** berechnet für C₆₀H₁₁₂CuF₆N₈P (1154.11 g/mol): C 62.44, H 9.78, N 9.71%; gefunden: C 62.15, H 9.74, N 10.13%. Einkristalle von **2** wurden aus MeOH bei Raumtemperatur erhalten.

Versuch zur Darstellung von [Cu(Im¹²)₄]Cl

Zu CuCl (100 mg, 1.01 mmol) wurde eine Lösung von Im¹² (979 mg, 4.14 mmol) in CH₃CN (20 mL) gegeben. Nachdem die Reaktionsmischung für 2 h bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde auf 5 mL Lösungsvolumen eingengt. Bei -20 °C wurde ein farbloser Feststoff erhalten. Nach Dekantieren der überstehenden Lösung bei -25 °C wurde das Produkt im Feinvakuum getrocknet. Die NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten des blassgelben, bei Raumtemperatur als viskose Substanz vorliegenden Produktes sind im Folgenden aufgeführt: ¹H-NMR (300.1 MHz, [D₃]CH₃CN): δ = 0.88 (t, ³J_{HH} = 6.7 Hz, 3 H; CH₃), 1.26 (br s, 18 H; CH₂(8-16)), 1.75 (quin, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2 H; CH₂(7)), 3.96 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 2 H; CH₂(6)), 7.20 (br, 2

H; CH(4,5)), 7.71 (br s, 1 H; C2-H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$): $\delta = 14.4$ (CH_3), 23.4, 27.1, 29.7, 30.1, 30.16, 30.24, 30.3, 31.6, 32.6 ($\text{CH}_2(7-16)$) ppm. **ESI-MS (positiver Modus):** m/z (%) = 237.2323 (71, $[\text{Im}^{12}+\text{H}]^+$; berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{29}\text{N}_2$: 237.2325), 340 (4, $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{Im}^{12})]^+$), 473 (40), 535.3788 (100, $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2]^+$; berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{CuN}_4$: 535.3796).

Nach Aufbewahrung der Schmelze über einen längeren Zeitraum in einem Handschuhkasten wurden für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2\text{Cl}]$ (**3**) erhalten.

4.2.3 Katalytische ionische Flüssigkeiten vom Typ II

Nachfolgend wird die Darstellung von $[\text{Cu}(\text{Im}^n)_2][\text{CuX}_2]$ ($n = 6, 10 - 12$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) für die 1-Hexylimidazolderivate (Im^6) ausführlich beschrieben, während für die übrigen Derivate ausschließlich die zur Charakterisierung und Identifizierung erforderlichen Daten aufgeführt sind.

$[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2][\text{CuCl}_2]$ (**4**)

In einem SCHLENK-Rohr wurde zu einem Gemisch aus CuCl (2.97 g, 30.00 mmol) und Im^6 (4.84 g, 31.80 mmol) CH_3CN (5 mL) gegeben. Nachdem die Reaktionsmischung ca. 15 min lang bei Raumtemperatur mit Ultraschall behandelt worden war, wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und der viskose Rückstand mit Et_2O (20 mL) digeriert. Nach Phasenseparation wurde die etherische Phase dekantiert. Insgesamt wurde der Rückstand drei Mal mit Et_2O digeriert. Nach Trocknen des viskosen Rückstandes im Feinvakuum wurde **4** als nahezu farblose, viskose Flüssigkeit erhalten. **Ausbeute:** 7.46 g (99%). $T_g = -60.3$ °C. $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$): $\delta = 0.87$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6 H; CH_3), 1.17-1.38 (m, 12 H; $\text{CH}_2(8-10)$), 1.76 (quin, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 4 H; $\text{CH}_2(7)$), 4.00 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 4 H; $\text{CH}_2(6)$), 7.10 (br s, 2 H; $\text{CH}(4,5)$), 7.21 (br s, 2 H; $\text{CH}(4,5)$), 7.85 (br s, 2 H; C2-H) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$): $\delta = 14.2$ (CH_3), 23.2, 26.7, 31.2, 31.9 ($\text{CH}_2(7-10)$), 48.5 ($\text{CH}_2(6)$), 129.6 ($\text{CH}(4,5)$) ppm. **IR** (Substanz): $\tilde{\nu} = 3116$ (m), 3038 (vw), 2953 (m), 2926 (m), 2856 (m), 1692 (vw), 1597 (w), 1521 (m), 1454 (m), 1403 (w), 1377 (m), 1285 (m), 1234 (m), 1110 (s), 1094 (s), 1029 (w), 1001 (vw), 959 (w), 831 (m), 737 (s), 656 (vs), 628 (m) cm^{-1} . **ESI-MS (positiver Modus):** m/z (%) = 256 (20, $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{Im}^6)]^+$), 367.1912 (100, $[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2]^+$; berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{CuN}_4$: 367.1917). **ESI-MS (negativer Modus):** m/z (%) = 132.8676 (84, $[\text{CuCl}_2]^-$; berechnet für Cl_2Cu : 132.8679), 224 (100), 230.7661 (92, $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]^-$; berechnet für Cl_3Cu_2 : 230.7663), 333 (16). **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{18}\text{H}_{32}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_4$ (502.48 g/mol): C 43.03, H 6.42, N 11.15%; gefunden: C 43.92, H 11.42, N 6.50%.

$[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2][\text{CuBr}_2]$ (**5**)

Gemäß der gleichen Vorgehensweise wie im Falle von **4**, jedoch unter Verwendung von CuBr anstelle von CuCl , wurde **5** als blassgelbe, viskose Flüssigkeit erhalten. **Ausbeute:** quantitativ. $\rho =$

1.51 g/cm³ (20 °C).^{xvi} $T_g = -53.9$ °C. **¹H-NMR** (300.1 MHz, [D₃]CH₃CN): $\delta = 0.87$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 6 H; CH₃), 1.16-1.40 (m, 12 H; CH₂(8-10)), 1.76 (quin, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 4 H; CH₂(7)), 3.99 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 4 H; CH₂(6)), 6.82-7.46 (m, 4 H, CH(4,5)), 7.89 (br s, 2 H; C2-H) ppm. **¹³C-NMR** (75.5 MHz, [D₃]CH₃CN): $\delta = 14.2$ (CH₃), 23.1, 26.7, 31.3, 31.8 (CH₂(7-10)), 48.5 (CH₂(6)), 129.8 (CH(4,5)) ppm. **IR** (Substanz): $\tilde{\nu} = 3114$ (m), 3034 (vw), 2953 (m), 2926 (m), 2856 (m), 1685 (vw), 1595 (w), 1519 (m), 1453 (m), 1403 (w), 1377 (m), 1360 (w), 1343 (w), 1283 (m), 1232 (m), 1185 (vw), 1109 (s), 1090 (s), 1029 (w), 1001 (vw), 956 (w), 945 (w), 891 (vw), 826 (m), 735 (s), 656 (vs), 627 (m) cm⁻¹. **ESI-MS (positiver Modus)**: m/z (%) = 256 (18, [Cu(CH₃CN)(Im⁶)⁺], 367.1911 (100, [Cu(Im⁶)₂]⁺; berechnet für C₁₈H₃₂CuN₄: 367.1917). **ESI-MS (negativer Modus)**: m/z (%) = 222.7648 (99, [CuBr₂]⁻; berechnet für Br₂Cu: 222.7648), 312 (100), 364.6143 (36, [Cu₂Br₃]⁻; berechnet für Br₃Cu₂: 364.6128). **Elementaranalyse** berechnet für C₁₈H₃₂Br₂Cu₂N₄ (591.38 g/mol): C 36.56, H 5.45, N 9.47%; gefunden: C 37.46, H 5.60, N 9.76%.

[Cu(Im¹⁰)₂][CuCl₂] (6)

Farblos, feinkristalliner Feststoff. **Ausbeute**: quantitativ. $T_m = 65$ °C (optisch). **¹H-NMR** (300.1 MHz, [D₃]CH₃CN): $\delta = 0.87$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 6 H; CH₃), 1.26 (br s, 28 H; CH₂(8-14)), 1.77 (quin, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 4 H; CH₂(7)), 4.00 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 4 H; CH₂(6)), 7.34 (br s, 4 H; CH(4,5)), 8.00 (br s, 2 H; C2-H) ppm. **¹³C-NMR** (75.5 MHz, [D₃]CH₃CN): $\delta = 14.4$ (CH₃), 23.4, 27.0, 29.7, 30.0, 30.1, 30.2, 31.2, 32.6, (CH₂(7-14)), 48.8 (CH₂(6)) ppm. **IR** (Substanz): $\tilde{\nu} = 3143$ (vw), 3122 (m), 3115 (m), 3048 (vw), 2949 (m), 2916 (vs), 2848 (s), 1711 (vw), 1690 (vw), 1663 (vw), 1611 (w), 1533 (m), 1520 (m), 1466 (s), 1441 (m), 1400 (w), 1376 (m), 1341(w), 1308 (vw), 1289 (m), 1269 (m), 1238 (m), 1211 (w), 1179 (vw), 1110 (vs), 1063 (m), 1041 (m), 1028 (m), 1015 (m), 998 (vw), 980 (vw), 962 (m), 909 (vw), 890 (vw), 845 (m), 833 (m), 792 (w), 757 (vs), 730 (m), 721 (m), 654 (vs), 631 (m), 505 (w), 479 (w), 439 (w) cm⁻¹. **ESI-MS (positiver Modus)**: m/z (%) = 145 (15), 209.2011 (58, [Im¹⁰+H]⁺; berechnet für C₁₃H₂₅N₂: 209.2012), 312.1492 (43, [Cu(CH₃CN)(Im¹⁰)⁺]; berechnet für C₁₅H₂₇CuN₃: 312.1496), 479.3164 (100, [Cu(Im¹⁰)₂]⁺; berechnet für C₂₆H₄₈CuN₄: 479.3170). **ESI-MS (negativer Modus)**: m/z (%) = 132.8679 (29, [CuCl₂]⁻; berechnet für Cl₂Cu: 132.8679), 215 (100). **Elementaranalyse** berechnet für C₂₆H₄₈Cl₂Cu₂N₄ (614.69 g/mol): C 50.80, H 7.87, N 9.11%; gefunden: C 50.56, H 7.96, N 9.51%. Für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **6** wurden aus CH₃CN bei +4 °C erhalten.

[Cu(Im¹⁰)₂][CuBr₂] (7)

Farblos, feinkristalliner Feststoff. **Ausbeute**: quantitativ. $T_m = 55$ °C (optisch). **¹H-NMR** (300.1 MHz, [D₃]CH₃CN): $\delta = 0.87$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 6 H; CH₃), 1.26 (br s, 28 H; CH₂(8-14)), 1.76 (quin, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 4 H; CH₂(7)), 3.99 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 4 H; CH₂(6)), 7.19 (br s, 4 H; CH(4,5)), 7.90 (br s, 2 H; C2-H) ppm. **¹³C-NMR** (75.5 MHz, [D₃]CH₃CN): $\delta = 14.4$ (CH₃); 23.4, 27.0, 29.7, 30.0, 30.1, 30.2, 31.3, 32.6, (CH₂(7-14)), 48.5 (CH₂(6)), 129.9 (CH(4,5)) ppm. **IR** (Substanz): $\tilde{\nu} =$

^{xvi} Die Dichte dieser Verbindung wurde in der Arbeitsgruppe von WASSERSCHIED bestimmt.

3139 (vw), 3122 (m), 3112 (m), 3049 (vw), 2961 (m), 2948 (m), 2917 (vs), 2848 (s), 1725 (vw), 1710 (vw), 1685 (vw), 1661 (vw), 1622 (w), 1608 (w), 1533 (m), 1520 (m), 1466 (s), 1440 (m), 1398 (w), 1376 (m), 1340 (w), 1307 (vw), 1288 (m), 1269 (m), 1237 (m), 1211 (w), 1179 (vw), 1110 (vs), 1100 (s), 1041 (m), 1028 (m), 1015 (w), 999 (w), 980 (vw), 961 (m), 908 (vw), 890 (vw), 856 (w), 843 (m), 832 (m), 792 (w), 755 (vs), 729 (m), 722 (m), 654 (vs), 630 (m), 504 (w), 479 (w), 460 (vw), 439 (w) cm^{-1} . **ESI-MS (positiver Modus):** m/z (%) = 145 (6), 209.2010 (100, $[\text{Im}^{10}+\text{H}]^+$; berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{N}_2$: 209.2012), 312.1492 (7, $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{Im}^{10})]^+$; berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{27}\text{CuN}_3$: 312.1496), 479.3163 (76, $[\text{Cu}(\text{Im}^{10})_2]^+$; berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{CuN}_4$: 479.3170). **ESI-MS (negativer Modus):** m/z (%) = 222.7647 (19, $[\text{CuBr}_2]^-$; berechnet für Br_2Cu : 222.7648). **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{Br}_2\text{Cu}_2\text{N}_4$ (703.59 g/mol): C 44.38, H 6.88, N 7.96%; gefunden: C 43.99, H 6.91, N 8.28%. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **7** wurden aus $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ bei +4 °C erhalten.

$[\text{Cu}(\text{Im}^{11})_2][\text{CuCl}_2]$ (8**)**

Farbloser, feinkristalliner Feststoff. **Ausbeute:** quantitativ. $T_m = 66$ °C (optisch). **$^1\text{H-NMR}$** (300.1 MHz, $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$): $\delta = 0.87$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 6 H; CH_3), 1.26 (br s, 32 H; $\text{CH}_2(8-15)$), 1.76 (quin, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 4 H; $\text{CH}_2(7)$), 4.00 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 4 H; $\text{CH}_2(6)$), 6.81-7.51 (m, 4 H; $\text{CH}(4,5)$), 7.88 (br s, 2 H; C2-H) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (75.5 MHz, $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$): $\delta = 14.4$ (CH_3), 23.4, 27.0, 29.7, 30.0, 30.1, 30.2, 30.3, 31.3, 32.6 ($\text{CH}_2(7-15)$), 48.6 ($\text{CH}_2(6)$), 129.8 ($\text{CH}(4,5)$) ppm. **IR** (Substanz): $\tilde{\nu} = 3154$ (vw), 3134 (w), 3118 (m), 3055 (vw), 2951 (m), 2913 (vs), 2848 (s), 1684 (vw), 1675 (vw), 1632 (vw), 1611 (w), 1536 (m), 1520 (m), 1495 (w), 1468 (s), 1449 (m), 1401 (m), 1373 (m), 1342 (w), 1328 (w), 1311 (vw), 1291 (m), 1278 (m), 1262 (m), 1241 (m), 1202 (w), 1176 (vw), 1112 (s), 1101 (m), 1090 (m), 1035 (m), 1024 (m), 989 (w), 962 (m), 925 (vw), 884 (m), 869 (w), 840 (s), 808 (m), 770 (m), 754 (vs), 731 (m), 718 (m), 657 (s), 630 (s), 507 (w), 488 (vw), 471 (vw), 445 (m) cm^{-1} . **ESI-MS (positiver Modus):** m/z (%) = 145 (9), 223.2167 (42, $[\text{Im}^{11}+\text{H}]^+$; berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{N}_2$: 223.2169), 326.1650 (33, $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{Im}^{11})]^+$; berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{CuN}_3$: 326.1652), 507.3478 (100, $[\text{Cu}(\text{Im}^{11})_2]^+$; berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{CuN}_4$: 507.3483). **ESI-MS (negativer Modus):** m/z (%) = 124 (31), 132.8678 (49, $[\text{CuCl}_2]^-$; berechnet für Cl_2Cu : 132.8679), 215 (18), 230.7663 (24, $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]^-$; berechnet für Cl_3Cu_2 : 230.7663), 284 (48), 332.6603 (5, $[\text{Cu}_3\text{Cl}_4]^-$; berechnet für Cl_4Cu_3 : 332.6600), 378 (23), 402 (100). **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_4$ (642.75 g/mol): C 52.32, H 8.15, N 8.72%; gefunden: C 51.95, H 8.32, N 8.99%.

$[\text{Cu}(\text{Im}^{11})_2][\text{CuBr}_2]$ (9**)**

Farbloser, feinkristalliner Feststoff. **Ausbeute:** quantitativ. $T_m = 55$ °C (optisch). **$^1\text{H-NMR}$** (300.1 MHz, $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$): $\delta = 0.87$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 6 H; CH_3), 1.25 (br s, 32 H; $\text{CH}_2(8-15)$), 1.77 (quin, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 4 H; $\text{CH}_2(7)$), 4.01 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 4 H; $\text{CH}_2(6)$), 8.09 (br, 1.5 H; $\text{CH}(2,4,5)$) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (75.5 MHz, $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$): $\delta = 14.4$ (CH_3); 23.4, 27.1, 29.7, 30.0, 30.1, 30.2, 30.3, 31.2, 32.6 ($\text{CH}_2(7-15)$), 49.3 ($\text{CH}_2(6)$) ppm. **IR** (Substanz): $\tilde{\nu} = 3138$ (vw), 3122 (m), 3112 (m), 3052

(vw), 2950 (m), 2916 (vs), 2849 (s), 1712 (vw), 1686 (vw), 1663 (vw), 1623 (w), 1607 (w), 1534 (m), 1520 (m), 1469 (m), 1453 (m), 1445 (m), 1437 (m), 1398 (m), 1372 (m), 1351 (w), 1342 (w), 1328 (vw), 1310 (vw), 1292 (m), 1282 (m), 1261 (m), 1236 (m), 1205 (w), 1176 (vw), 1110 (s), 1100 (s), 1085 (m), 1036 (m), 1023 (m), 987 (m), 960 (m), 926 (vw), 887 (w), 858 (m), 844 (m), 833 (m), 796 (m), 762 (s), 752 (m), 729 (m), 718 (m), 654 (vs), 626 (m), 562 (vw), 556 (vw), 535 (w), 508 (vw), 488 (w), 479 (vw), 463 (vw), 446 (m) cm^{-1} . **ESI-MS (positiver Modus):** m/z (%) = 223.2167 (25, $[\text{Im}^{11}+\text{H}]^+$; berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{27}\text{N}_2$: 223.2169), 326.1649 (32, $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{Im}^{11})]^+$; berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{29}\text{CuN}_3$: 326.1652), 507.3475 (100, $[\text{Cu}(\text{Im}^{11})_2]^+$; berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{CuN}_4$: 507.3483). **ESI-MS (negativer Modus):** m/z (%) = 222.7649 (100, $[\text{CuBr}_2]^-$; berechnet für Br_2Cu : 222.7648), 364.6132 (18, $[\text{Cu}_2\text{Br}_3]^-$; berechnet für Br_3Cu_2 : 364.6128). **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{52}\text{Br}_2\text{Cu}_2\text{N}_4$ (731.65 g/mol): C 45.97, H 7.16, N 7.66%; gefunden: C 45.98, H 7.35, N 8.07%.

Anmerkung: Die Signale der aromatischen Protonen fallen zusammen, wobei jedoch eine zu geringe Signalfläche erhalten wird. Zu erwarten ist in diesem Falle ein Integral von sechs.

$[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2][\text{CuCl}_2]$ (10)[#]

Farbloser, feinkristalliner Feststoff. **Ausbeute:** quantitativ. $T_m = 73.0\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{decomp}} = 281.4\text{ }^\circ\text{C}$. **$^1\text{H-NMR}$** (300.1 MHz, $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$): $\delta = 0.87$ (t, $^3J_{\text{HHH}} = 6.5$ Hz, 6 H; CH_3), 1.26 (br s, 36 H; $\text{CH}_2(8-16)$), 1.76 (quin, $^3J_{\text{HHH}} = 7.1$ Hz, 4 H; $\text{CH}_2(7)$), 4.00 (t, $^3J_{\text{HHH}} = 7.1$ Hz, 4 H; $\text{CH}_2(6)$), 7.09 (br s, 2 H; $\text{CH}(4,5)$), 7.20 (br s, 2 H; $\text{CH}(4,5)$), 7.84 (br s, 2 H; C2-H) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (75.5 MHz, $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$): $\delta = 14.4$ (CH_3), 23.4, 27.0, 29.7, 30.07, 30.12, 30.2, 30.3, 31.3, 32.6 ($\text{CH}_2(7-16)$), 48.5 ($\text{CH}_2(6)$) ppm. **IR** (Substanz): $\tilde{\nu} = 3122$ (m), 3051 (w), 2949 (m), 2916 (vs), 2847 (s), 1690 (w), 1610 (w), 1533 (m), 1520 (m), 1466 (m), 1442 (m), 1399 (w), 1375 (m), 1357 (m), 1288 (m), 1255 (w), 1240 (m), 1110 (s), 1053 (m), 1039 (m), 1026 (m), 1006 (w), 962 (m), 890 (w), 845 (m), 833 (m), 757 (vs), 730 (m), 721 (m), 654 (s), 630 (m), 506 (w), 444 (w), 428 (w) cm^{-1} . **ESI-MS (positiver Modus):** m/z (%) = 237 (83, $[\text{Im}^{12}+\text{H}]^+$), 340.1809 (80, $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{Im}^{12})]^+$; berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{CuN}_3$: 340.1809), 535.3793 (100, $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2]^+$; berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{CuN}_4$: 535.3796). **ESI-MS (negativer Modus):** m/z (%) = 132.8681 (33, $[\text{CuCl}_2]^-$; berechnet für Cl_2Cu : 132.8679), 179 (100), 223 (74), 230.7666 (23, $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]^-$; berechnet für Cl_3Cu_2 : 230.7652), 277 (22), 323 (19). **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{Cl}_2\text{Cu}_2\text{N}_4$ (670.80 g/mol): C 53.72, H 8.41, N 8.35%; gefunden: C 53.87, H 8.58, N 8.45%.

$[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2][\text{CuBr}_2]$ (11)[#]

Farbloser, feinkristalliner Feststoff. **Ausbeute:** quantitativ. $T_m = 66.0\text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{decomp}} = 278.3\text{ }^\circ\text{C}$. **$^1\text{H-NMR}$** (300.1 MHz, $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$): $\delta = 0.88$ (t, $^3J_{\text{HHH}} = 6.6$ Hz, 6 H; CH_3), 1.26 (br s, 36 H; $\text{CH}_2(8-16)$), 1.76 (quin, $^3J_{\text{HHH}} = 7.0$ Hz, 4 H; $\text{CH}_2(7)$), 3.99 (t, $^3J_{\text{HHH}} = 7.2$ Hz, 4 H; $\text{CH}_2(6)$), 7.15 (br, 4 H; $\text{CH}(4,5)$), 7.87 (br s, 2 H; C2-H) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (75.5 MHz, $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$): $\delta = 14.4$ (CH_3), 23.4, 27.0, 29.7, 30.0, 30.1, 30.2, 30.3, 30.9, 31.3, 32.6 ($\text{CH}_2(7-16)$), 48.8 ($\text{CH}_2(6)$) ppm. **IR** (Substanz): $\tilde{\nu} = 3122$ (m), 3112 (m), 3049 (w), 2949 (m), 2916 (vs), 2847 (s), 1685 (w), 1608 (w), 1533 (m), 1520 (m),

1465 (m), 1442 (m), 1397 (w), 1376 (w), 1341 (w), 1288 (m), 1255 (w), 1239 (m), 1110 (m), 1100 (m), 1053 (w), 1039 (w), 1026 (w), 960 (w), 889 (w), 843 (m), 832 (m), 755 (s), 728 (m), 722 (m), 654 (s), 630 (m), 505 (w), 444 (w), 427 (w) cm^{-1} . **ESI-MS (positiver Modus):** m/z (%) = 237 (45, $[\text{Im}^{12}+\text{H}]^+$), 340.1805 (24, $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{Im}^{12})]^+$; berechnet für $\text{C}_{17}\text{H}_{31}\text{CuN}_3$: 340.1809), 535.3786 (100, $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2]^+$; berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{CuN}_4$: 535.3796). **ESI-MS (negativer Modus):** m/z (%) = 222.7651 (25, $[\text{CuBr}_2]^-$; berechnet für Br_2Cu : 222.7648), 264 (57), 313 (88). **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{56}\text{Br}_2\text{Cu}_2\text{N}_4$ (759.70 g/mol): C 47.43, H 7.43, N 7.38%; gefunden: C 47.44, H 7.53, N 7.32%. Einkristalle von **11** wurden aus $\text{CH}_3\text{CN}/\text{Et}_2\text{O}$ bei -20°C erhalten.

4.2.4 Neutralverbindungen des Typs $[\text{Cu}(\text{Im}^n)\text{I}]_m$

Im Folgenden wird die Darstellung von $[\text{Cu}(\text{Im}^n)\text{I}]_m$ ($n = 10, 12, m = 6; n = 11, m = 2$) für das 1-Dodecylimidazolderivat (Im^{12}) ausführlich beschrieben, während für die übrigen Derivate neben einer wichtigen Modifizierung der allgemeinen Vorschrift die zur Charakterisierung und Identifizierung erforderlichen Daten aufgeführt werden.

$[\text{Cu}(\text{Im}^{12})\text{I}]_6$ (**12**)[#]

Zu einem Gemisch aus CuI (9.52 g, 50.00 mmol) und Im^{12} (12.53 g, 53.00 mmol) wurde CH_3CN (50 mL) gegeben. Nachdem das Reaktionsgemisch für ca. 30 min bei Raumtemperatur mit Ultraschall behandelt worden war, wurde das Lösungsmittel vollständig im Feinvakuum entfernt. Der so erhaltene nahezu farblose Feststoff wurde drei Mal mit Et_2O digeriert und dann im Feinvakuum getrocknet. **12** wurde als farbloser Feststoff isoliert. **Ausbeute:** ca. 70%. $T_m = 76.7^\circ\text{C}$, $T_{\text{decomp}} = 253.5^\circ\text{C}$. **¹H-NMR** (300.1 MHz, $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$): $\delta = 0.88$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 18 H; CH_3), 1.26 (br s, 108 H; $\text{CH}_2(8-16)$), 1.68-1.84 (m, 12 H; $\text{CH}_2(7)$), 4.00 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.3$ Hz, 12 H; $\text{CH}_2(6)$), 7.75 (br, 6.5 H; $\text{CH}(2,4,5)$) ppm. **¹³C-NMR** (75.5 MHz, $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$): $\delta = 14.4$ (CH_3), 23.4, 27.1, 29.7, 30.1, 30.16, 30.25, 30.3, 31.4, 32.7 ($\text{CH}_2(7-16)$) ppm. **IR** (Nujol): $\tilde{\nu} = 3129$ (w), 3111 (m), 1601 (w), 1524 (m), 1516 (m), 1285 (m), 1235 (m), 1109 (s), 1037 (m), 1024 (m), 937 (m), 827 (m), 814 (m), 745 (m), 731 (m), 654 (m), 627 (m), 619 (m) cm^{-1} . **ESI-MS (positiver Modus):** m/z (%) = 237 (25, $[\text{Im}^{12}+\text{H}]^+$), 340 (12, $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{Im}^{12})]^+$), 535 (100, $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2]^+$). **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{90}\text{H}_{168}\text{Cu}_6\text{I}_6\text{N}_{12}$ (2561.08 g/mol): C 42.21, H 6.61, N 6.56%; gefunden: C 42.20, H 6.63, N 6.82%. Bei Einsatz eines $\text{CuI} : \text{Im}^{12}$ -Verhältnisses von 1 : 2 anstelle von 1 : 1 wurde ebenfalls Verbindung **12** isoliert. Einkristalle von **12** wurden durch Umkristallisation aus CH_3CN bei Raumtemperatur erhalten.

Anmerkung: Die Signale der aromatischen Protonen fallen zusammen, wobei allerdings eine zu geringe Signalfäche erhalten wird. Zu erwarten ist in diesem Falle ein Integral von achtzehn.

$[\text{Cu}(\text{Im}^{10})\text{I}]_6$ (**13**)

Im Unterschied zur Darstellung von **12** wurde mit *n*-Pentan digeriert, da sich **13** in Et_2O vollständig löst. **Ausbeute:** ca. 65%. $T_m = 48^\circ\text{C}$ (optisch). **¹H-NMR** (300.1 MHz, $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$): $\delta = 0.87$ (t,

$^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 18 H; CH₃), 1.26 (br s, 84 H; CH₂(8-14)), 1.75 (quin, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 12 H; CH₂(7)), 3.98 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 12 H; CH₂(6)), 7.21 (br s, 12 H; CH(4,5)), 7.88 (br s, 6 H; C2-H) ppm. **¹³C-NMR** (75.5 MHz, [D₃]CH₃CN): $\delta = 14.4$ (CH₃), 23.4, 27.1, 29.7, 30.0, 30.16, 30.20, 31.4, 32.6 (CH₂(7-14)), 48.4 (CH₂(6)), 129.7 (CH(4,5)) ppm. **IR** (Substanz): $\tilde{\nu} = 3129$ (w), 3112 (m), 2951 (m), 2914 (vs), 2869 (m), 2847 (s), 1708 (vw), 1670 (vw), 1650 (vw), 1631 (vw), 1611 (w), 1601 (w), 1576 (vw), 1523 (m), 1514 (m), 1466 (s), 1439 (m), 1397 (m), 1373 (m), 1337 (w), 1280 (m), 1265 (w), 1231 (m), 1207 (w), 1179 (vw), 1142 (vw), 1120 (w), 1108 (s), 1092 (s), 1063 (w), 1038 (s), 1026 (m), 1014 (m), 998 (w), 980 (vw), 937 (m), 906 (vw), 888 (vw), 859 (vw), 826 (m), 813 (s), 793 (w), 742 (vs), 729 (m), 720 (m), 653 (vs), 626 (m), 619 (m), 507 (vw), 477 (w), 436 (w) cm⁻¹. **ESI-MS (positiver Modus):** m/z (%) = 145 (16), 209.2010 (100, [Im¹⁰+H]⁺; berechnet für C₁₃H₂₅N₂: 209.2012), 312.1492 (53, [Cu(CH₃CN)(Im¹⁰)]⁺; berechnet für C₁₅H₂₇CuN₃: 312.1496), 479.3163 (99, [Cu(Im¹⁰)₂]⁺; berechnet für C₂₆H₄₈CuN₄: 479.3170). **ESI-MS (negativer Modus):** m/z (%) = 127 (27), 316.7390 (100, [CuI₂]⁻; berechnet für CuI₂: 316.7391). **Elementaranalyse** berechnet für C₇₈H₁₄₄Cu₆I₆N₁₂ (2392.76 g/mol): C 39.15, H 6.07, N 7.02%; gefunden: C 39.16, H 6.20, N 7.21%. Einkristalle von **13** wurden aus CH₃CN bei +4 °C erhalten.

[Cu(Im¹¹)I]₂ (**14**)

Aus demselben Grund wie im Falle von **13** wurde mit *n*-Pentan digeriert. **Ausbeute:** ca. 70%. **T_m** = 60 °C (optisch). **¹H-NMR** (300.1 MHz, [D₃]CH₃CN): $\delta = 0.88$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 6 H; CH₃), 1.26 (br s, 32 H; CH₂(8-15)), 1.77 (quin, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 4 H; CH₂(7)), 4.00 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 4 H; CH₂(6)), 7.87 (br, 6 H; CH(2,4,5)) ppm. **¹³C-NMR** (75.5 MHz, [D₃]CH₃CN): $\delta = 14.4$ (CH₃), 23.4, 27.1, 29.7, 30.0, 30.2, 30.3, 31.4, 32.6 (CH₂(7-15)), 48.4 (CH₂(6)) ppm. **IR** (Substanz): $\tilde{\nu} = 3150$ (vw), 3125 (w), 2947 (s), 2912 (vs), 2848 (s), 1703 (vw), 1683 (vw), 1657 (vw), 1595 (w), 1576 (vw), 1525 (m), 1517 (m), 1469 (m), 1450 (m), 1404 (w), 1391 (w), 1374 (m), 1316 (vw), 1288 (w), 1275 (w), 1261 (w), 1235 (m), 1203 (w), 1126 (w), 1107 (s), 1085 (vs), 1034 (m), 1024 (m), 989 (w), 947 (m), 927 (vw), 887 (vw), 853 (w), 829 (s), 779 (vw), 744 (vs), 720 (m), 654 (s), 625 (m), 506 (vw), 485 (vw), 437 (vw) cm⁻¹. **ESI-MS (positiver Modus):** m/z (%) = 145 (14), 223.2166 (100, [Im¹¹+H]⁺; berechnet für C₁₄H₂₇N₂: 223.2169), 326.1649 (24, [Cu(CH₃CN)(Im¹¹)]⁺; berechnet für C₁₆H₂₉CuN₃: 326.1652), 507.3476 (41, [Cu(Im¹¹)₂]⁺; berechnet für C₂₈H₅₂CuN₄: 507.3483). **ESI-MS (negativer Modus):** m/z (%) = 127 (25), 316.7390 (100, [CuI₂]⁻; berechnet für CuI₂: 316.7391). **Elementaranalyse** berechnet für C₂₈H₅₂Cu₂I₂N₄ (825.64 g/mol): C 40.73, H 6.35, N 6.79%; gefunden: C 40.84, H 6.46, N 6.95%. Einkristalle von **14** wurden durch Umkristallisation aus CH₃CN bei Raumtemperatur erhalten.

4.2.5 katalytische ionische Flüssigkeiten vom Typ III

[DMIM][CuCl₂] (**15**)

In einem SCHLENK-Rohr wurde zu CuCl (200 mg, 2.02 mmol) eine Lösung von 1-Dodecyl-3-methylimidazoliumchlorid ([DMIM]Cl) (580 mg, 2.02 mmol) in CH₃CN (5 mL) gegeben. Das

Reaktionsgemisch wurde bei Raumtemperatur für etwa 10 min mit Ultraschall behandelt. Anschließend wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und der blassgelbe, hochviskose Rückstand gefriergetrocknet. **Ausbeute:** 772 mg (99%). $T_m = -16.2\text{ °C}$, $T_{\text{decomp}} = 293.0\text{ °C}$. **$^1\text{H-NMR}$** (300.1 MHz, $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$): $\delta = 0.80\text{-}0.92$ (m, 3 H; CH_2CH_3), 1.18-1.36 (m, 18 H; $\text{CH}_2(8\text{-}16)$), 1.72-1.88 (m, 2 H; $\text{CH}_2(7)$), 3.78-3.86 (m, 3 H; CH_3), 4.06-4.17 (m, 2 H; $\text{CH}_2(6)$), 7.30-7.42 (m, 2 H; $\text{CH}(4,5)$), 8.45-8.52 (m, 1 H; C2-H) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (75.5 MHz, $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$): $\delta = 14.3$ (CH_2CH_3), 23.3, 26.6, 29.5, 30.0, 30.2, 30.3, 30.6, 32.6 ($\text{CH}_2(7\text{-}16)$), 36.9 (CH_3), 50.5 ($\text{CH}_2(6)$), 123.2 ($\text{CH}(4,5)$), 124.6 ($\text{CH}(4,5)$), 136.8 ($\text{CH}(2)$) ppm. **IR** (Substanz): $\tilde{\nu} = 3140$ (w), 3100 (m), 2921 (vs), 2852 (s), 1569 (m), 1464 (m), 1377 (w), 1338 (w), 1165 (s), 1090 (w), 1022 (w), 836 (m), 743 (m), 650 (m), 620 (s), 404 (m) cm^{-1} . **ESI-MS (positiver Modus):** m/z (%) = 251.2479 (100, $[\text{DMIM}]^+$; berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{N}_2$: 251.2482). **ESI-MS (negativer Modus):** m/z (%) = 132.8680 (90, $[\text{CuCl}_2]^-$; berechnet für Cl_2Cu : 132.8679), 170 (20), 230.7666 (5, $[\text{Cu}_2\text{Cl}_3]^-$; berechnet für Cl_3Cu_2 : 230.7652), 321 (10). **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{Cl}_2\text{CuN}_2$ (385.89 g/mol): C 49.80, H 8.10, N 7.26%; gefunden: C 49.64, H 7.83, N 7.32%. Die Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen, die aus der Schmelze bei Raumtemperatur nach mehreren Monaten erhalten wurden, hatte zum Ergebnis, dass es sich um die Verbindung $[\text{DMIM}][\text{CuCl}_2] \cdot [\text{DMIM}]_2[\text{CuCl}_3]$ (**16**) handelte.

$[\text{DMIM}]_3[\text{CuCl}_2][\text{CuCl}_3]$ (16**)**

Die gezielte Synthese von **16** wurde wie folgt durchgeführt: Zu CuCl (200 mg, 2.02 mmol) wurde eine Lösung von $[\text{DMIM}]\text{Cl}$ (869 mg, 3.03 mmol) in CH_3CN (5 mL) gegeben. Nachdem die Reaktionsmischung wurde für ca. 10 min bei Raumtemperatur mit Ultraschall behandelt worden war, wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und der gräuliche, wachsartige Rückstand gefriergetrocknet. **16** wurde in Form einer gräulichen, wachsartigen Substanz isoliert. **Ausbeute:** 1.06 g (99%). $T_m = 26.2\text{ °C}$, $T_{\text{decomp}} = 243.7\text{ °C}$. **$^1\text{H-NMR}$** (300.1 MHz, $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$): $\delta = 0.87$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 9 H; CH_2CH_3), 1.21-1.38 (m, 54 H; $\text{CH}_2(8\text{-}16)$), 1.82 (quin, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 6 H; $\text{CH}_2(7)$), 3.85 (s, 9 H; CH_3), 4.15 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 6 H; $\text{CH}_2(6)$), 7.37-7.40 (m, 3 H; $\text{CH}(4,5)$), 7.40-7.43 (m, 3 H; $\text{CH}(4,5)$), 8.91 (br s, 3 H; C2-H) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (75.5 MHz, $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$): $\delta = 14.4$ (CH_2CH_3), 23.4, 26.7, 29.6, 30.0, 30.1, 30.2, 30.3, 30.6, 32.6 ($\text{CH}_2(7\text{-}16)$), 36.9 (CH_3), 50.5 ($\text{CH}_2(6)$), 123.2 ($\text{CH}(4,5)$), 124.5 ($\text{CH}(4,5)$), 137.3 ($\text{CH}(2)$) ppm. **IR** (Substanz): $\tilde{\nu} = 3138$ (w), 3086 (m), 2950 (m), 2920 (vs), 2850 (s), 1639 (w), 1568 (m), 1464 (m), 1378 (m), 1336 (m), 1288 (w), 1221 (w), 1163 (vs), 1104 (w), 1020 (w), 880 (w), 829 (m), 819 (s), 763 (m), 723 (m), 652 (m), 642 (m), 618 (vs), 601 (m), 411 (s) cm^{-1} . **ESI-MS (positiver Modus):** m/z (%) = 251.2480 (100, $[\text{DMIM}]^+$; berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{31}\text{N}_2$: 251.2482). **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{48}\text{H}_{93}\text{Cl}_5\text{Cu}_2\text{N}_6$ (1058.66 g/mol): C 54.46, H 8.85, N 7.94%; gefunden: C 53.86, H 8.65, N 8.24%.

[DMIM][CuBr₂] (17)

Analog zu Verbindung **15**, jedoch unter Verwendung der entsprechenden Bromide, wurde **17** als nahezu farbloser Feststoff erhalten. **Ausbeute:** quantitativ. $T_m = 26.7$ °C, $T_{decomp} = 322.3$ °C. **¹H-NMR** (300.1 MHz, [D₃]CH₃CN): $\delta = 0.87$ (t, $^3J_{HH} = 6.7$ Hz, 3 H; CH₂CH₃), 1.24-1.34 (m, 18 H; CH₂(8-16)), 1.82 (quin, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, 2 H; CH₂(7)), 3.83 (s, 3 H; CH₃), 4.13 (t, $^3J_{HH} = 7.3$ Hz, 2 H; CH₂(6)), 7.35 (pt, $^{3,4}J_{HH} = 1.7$ Hz, 1 H; CH(4,5)), 7.38 (pt, $^{3,4}J_{HH} = 1.8$ Hz, 1 H; CH(4,5)), 8.50 (br s, 1 H; C2-H) ppm. **¹³C-NMR** (75.5 MHz, [D₃]CH₃CN): $\delta = 14.4$ (CH₂CH₃), 23.3, 26.6, 29.6, 30.0, 30.2, 30.3, 30.6, 32.6 (CH₂(7-16)), 37.0 (CH₃), 50.5 (CH₂(6)), 123.2 (CH(4,5)), 124.6 (CH(4,5)), 136.8 (CH(2)) ppm. **IR** (Substanz): $\tilde{\nu} = 3139$ (w), 3099 (m), 3062 (m), 2915 (vs), 2849 (vs), 1619 (w), 1570 (m), 1466 (m), 1429 (m), 1377 (m), 1337 (m), 1284 (w), 1165 (vs), 1088 (w), 1019 (w), 842 (m), 754 (m), 721 (m), 657 (m), 623 (m), 615 (m), 412 (w) cm⁻¹. **ESI-MS (positiver Modus):** m/z (%) = 251.2480 (100, [DMIM]⁺; berechnet für C₁₆H₃₁N₂: 251.2482). **ESI-MS (negativer Modus):** m/z (%) = 222.7651 (23, [CuBr₂]⁻; berechnet für Br₂Cu: 220.7648), 264 (35), 314 (23). **Elementaranalyse** berechnet für C₁₆H₃₁Br₂CuN₂ (474.79 g/mol): C 40.48, H 6.58, N 5.90%; gefunden: C 40.31, H 6.69, N 5.86%. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle des Tetramers von **17** wurden aus CH₃CN/EtOAc bei +4 °C erhalten.

[DMIM]₂[CuCl₄] (18)

In ein SCHLENK-Rohr, das mit einem Gemisch aus wasserfreiem CuCl₂ (67 mg, 0.50 mmol) und [DMIM]Cl (287 mg, 1.00 mmol) befüllt war, wurde CH₃CN (20 mL) gegeben. Nach etwa zehnmütiger Behandlung des Reaktionsgemisches mit Ultraschall wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und der gelbe, hochviskose Rückstand gefriergetrocknet. **18** wurde in Form eines gelben Feststoffes isoliert. **Ausbeute:** 351 mg (99%). $T_m = 27.3$ °C, $T_{decomp} = 237.2$ °C. **¹H-NMR** (300.1 MHz, [D₃]CH₃CN): $\delta = 0.77$ -0.94 (m, 6 H; CH₂CH₃), 1.18-1.59 (m, 36 H; CH₂(8-16)), 2.09 (br, 4 H; CH₂(7)), 4.12 (s, 6 H; CH₃), 4.32 (br, 4 H; CH₂(6)), 7.41 (s, 4 H; CH(4,5)), 9.33 (br, 2 H; C2-H) ppm. **¹³C-NMR** (75.5 MHz, [D₃]CH₃CN): $\delta = 13.9$ (CH₂CH₃), 22.8, 27.9, 29.6, 29.8, 29.9, 30.0, 30.1, 30.2, 32.1 (CH₂(7-16)), 41.7 (CH₃), 54.0 (CH₂(6)), 123.3 (CH(4,5)), 125.0 (CH(4,5)), 130.5 (CH(2)) ppm. **IR** (Substanz): $\tilde{\nu} = 3143$ (w), 3100 (m), 2916 (vs), 2849 (vs), 1633 (w), 1571 (m), 1558 (m), 1468 (m), 1431 (m), 1375 (w), 1340 (w), 1287 (w), 1166 (vs), 1094 (w), 1022 (w), 859 (m), 838 (m), 765 (m), 720 (m), 662 (m), 653 (m), 619 (vs), 412 (w) cm⁻¹. **ESI-MS (positiver Modus):** m/z (%) = 251.2480 (100, [DMIM]⁺; berechnet für C₁₆H₃₁N₂: 251.2482). **Elementaranalyse** berechnet für C₃₂H₆₂Cl₄CuN₄ (708.23 g/mol): C 54.27, H 8.82, N 7.91%; gefunden: C 53.91, H 8.74, N 7.65%.

[DMIM]₂[CuBr₄] (19)

Analog zu Verbindung **18**, jedoch unter Verwendung der entsprechenden Bromide, wurde **19** als dunkelvioletter Feststoff isoliert. **Ausbeute:** quantitativ. $T_m = 27.3$ °C, $T_{decomp} = 224.2$ °C. **¹H-NMR** (300.1 MHz, [D₃]CH₃CN): $\delta = 0.82$ -0.93 (m, 6 H; CH₂CH₃), 1.18-1.62 (m, 36 H; CH₂(8-16)),

2.12 (br, 4 H; CH₂(7)), 4.17 (s, 6 H; CH₃), 4.41 (br, 4 H; CH₂(6)), 7.50 (s, 4 H; CH(4,5)), 9.52 (br, 2 H; C2-H) ppm. ¹³C-NMR (75.5 MHz, [D₃]CH₃CN): δ = 13.8 (CH₂CH₃), 22.7, 27.9, 29.4, 29.8, 29.9, 30.0, 30.1, 32.0 (CH₂(7-16)), 41.3 (CH₃), 53.2 (CH₂(6)), 123.5 (CH(4,5)), 125.2 (CH(4,5)), 133.2 (CH(2)) ppm. IR (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3133 (w), 3095 (m), 3056 (m), 2953 (m), 2919 (vs), 2851 (vs), 1717 (w), 1569 (m), 1466 (m), 1428 (m), 1376 (m), 1335 (w), 1162 (vs), 1089 (w), 1020 (w), 860 (m), 842 (m), 746 (s), 720 (m), 660 (m), 649 (m), 621 (s). ESI-MS (positiver Modus): m/z (%) = 251.2480 (100, [DMIM]⁺; berechnet für C₁₆H₃₁N₂: 251.2482). Elementaranalyse berechnet für C₃₂H₆₂Br₄CuN₄ (886.03 g/mol): C 43.38, H 7.05, N 6.32%; gefunden: C 43.81, H 7.00, N 6.49%.

4.3 Katalyseexperimente im diskontinuierlichen Verfahren^{xvii}

Für alle im diskontinuierlichen Verfahren durchgeführten Katalyseexperimente kam ein 100 mL V4A Edelstahlautoklav mit einem Glaseinsatz und einem Teflon[®]-beschichteten Magnetührstab zum Einsatz. Der Autoklav war mittels eines EPDM O-Ringes verschlossen und mit einem 100 bar-Manometer sowie zwecks Temperaturkontrolle (± 1 °C) mit einem Pt-100-Thermoelement im Aluminiumheizblock ausgestattet.

Die Analyse aller organischen Katalyseprodukte erfolgte mit Hilfe quantitativer Gaschromatographie, wobei ein HRGC 5300 (CARLO ERBA INSTRUMENTS) zum Einsatz kam, das mit einer deaktivierten Vorsäule (*fused silica*, 5 m \times 0.53 mm, J & W SCIENTIFIC) und einer analytischen Rtx[®]-200-Säule (30 m \times 0.53 mm \times 0.50 μ m, RESTEK) ausgestattet war.

- *Methode A*: Splitinjektor (1 : 20); Flammenionisationsdetektor (FID), $T = 200$ °C; isotherm bei 100 °C; Toluol als interner Standard (IS); Methylpropylketon zur Verdünnung.
- *Methode B*: Splitinjektor (1 : 20); FID, $T = 200$ °C; Temperaturprofil: 90 °C (1 min) \rightarrow 250 °C (45 °C/min, 12 min); Toluol als IS; Cyclohexanon zur Verdünnung.

Die in Tabelle 4 und Tabelle 5 angegebenen Werte für Umsatz und Selektivität wurden auf der Grundlage mindestens zweier Experimente ermittelt, welche innerhalb der Messgenauigkeit identische Ergebnisse lieferten.

4.3.1 Versuchsdurchführung mit isoliertem Katalysator

Methode A: Der mit dem Kupferkomplex (5 mol% Cu bezüglich Methanol) und Methanol (961 mg, 30 mmol) befüllte Glaseinsatz wurde in den Autoklaven eingesetzt. Dem Verschließen des Autoklaven folgte eine zehnminütige Behandlung mit Ultraschall, um die Reaktionsmischung zu homogenisieren. Danach wurde der Autoklav bei Raumtemperatur mit 3 bar O₂ und 50 bar CO befüllt. Nach Trennung von der Gasversorgung wurde der Autoklav in einen auf 150 °C vorgeheizten Aluminiumheizblock eingebracht. Innerhalb von 5 min erreichte der Autoklav die

^{xvii} Im Rahmen der Diplomarbeit der Autorin der vorliegenden Dissertation wurden bereits erste Untersuchungen hinsichtlich der katalytischen Eigenschaften der 1-Dodecylimidazolderivate der ILs der Typen I und II in der kupferkatalysierten Dimethylcarbonatsynthese durchgeführt, und zwar im diskontinuierlichen Verfahren. Die gaschromatographische Analyse erfolgte dabei mittels *Methode A*.

Reaktionstemperatur von 120 °C, bei welcher für 4 h gerührt wurde. Mit Beginn des Entspannens des Autoklaven wurde die Temperatur des Aluminiumheizblockes auf 180 °C erhöht. Der Autoklav wurde über einen Zeitraum von 10 min unter Verwendung zweier hintereinandergeschalteter, N₂₀-gekühlter Kühlfallen entspannt. Schließlich wurden alle flüchtigen Bestandteile bei 180 °C (Temperatur des Aluminiumheizblockes) und 10⁻² mbar in denselben Kühlfallen gesammelt. Zu dem Kondensat wurde Toluol (500 µL) als interner Standard gegeben. Nach Verdünnen des Kondensates mit Methylpropylketon (10 mL) wurde die homogene Mischung mittels quantitativer Gaschromatographie analysiert. Die Identifizierung und Quantifizierung der Produkte erfolgte durch Vergleichen der Retentionszeiten und kalibrierten Integrale mit einer Realprobe.

Methode B: Verglichen mit *Methode A* wurden die fünffache Menge an Methanol (4.81 g, 150 mmol) sowie 5 bar O₂ und 35 bar CO wurden eingesetzt. Nachdem in allen anderen Details analog zu *Methode A* vorgegangen worden war, wurde mit dem Kondensat wie folgt verfahren: Toluol (369 mg, 4 mmol) wurde als interner Standard hinzugefügt. 50 µL dieser Mischung wurden mit Cyclohexanon (950 µL) verdünnt und die homogene Mischung mittels quantitativer Gaschromatographie analysiert. Die Identifizierung und Quantifizierung der Produkte erfolgte durch externe Kalibration mit internem Standard.

4.3.2 Versuchsdurchführung mit *in situ* generiertem Katalysator

Das wasserfreie Kupfersalz (5 mol% Kupfer bezüglich Methanol) und 1-Dodecylimidazol oder 1-Dodecyl-3-methylimidazoliumhalogenid (molare Mengen abhängig von der zu erzeugenden CIL) sowie Methanol (961 mg, 30 mmol) wurden in den Glaseinsatz des Autoklaven gegeben. Danach wurde entsprechend der oben beschriebenen Prozedur vorgegangen.

4.4 Katalyseexperimente im kontinuierlichen Verfahren

4.4.1 Allgemeine Vorschrift für die Immobilisierung von Kupfer(I)-CILs

Für die Immobilisierung ausgewählter Kupfer(I)-CILs^{xviii} wurde als Trägermaterial bei 600 °C kalziniertes Kieselgel (MERCK KGaA) des Typs 10184 (Partikelgröße 0.063 - 0.200 mm, BET-Oberfläche 335 m²/g, Porenvolumen 0.966 mL/g) eingesetzt.

Zur Herstellung einer Katalysatorcharge für einen kontinuierlichen Gasphasenversuch wurde eine Suspension einer IL vom *Typ II*, [Cu(Imⁿ)₂][CuX₂] (*n* = 6, 12; X = Cl, Br), in CH₃CN für 15 min gerührt. Nach Zugabe von Kieselgel wurde für weitere 15 min bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wurde der Inhalt des Reaktionsgefäßes bei 50 °C gerührt, während gleichzeitig ein Ultraschallkopf in das Wasserbad getaucht und mit einer Frequenz von 2 s⁻¹ betrieben wurde. Der Druck im Reaktionskolben wurde nach 15 min mittels einer Membranvakuumpumpe langsam von

^{xviii} Im Rahmen eines Kooperationsbesuches in der Arbeitsgruppe von WASSERSCHIED führte die Autorin der vorliegenden Arbeit auch eigens die Trägerung von Katalysatoren durch.

1 bar auf $5 \cdot 10^{-3}$ bar reduziert. Nach ca. 45 min lag ein blau(grün)es Pulver vor, welches sich bei Luftkontakt unmittelbar (dunkel)grün verfärbte. Die folgende Abbildung illustriert die beschriebenen Schritte für die Präparation des SILP-Katalysators $[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2][\text{CuCl}_2]$.

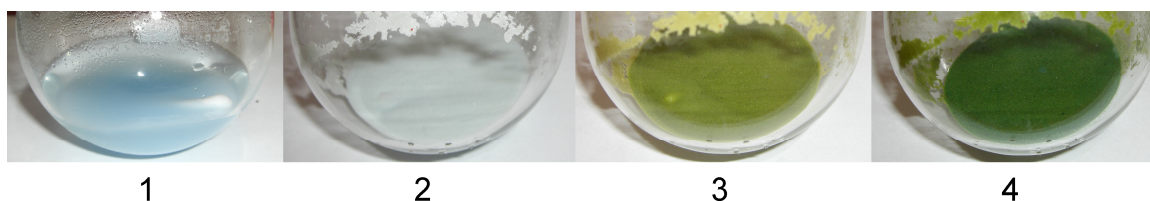


Abbildung 14 1 Im Handschuhkasten hergestellte Suspension von CIL und Kieselgel in Acetonitril; 2 im Feinvakuum getrockneter SILP-Katalysator vor Luftkontakt; 3 SILP-Katalysator nach kurzzeitigem Luftkontakt; 4 SILP-Katalysator nach vollständiger Oxidation durch Luftsauerstoff.

Detaillierte Angaben bezüglich der Einwaagen der jeweiligen CIL, des Trägermaterials Kieselgel sowie zur verwendeten Lösungsmittelmenge sind Tabelle 7 zu entnehmen.

Tabelle 7 Einwaagen und Lösungsmittelvolumina für die Trägerung von $[\text{Cu}(\text{Im}^n)_2][\text{CuX}_2]$ ($n = 6, 12$; $X = \text{Cl}, \text{Br}$) auf Kieselgel.

SILP-Katalysator	$m(\text{CIL})/\text{g}$	$n(\text{CIL})/\text{mmol}$	$m(\text{SiO}_2)/\text{g}$	$V(\text{CH}_3\text{CN})/\text{mL}$
$[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2][\text{CuCl}_2]$	2.80	4.17	10.01	110
$[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2][\text{CuCl}_2]$	2.80	5.57	10.00	40
$[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2][\text{CuBr}_2]$	6.17	8.12	10.50	90
$[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2][\text{CuBr}_2]$	2.87	4.85	10.01	40

Zur Durchführung eines kontinuierlichen Versuches wurde wie folgt vorgegangen: Die Reaktionsapparatur (ohne Reaktor) wurde auf 100 °C vorgeheizt. Für den Fall, dass Katalysatorbluten einträte, wurde zunächst eine Schicht Kieselgel als *Guardbed* in den Festbettreaktor (Abbildung 12) eingebracht. Danach wurde der entsprechend oben genannter Vorschrift hergestellte kupfer(I)-haltige Katalysator in den Festbettreaktor gegeben und dieser in eine Anlage gemäß Abbildung 12 geschraubt. Der Heizmantel wurde um den Festbettreaktor gelegt und der Festbettreaktor auf 100 °C geheizt. Die Einstellung des Volumenstromes der Reaktionsgase CO und synthetische Luft erfolgte über zwei separate Massendurchflussregler (engl. *mass flow controller*, MFC) der Firma BRONKHORST HIGH-TECH B.V. Über einen ebenfalls auf 100 °C temperierten Bypass wurde der Volumenstrom der Reaktionsgase am Festbettreaktor vorbei geleitet. In einem üblichen Versuch betragen die Volumenströme $72 \text{ mL}_n/\text{min}$ für CO und $51.4 \text{ mL}_n/\text{min}$ für synthetische Luft ($\text{mL}_n = \text{Norm-Milliliter}$; $T_{\text{Bezug}} = 0 \text{ °C}$, $p_{\text{Bezug}} = 1.01325 \text{ bar absolut}^{[95]}$). Der Anlagendruck wurde am Druckregelventil auf 5 bar eingestellt. Dann wurde über eine Mikroliterkolbenpumpe flüssiges Methanol ($0.069 \text{ mL}/\text{min}$) dosiert. Sobald der mit Rtx[®]-5-Säule (RESTEK) und Flammenionisationsdetektor ausgestattete Online-Gaschromatograph ein stabiles Methanolsignal innerhalb der Detektionsgrenzen anzeigte, wurde von Bypass auf Reaktor umgestellt. Die gaschromatographische Analyse erfolgte automatisch in regelmäßigen Zeitabständen.

4.5 Speziesanalyse

[Cu₄(μ₄-O)(μ-Br)₆(Im⁶)₄] (**20**)

20 wurde nicht gezielt dargestellt, sondern überraschenderweise folgendermaßen erhalten:

- (a) Die blassgelbe RTIL [Cu(Im⁶)₂][CuBr₂] (**5**) wurde mit Luftsauerstoff in Kontakt gebracht, wobei sehr rasch eine Grünfärbung eintrat. Die Substanz wurde in einem nicht getrockneten EtOH/Aceton-Gemisch (1 : 1) gelöst und das unverschlossene Reaktionsgefäß bei Raumtemperatur aufbewahrt, sodass ein langsames Verdampfen des Lösungsmittels ermöglicht wurde. Nach einiger Zeit lagen rotbraune Kristalle in einer viskosen, grünen Matrix vor. Die Einkristalle wurden isoliert, mit EtOH gewaschen und mit Hilfe von IR-Spektroskopie, ESI-Massenspektrometrie, Elementar- und Kristallstrukturanalyse charakterisiert. **IR** (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3127 (m), 3052 (vw), 2951 (m), 2920 (m), 2852 (m), 1686 (vw), 1643 (vw), 1615 (w), 1596 (w), 1581 (w), 1530 (m), 1520 (m), 1463 (m), 1449 (m), 1400 (w), 1374 (m), 1360 (m), 1344 (m), 1280 (m), 1232 (m), 1106 (vs), 1096 (vs), 1029 (m), 1002 (w), 953 (m), 893 (vw), 861 (w), 821 (m), 755 (m), 724 (m), 652 (s), 624 (m), 530 (vs), 470 (w), 449 (w), 429 (vw) cm⁻¹. **ESI-MS (positiver Modus)**: m/z (%) = 153.1356 (100, [Im⁶+H]⁺; berechnet für C₉H₁₇N₂: 153.1386), 194 (10, [Im⁶+H+CH₃CN]⁺). **Elementaranalyse** berechnet für C₃₆H₆₄Br₆Cu₄N₈O (1358.57 g/mol): C 31.83, H 4.75, N 8.25, Br 35.29%; gefunden: C 31.96, H 4.74, N 8.07, Br 34.02%.
- (b) In einem typischen Experiment wurde in einem Handschuhkasten **5** (3.261 g, 5.514 mmol) in das Reaktionsgefäß eingewogen. Anschließend wurde das Gewicht des Reaktionsgefäßes (inklusive 1 bar N₂-Atmosphäre) bestimmt. Das Reaktionsgefäß wurde bis zur Füllhöhe der ionischen Flüssigkeit in ein Wasserbad (80 °C) getaucht. Zu Beginn der Reaktionszeit wurde gerührt, später war dies auf Grund der veränderten Konsistenz der Reaktionsmischung nicht mehr möglich. Über Phosphorpentoxid getrockneter reiner Sauerstoff wurde 3 h lang durch die ionische Flüssigkeit geleitet. Anschließend wurde der Sauerstoff durch Stickstoff verdrängt und das Reaktionsgefäß mit der nun grünscharzen, zähfließenden Substanz erneut gewogen. Dabei wurde eine Massendifferenz ($m(\text{nach Einleitung}) - m(\text{vor Einleitung})$) von 0.091 g festgestellt, was 2.84 mmol O₂ entspricht.

Die grünscharze Substanz wurde mittels IR- und RAMAN-Spektroskopie untersucht (vgl. Abschnitt 2.3.3) und dann über einen längeren Zeitraum in einem Handschuhkasten aufbewahrt, woraufhin Verbindung **20** auskristallisierte. Die grünscharze Substanz lag jedoch weiterhin vor. Die röntgenographische Untersuchung der Einkristalle zeigte, dass es sich um eine andere Modifikation von **20** handelt als im Falle von (a); die asymmetrische Einheit dieser zweiten Modifikation enthält zwei unabhängige Moleküle.

5 Literaturverzeichnis

- [1] M. Stricker, *Katalytische ionische Flüssigkeiten der Münzmetalle - Synthese, Charakterisierung und Einsatz in der oxidativen Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat*, Diplomarbeit, Marburg, **2007** und darin zitierte Referenzen.
- [2] a) F. H. Hurley, *US 2 446 331*, **1948**; b) F. H. Hurley, *Chem. Abstr.* **1949**, *43*, P7645b; zitiert in [72]; c) F. H. Hurley, T. P. Wier, Jr., *J. Electrochem. Soc.* **1951**, *98*, 207-212.
- [3] G. W. Parshall, *J. Am. Chem. Soc.* **1972**, *94*, 8716-8719.
- [4] a) V. R. Koch, L. L. Miller and R. A. Osteryoung, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, *98*, 5277-5284; b) J. A. Boon, J. A. Levisky, J. L. Pflug, J. S. Wilkes, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 480-483; c) C. J. Adams, M. J. Earle, G. Roberts, K. R. Seddon, *Chem. Commun.* **1998**, 2097-2098.
- [5] a) J. K. D. Surette, L. Green, R. D. Singer, *Chem. Commun.* **1996**, 2753-2754; b) A. Stark, B. L. MacLean, R. D. Singer, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1999**, *1*, 63-66.
- [6] Y. Chauvin, B. Gilbert, I. Guibard, *Chem. Commun.* **1990**, 1715-1716.
- [7] R. T. Carlin, J. S. Wilkes, *J. Mol. Catal.* **1990**, *63*, 125-129.
- [8] Y. Chauvin, A. Hirschauer, H. Olivier, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **1994**, *92*, 155-165.
- [9] P. N. Davey, C. P. Newman, K. R. Seddon, M. J. Earle, *WO 9 919 288*, **1999**.
- [10] P. Wasserscheid, P. Schulz, in: *Ionic Liquids in Synthesis*, P. Wasserscheid und T. Welton (Hrsg.), WILEY-VCH, Weinheim, 2nd ed., **2008**, *Vol. 2*, S. 383 und darin zitierte Referenzen.
- [11] Y. Chauvin, L. Mußmann, H. Olivier, *Angew. Chem.* **1995**, *107*, 2941-2943; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1995**, *34*, 2698-2700.
- [12] H. Sun, K. Harms, J. Sundermeyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9550-9551.
- [13] H. Sun, K. Harms, J. Sundermeyer, *Z. Kristallogr.* **2005**, *220*, 42-44.
- [14] T. Sasaki, C. Zhong, M. Tada, Y. Iwasawa, *Chem. Commun.* **2005**, 2506-2508.
- [15] M. Earle, K. Seddon, M. Gilea, G. Boberly, B. Gilmore, M. McLaughlin, *WO 2009/125 222*, **2009**.
- [16] C. M. Gordon, *Appl. Catal., A* **2001**, *222*, 101-117.
- [17] D. Forster, *Chem. Commun.* **1967**, 113-114.
- [18] D. W. Smith, *Coord. Chem. Rev.* **1976**, *21*, 93-158.
- [19] U. Geiser, R. D. Willett, M. Lindbeck, K. Emerson, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 1173-1179.
- [20] R. D. Willett, *Coord. Chem. Rev.* **1991**, *109*, 181-205.
- [21] S. Jagner, G. Helgesson, *Adv. Inorg. Chem.* **1991**, *37*, 1-45.
- [22] S. Andersson, M. Håkansson, S. Jagner, *Inorg. Chim. Acta* **1993**, *209*, 195-199.
- [23] C. Hasselgren, G. Stenhagen, L. Öhrström, S. Jagner, *Inorg. Chim. Acta* **1999**, *292*, 266-271.
- [24] C. H. Arnby, S. Jagner, I. Dance, *Cryst. Eng. Comm.* **2004**, *6*, 257-275.
- [25] S. Andersson, S. Jagner, *Acta Chem. Scand. Ser. A* **1986**, *40a*, 52-57 und darin zitierte Referenzen.
- [26] H. Hartl, F. Mahdjour-Hassan-Abadi, *Angew. Chem.* **1981**, *93*, 804-805; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1981**, *20*, 772-773.
- [27] C. Hasselgren Arnby, S. Jagner, I. Dance, *CrystEngComm* **2004**, *6*, 257-275 und darin zitierte Referenzen.
- [28] G. A. Bowmaker, M. I. Bruce, B. W. Skelton, N. Somers, A. H. White, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1024-1030.
- [29] Auswahl von Übersichtsartikeln: a) Y. Ono, *Appl. Catal., A* **1997**, *155*, 133-166; b) M. A. Pacheco, C. L. Marshall, *Energy Fuels* **1997**, *11*, 2-29; c) D. Delledone, F. Rivetti, U. Romano, *Appl. Catal., A* **2001**, *221*, 241-251; d) N. Keller, G. Rebmann, V. Keller, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2010**, *317*, 1-18; e) F. Arico, P. Tundo, *Russ. Chem. Rev.* **2010**, 479-489 und jeweils darin zitierte Referenzen.
- [30] H.-J. Buysch (BAYER AG), *Carbonic Esters*, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6. Auflage, elektronische Ausgabe **2002** und darin zitierte Referenzen.
- [31] zum Beispiel: B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Green Chem.* **2011**, *13*, 608-618 und darin zitierte Referenzen.

- [32] a) M. Berhil, N. Lebrun, A. Tranchant, R. Messina, *Journal Power Sources* **1995**, *55*, 205-210; b) R. Naejus R. Coudert, P. Willmann, D. Lemordant, *Electrochim. Acta* **1998**, *43*, 275-284.
- [33] D. Stefani, F. O. Sam, G. Lunardon, *US* **5 340 845**, **1994**.
- [34] M. A. Pacheco, C. L. Marshall, *Energy Fuels* **1997**, *11*, 2-29.
- [35] a) M. Matzner, R. P. Kurkijy, R. J. Cotter, *Chem. Rev.* **1964**, *64*, 645-687; b) H. Babad, A. G. Zeiler, *Chem. Rev.* **1973**, *73*, 75-91.
- [36] Auswahl von Patentveröffentlichungen: a) U. Romano, R. Tesei, G. Cipriani, L. Micucci, *DE* **2 743 690**, **1978**; b) U. Romano, R. Tesei, G. Cipriani, L. Micucci, *US* **4 218 391**, **1980**; c) U. Romano, F. Rivetti, N. Di Muzio, *DE* **3 045 767**, **1981**; d) R. Romano, F. Rivetti, N. Di Muzio, *US* **4 318 862**, **1982**; e) U. Romano, F. Rivetti, *EP* **366 177**, **1990**; f) U. Romano, F. Rivetti, *EP* **365 083**, **1990**; g) N. di Muzio, C. Fusi, F. Rivetti, *EP* **460 732**, **1991**; h) G. Paret, G. Donati, M. Ghirardini, *EP* **460 735**, **1991**; i) F. Rivetti, U. Romano, *EP* **534 545**, **1993**.
- [37] U. Romano, R. Tesei, M. M. Mauri, P. Rebora, *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* **1980**, *19*, 396-403.
- [38] zum Beispiel: H. Miyazaki, Y. Shiomi, S. Fujitus, K. Masunaga, H. Yanagisawa, *US* **4 384 133**, **1983**.
- [39] Übersichtsartikel, zum Beispiel: S.-i. Uchiumi, K. Ataka, T. Matsuzaki, *J. Organomet. Chem.* **1999**, *576*, 279-289.
- [40] A. Klausener, J.-D. Jentsch, in: *Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds*, B. Cornils, W. A. Herrmann (Hrsg.), WILEY-VCH, Weinheim, 1st ed., **1996**, *Vol. 1*, S. 175.
- [41] V. Raab, M. Merz, J. Sundermeyer, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2001**, *175*, 51-63 und darin zitierte Referenzen.
- [42] U. Romano, R. Tesei, G. Cipriani, L. Micucci, *US* **4 218 391**, **1980**.
- [43] B. K. Nefedov, N. S. Sergeeva, Y. T. Eidus, *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1973**, *4*, 804-806.
- [44] T. Yamamoto, K. Imaizumi, Y. Maeda, *Corrosion* **1989**, *45*, 506-509.
- [45] D. M. Fenton, P. J. Steinwand, *J. Org. Chem.* **1974**, *39*, 701-704.
- [46] E. Perrotti, G. Cipriani, *DE* **2 110 194**, **1976**.
- [47] Z. Kricsfalussy, H. Waldmann, H.-J. Traenckner, *EP* **0 636 601**, **1995**.
- [48] Z. Kricsfalussy, H. Waldmann, H.-J. Traenckner, *Ind. Eng. Chem. Res.* **1998**, *37*, 865-866.
- [49] E. Perrotti, G. Cipriani, *US* **3 846 468**, **1974**.
- [50] Auswahl von Übersichtsartikeln: a) J. C. Bailar, Jr., *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **1974**, *10*, 17-36; b) A. Choplin, F. Quignard, *Coord. Chem. Rev.* **1998**, *178-180*, 1679-1702; c) M. H. Valkenberg, W. F. Hölderich, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **2002**, *44*, 321-374; d) D. J. Cole-Hamilton, *Science* **2003**, *299*, 1702-1706 und jeweils darin zitierte Referenzen.
- [51] A. Riisager, R. Fehrmann, in: *Ionic Liquids in Synthesis*, P. Wasserscheid und T. Welton (Hrsg.), WILEY-VCH, Weinheim, 2nd ed., **2008**, *Vol. 2*, S. 527 ff. und darin zitierte Referenzen.
- [52] J. Villadsen, H. Livbjerg, *Catal. Rev. - Sci. Eng.* **1978**, *17*, 203-272.
- [53] A. Riisager, R. Fehrmann, M. Haumann, P. Wasserscheid, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 695-706.
- [54] C. P. Mehnert, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 50-56 und darin zitierte Referenzen.
- [55] F. Montanari, M. Penso, S. Quici, P. Viganò, *J. Org. Chem.* **1985**, *50*, 4888-4893.
- [56] J. Dupont, C. S. Consorti, P. A. Z. Suarez, R. F. de Souza, *Org. Synth.* **2002**, *79*, 236-240; **2004**, *Coll. Vol. 10*, 184-188.
- [57] X. Li, M. Merz, J. Kipke, K. Harms, J. Sundermeyer, Präsentation der Kristallstruktur von [Cu(Im¹²)₂][CuCl₂], *35th International Conference on Coordination Chemistry (35-ICCC)*, **2002**, Heidelberg.
- [58] D. M. Zink, T. Grab, T. Baumann, M. Nieger, E. C. Barnes, W. Klopffer, S. Bräse, *Organometallics* **2011**, *30*, 3275-3283.
- [59] M. Stricker, T. Linder, B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Green Chem.* **2010**, *12*, 1589-1598.
- [60] Y. Qi, F. Luo, S. R. Batten, Y.-X. Che, J.-M. Zheng, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 2806-2813.
- [61] a) U. Siemeling, U. Vorfeld, B. Neumann, H.-G. Stammer, *Chem. Commun.* **1997**, 1723-1724 und darin zitierte Referenzen; b) B. Neumann, U. Siemeling, H.-G. Stammer, U. Vorfeld, J. G. P. Delis, P. W. N.

- M. van Leeuwen, K. Vrieze, J. Fraanje, K. Goubitz, F. F. de Biani, P. Zanello, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1997**, 24, 4705-4711.
- [62] B. J. Hathaway, in: *Comprehensive Coordination Chemistry*, G. Wilkinson, R. Gillard, J. A. McCleverty (Hrsg.), Pergamon, Oxford, 1st ed., **1987**, Vol. 5, S. 534-774.
- [63] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin, **1995**, S. 1839.
- [64] E. Cariati, D. Roberto, R. Ugo, P. C. Ford, S. Galli, A. Sironi, *Inorg. Chem.* **2005**, 44, 4077-4085.
- [65] D. A. Keen und S. Hull, *J. Phys.: Condens. Matter* **1995**, 7, 5793-5804.
- [66] R. D. Köhn, G. Seifert, Z. Pan, M. F. Mahon, G. Kociok-Köhn, *Angew. Chem.* **2003**, 115, 818-820; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, 42, 793-796.
- [67] a) R. Johann, G. Wolmershäuser, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* **1997**, 124/125, 233-242; b) C.-Y. Su, Y.-P. Cai, C.-L. Chen, F. Lissner, B.-S. Kang, W. Kaim, *Angew. Chem.* **2002**, 114, 3519-3523; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2002**, 41, 3371-3375; c) W. Clegg, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1988**, 44, 453-461; d) M. R. Sundberg, R. Kivekas, J. Ruiz, J. M. Moreno, E. Colacio, *Inorg. Chem.* **1992**, 31, 1062-1066; e) R. D. Willett, A. Vij, *J. Chem. Crystallogr.* **2000**, 30, 399-404; f) J. D. Silversides, C. C. Allan, S. J. Archibald, *Dalton Trans.* **2007**, 971-978.
- [68] J.-P. Lang, H.-Z. Zhu, X.-Q. Xin, M.-Q. Chen, *Chem. J. Chin. Univ. (Chinese Edition)* **1992**, 13, 18.
- [69] H. Hartl, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 925-927; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1987**, 26, 927-928.
- [70] H.-H. Li, Z.-R. Chen, Y. Liu, K.-N. Ding, J.-Q. Li, C.-C. Huang, L.-Q. Guo, *J. Cluster Sci.* **2007**, 18, 817-829.
- [71] M. Kosmulski, J. Gustafsson, J. B. Rosenholm, *Thermochim. Acta* **2004**, 412, 47-53.
- [72] P. Wasserscheid, W. Keim, *Angew. Chem.* **2000**, 112, 3926-3945; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 3772-3789.
- [73] J. Sundermeyer, M. Stricker, P. Wasserscheid, M. Haumann, B. Melcher, *Verfahren zur Herstellung von Dialkylcarbonaten, Kupfer-haltiger Katalysator und Verwendung eines Kupfer-haltigen Katalysators*, Patentanmeldung DE 10 2010 036 631.5.
- [74] Mitteilungen von M. Haumann und B. U. Melcher aus der Arbeitsgruppe um Wasserscheid, Lehrstuhl für Chemische Reaktionstechnik, Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, im Rahmen einer Kooperation innerhalb des DFG-SPP 1191 Ionic Liquids beziehungsweise im Rahmen der Vorbereitungen zur Patentanmeldung DE 10 2010 036 631.5.
- [75] B. U. Melcher, *Nickel-katalysierte Dimerisierung von Butenen aus C4-Gemischen mit ionischen Flüssigkeiten - Weiterentwicklungen zur industriellen Umsetzung und Untersuchung neuer Selektivitätskonzepte*, Dissertation, Erlangen, **2010**.
- [76] a) I. Sanyal, R. W. Strange, N. J. Blackburn, K. D. Karlin, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, 113, 4692-4693 und darin zitierte Referenzen; b) I. Sanyal, K. D. Karlin, R. W. Strange, N. J. Blackburn, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 11259-11270.
- [77] W. Kaim, B. Schwederski, *Bioanorganische Chemie*, B. G. Teubner Verlag, **1991**, S. 204 f.
- [78] W. Kaim, J. Rall, *Angew. Chem.* **1996**, 108, 47-64; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1996**, 35, 43-60.
- [79] M. R. Churchill, B. G. DeBoer, S. J. Mendak, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 2496-2501.
- [80] S. 109 in [77].
- [81] H. tom Dieck, *Inorg. Chim. Acta* **1973**, 7, 397-403.
- [82] H. tom Dieck, H.-P. Brehm, *Chem. Ber.* **1969**, 102, 3577-3583.
- [83] T. N. Sorrell, D. L. Jameson, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 6013-6018.
- [84] G. Davies, M. A. El-Sayed, *Inorg. Chem.* **1983**, 22, 1257-1266.
- [85] M. R. Churchill, G. Davies, M. A. El-Sayed, J. P. Hutchinson, M. W. Rupich, *Inorg. Chem.* **1982**, 21, 995-1001.
- [86] Mitteilungen von A. Keppler und S. Krischok im Rahmen der Kooperation innerhalb des DFG-SPP 1191 Ionic Liquids.
- [87] D. C. Molzahn, M. E. Jones, G. E. Hartwell, J. Puga, *US 5 387 708*, **1995**.

- [88] H. Sun, K. Harms, J. Sundermeyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9550-9551 und darin zitierte Referenzen.
- [89] W. L. F. Armarego, D. D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 4. Auflage, **1996**.
- [90] R. N. Keller, H. D. Wycoff, *Inorg. Synth.* **1946**, *2*, 1-4.
- [91] G. J. Kubas, *Inorg. Synth.* **1979**, *19*, 90-92.
- [92] A. Keppler, M. Himmerlich, T. Ikari, M. Marschewski, E. Pachomow, O. Höfft, W. Maus-Friedrichs, F. Endres, S. Krischok, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2011**, *13*, 1174-1181.
- [93] K. Brandenburg, *DIAMOND 3.2g*, **2011**, Crystal Impact GbR, Bonn.
- [94] C. F. Macrae, I. J. Bruno, J. A. Chisholm, P. R. Edgington, P. McCabe, E. Pidcock, L. Rodriguez-Monge, R. Taylor, J. van de Streek, P. A. Wood, *J. Appl. Cryst.* **2008**, *41*, 466-470.
- [95] http://www.bosch-kalibrierdienst.de/content/language1/downloads/Anfrageformular_fuer_die_Kalibrierung_thermischer_Masseflussmesser_und_-regler_der_Fa._Bronkhorst_V8.pdf

Kapitel II

Das Strukturmotiv $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6]$

Inhaltsangabe

In diesem Kapitel werden tetranukleare, käfigartig aufgebaute Kupfer(II)-Komplexe, denen das Strukturmotiv $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6]$ gemein ist, vorgestellt. Zum einen wurden neutrale Komplexe des Typs $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6\text{L}_4]$ synthetisiert, wobei der Ligand L *n*-Butanol oder 1-Alkylimidazol darstellt. Zum anderen erfolgte die Herstellung ionisch aufgebauter Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{RMIM}]_4[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_4]$ mit einem für ionische Flüssigkeiten typischen 1-Alkyl-3-methylimidazolium-Kation. Es kamen unterschiedliche Methoden zur Darstellung dieser Verbindungen mit dem $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6]$ -Gerüst zum Einsatz.

Tetranukleare Kupfer(II)-Verbindungen mit dem redoxaktiven $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})]^{6+}$ -Kern werden in der Literatur als Redoxkatalysatoren sowie im Kontext ionischer Flüssigkeiten beschrieben.

Für einige der hier präsentierten Komplexe wurde die Atomkonnektivität eindeutig mittels Röntgenstrukturanalyse bewiesen.

1 Einleitung

Die Chemie von Kupferkomplexen ist seit langem Gegenstand der Forschung, wobei der Beziehung zwischen Struktur und Reaktivität, angefangen von industrieller Katalyse bis hin zu biomedizinischer Aktivität, besondere Bedeutung beigemessen wird. Unter allen kristallographisch charakterisierten Übergangsmetallkomplexen nehmen Kupferkomplexe hinsichtlich der Anzahl eine herausragende Position ein.^[1]

Die in diesem Kapitel besprochenen Kupfer(II)-Verbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6\text{L}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{L} = \text{einzähniger Neutralligand oder anionischer Ligand}$)^[2] stellen tetranukleare Kupfer(II)-Komplexe dar.

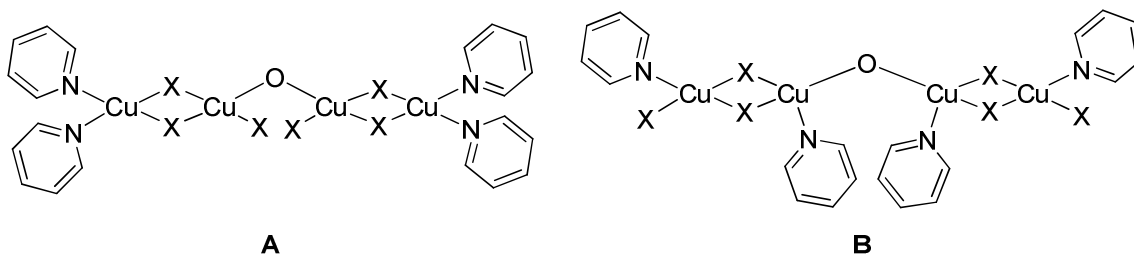
1.1 Magnetische und katalytische Eigenschaften des $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})]^{6+}$ -Kerns

Im Folgenden sind ein paar ausgewählte Charakteristika des Komplextyps $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6\text{L}_4]$ genannt, um die Vielseitigkeit dieser tetranuklearen Kupfer(II)-Verbindungen anzudeuten.

Schon Ende der 1960er Jahre beziehungsweise Anfang der 1970er Jahre war eine Vielzahl an elektronenspektroskopischen Daten verfügbar.^[2b,3] Mitte der 1980er Jahre wurde gefunden, dass die Neutralverbindungen $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6(\text{DENC})_4]$ bei Raumtemperatur EPR-inaktiv sind.^[4,5]

Die magnetische Suszeptibilität von $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(\text{TPPO})_4]$ wurde bereits im Jahre 1967 von BERTRAND bestimmt.^[6] Dreizehn Jahre später präsentierten WONG *et al.* magnetische Suszeptibilitätsmessungen für eine Serie tetranuklearer Kupfer(II)-Komplexe $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6\text{L}_4]$. Sie stellten fest, dass Verbindungen dieses Typs einen weiten Bereich magnetischen Verhaltens abdecken, und zwar angefangen von starker intramolekularer antiferromagnetischer Wechselwirkung über schwache antiferromagnetische Interaktion bis hin zu scheinbarem Ferromagnetismus. Intermolekulare Wechselwirkungen wurden als vernachlässigbar angesehen.^[7]

Es ist anzunehmen, dass die von BLANCHARD und FINKBEINER in einer Patentschrift aus dem Jahre 1965 beschriebenen Kupfer(II)-Komplexe der Zusammensetzung $[\text{Cu}_4\text{OX}_6\text{L}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{L} = \text{NR}_3$), welche in der Oxidation von Phenolen zu Polyphenylethern und Diphenochinonen eingesetzt wurden,^[8] tatsächlich die Konstitution $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6\text{L}_4]$ besaßen und nicht eine der von BLANCHARD und FINKBEINER angenommenen (Schema 1).



Schema 1 Von BLANCHARD und FINKBEINER postulierte Strukturen für die von ihnen für die Phenoloxidation eingesetzten Katalysatoren; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$.^[8]

Diese Vermutung liegt nahe, zumal HARRIS und SINN für die Verbindung $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Br})_6(\text{py})_4]$ ebenfalls fälschlicherweise die von BLANCHARD und FINKBEINER vorgeschlagene Strukturformel **B** annahmen.^[9] In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass DAVIES *et al.* mittels einer spektrophotometrischen Studie fanden, dass die Spezies $[(\text{py})_4\text{Cu}_4\text{Cl}_4\text{O}_2]$, welche vermutlich Heterokubanstruktur aufweist,^[10] einen Initiator für die oxidative Kupplung von Phenolen durch Disauerstoff darstellt, während das Zersetzungsprodukt dieser Verbindung, nämlich $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(\text{py})_4]$, inaktiv ist^[11] (vgl. auch Abschnitt 1.3.2).

Auf Aluminiumoxid oder Kieselgel immobilisierte Verbindungen der Zusammensetzung $(\text{NR}_4)_4[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_4]$ werden als Katalysatoren für die oxidative Carbonylierung von Alkoholen zu Dialkylcarbonaten in einer Patentschrift der *Dow Chemical Company* erwähnt.^[12]

Unter anderem BERDANOVA *et al.* stellten dispergierte, in eine Zeolithmatrix eingebettete CuO-Cluster durch oxidativen Abbau von $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(\text{DENC})_4]$ dar. Der CuO/Zeolith X-Katalysator zeigte in der Oxidation von Kohlenmonoxid eine um eine Größenordnung höhere Aktivität als reines Kupfer(II)-oxid.^[13]

In der eigenen Arbeitsgruppe wurde die Verbindung $[\text{BMIM}]_4[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_4]$ ($[\text{BMIM}]^+ = 1\text{-}n\text{-Butyl-3-methylimidazolium}$) als katalytisch aktive Spezies in der aeroben Oxidation von 2,3,6-Trimethylphenol (TMP) zu Trimethyl-1,4-benzochinon (TMQ) identifiziert.^[14] TMQ stellt eine Schlüsselkomponente in der industriellen Vitamin E-Synthese dar.^[14,15]

1.2 Festkörperstruktur tetranuklearer Komplexe des Typs $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6\text{L}_4]$

Die erste tetranukleare Kupfer(II)-Verbindung des Typs $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6\text{L}_4]$ (Abbildung 1) wurde bereits vor 45 Jahren von BERTRAND und KELLEY beschrieben (Abschnitt 1.3.1).^[16a]

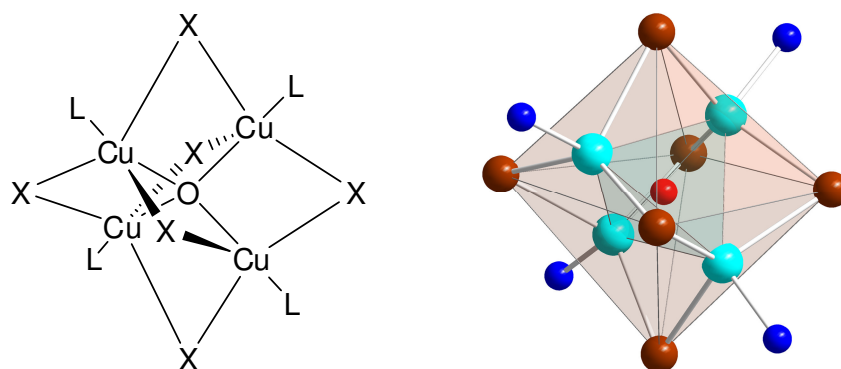


Abbildung 1 Links: Valenzstrichformel von $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6\text{L}_4]$, ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$; $\text{L} =$ einzähliger Neutralligand oder anionischer Ligand); rechts: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Br})_6(\text{Im}^6)_4]$ (**20**) (Abschnitt 2.4); türkis: Cu, braun: Br, blau: N, rot: O.

Die Konstitution eines solchen Komplexes lässt sich wie folgt beschreiben: Ein Sauerstoffatom ist tetraedrisch von vier Kupferatomen umgeben, die gemeinsam mit den sechs anionischen, die Kupferatome verbrückenden Liganden X ein adamantanartiges Cu_4X_6 -Gerüst aufspannen.^[17] In

einer idealisierten Beschreibung befindet sich das Sauerstoffatom somit nicht nur in der Mitte eines Cu_4 -Tetraeders, sondern auch im Zentrum eines X_6 -Oktaeders. Die beiden Polyeder durchdringen sich gegenseitig, sodass sich auf vier der Oktaederflächen ein Kupferatom befindet (vgl. Abbildung 1).^[18] Unter Berücksichtigung des neutralen oder anionischen, σ -gebundenen Liganden L ergibt sich für jedes Kupferatom eine verzerrt trigonal-bipyramidale Koordinationsgeometrie, wobei die verbrückenden Liganden X die trigonale Ebene aufspannen.^[16a,17]

Diese käfigartig aufgebauten Kupfer(II)-Komplexe besitzen eine ähnliche Struktur wie basisches Berylliumacetat $[\text{Be}_4\text{O}(\text{OAc})_6]$ ^[19] und das dazu analoge basische Zinkacetat $[\text{Zn}_4\text{O}(\text{OAc})_6]$,^[20] wobei die Acetatanionen durch Halogenidionen ersetzt sind.^[21] Infolge der vergleichsweise geringeren Größe der Halogenidionen wird die Koordinationssphäre des Kupfers in $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6\text{L}_4]$ durch einen terminalen Liganden L vervollständigt. Somit ist das Kupferatom fünffach anstatt vierfach koordiniert.^[6]

In einem kürzlich erschienenen Übersichtsartikel^[22] sind die strukturellen Daten für 45 Komplexe dieser Art miteinander korreliert, und zwar auf der Grundlage der bis zum Jahre 2009 in der *Cambridge Structural Database* hinterlegten Einkristallstrukturen. Dabei wird zwischen vier verschiedenen CuL_5 -Einheiten - von den Autoren auch als Chromophore bezeichnet - differenziert, aus denen ein tetranuklearer Cluster der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6\text{L}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ (überwiegt), Br ; $\text{L} = \text{N-}$ oder O-Donorligand oder Cl) aufgebaut sein kann: CuCl_3ON , $\text{CuCl}_3\text{OO}'$, CuCl_3OCl und CuBr_3ON . Es existieren auch Tetramere dieses Typs, die aus einer Mischung dieser Einheiten aufgebaut sind, wobei zusätzlich der anionische, verbrückende Ligand X innerhalb einer Untereinheit variieren kann. Die Kupfer-Kupfer-Abstände liegen im Bereich von 3.080 Å bis 3.198 Å, sodass das Vorhandensein direkter Metall-Metall-Bindungen ausgeschlossen werden kann (vgl. $d(\text{Cu-Cu})_{\text{Kupfermetall}} = 2.556 \text{ \AA}$, $\text{KZ} = 12$ ^[23]). Derzeit sind in der *Cambridge Structural Database* für das Strukturmotiv $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6]$ 83 Datensätze hinterlegt;ⁱ in der Datenbank *SciFinder*[®] führte eine Suche nach diesem Motiv zu 301 Treffern.ⁱⁱ

1.3 Synthetische Zugangswege

1.3.1 Allgemeines zur Bildung von $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6\text{L}_4]$

Das erste Beispiel einer Festkörperstruktur einer Verbindung des Typs $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6\text{L}_4]$ wurde von BERTRAND und KELLEY veröffentlicht, und zwar mit $\text{X} = \text{Cl}$ und $\text{L} =$ Triphenylphosphinoxid (TPPO).^[16a] Beim Erhitzen von Dichlorobis(triphenylphosphinoxid)kupfer(II) in siedendem Methylisobutylketon änderte sich die Farbe von gelb nach orange. Innerhalb mehrerer Tage fiel $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(\text{TPPO})_4]$ in Form orangefarbener Kristalle aus. Die Autoren vermuteten, dass Spuren von Wasser die Quelle für das zentrale Sauerstoffatom des Kupfer(II)-Komplexes

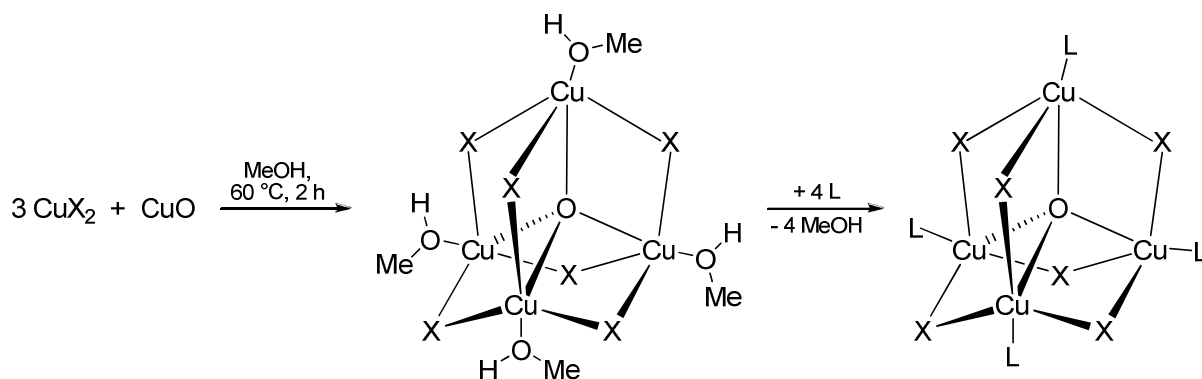
ⁱ Es wurden im Rahmen der Recherche keine Einschränkungen hinsichtlich der Koordinationszahlen getroffen; $\text{X} =$ beliebiges Halogenatom.

ⁱⁱ Die Recherche wurde am 17.10.2011 um 09:30 Uhr durchgeführt.

bildeten. In derselben Publikation wurde bereits eine erste Synthesevorschrift für das zunächst zufällig erhaltene neutrale, käfigartige Tetramer $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(\text{TPPO})_4]$ (a) sowie für die Verbindung $(\text{NMe}_4)_4[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_4]$ (b) mit einem Tetraanion vorgestellt.^[16a] Nur wenige Monate später machte BERTRAND etwas detailliertere Angaben zur Darstellung von (a).^[6] Auch im Falle von Verbindung (b) wurde eine genauere Synthesevorschrift veröffentlicht.^[24]

Analoge Verbindungen wurden auf sehr unterschiedlichen Wegen erhalten: 1. Während des Versuches, andere Spezies zu (re)kristallisieren,^[16,17] 2. als unerwartete Hauptprodukte,^[25] 3. als Nebenprodukte (in geringen Mengen),^[26] 4. als Oxidationsprodukte,^[4,10,27] 5. auf anderen Wegen.^[9,28] Dies lässt auf eine hohe thermodynamische Stabilität des adamantanartigen Cu_4X_6 -Gerüsts schließen, in dessen Mitte sich das tetraedrisch koordinierte Sauerstoffatom befindet.^[17,18] Die im Rahmen der vorliegenden Arbeit verwendeten Synthesestrategien werden im Folgenden beschrieben.

Bereits im Jahre 1968 stellten BOCK *et al.* eine Serie von tetranuklearen Verbindungen des Typs $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6\text{L}_4]$ vor, wobei von Kupfer(II)-halogeniden und aromatischen Stickstoffbasen L (Pyridin, Chinolin, Isochinolin) in Gegenwart von wenig Natriumhydroxid oder Wasser als Sauerstofflieferant ausgegangen wurde.^[3] Es wurden jedoch nur geringe Ausbeuten erzielt und die Komplexe erwiesen sich als zu stabil für Austauschreaktionen der terminalen Liganden L, sodass TOM DIECK und BREHM die Bildung dieses Komplexstyps systematischer untersuchten (Schema 2).^[2a]



Schema 2 Darstellung eines Komplexes $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6\text{L}_4]$. Für $\text{X} = \text{Cl}$ wurde die Zwischenstufe $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6(\text{MeOH})_4]$ in quantitativer Ausbeute isoliert, für $\text{X} = \text{Br}$ wurde keine Ausbeute angegeben.^[2a]

Dabei wurden alle Reaktionen in absoluten Solventien und unter Inertgasatmosphäre durchgeführt, da die Mehrzahl der Kupfer(II)-Komplexe sich als hydrolyseempfindlich erwies. Weitgehend wasserfreies Kupfer(II)-halogenid reagiert mit Kupfer(II)-oxid,ⁱⁱⁱ welches zur Beschleunigung der Reaktion im geringen Überschuss eingesetzt wird, in konzentrierter methanolischer Lösung entsprechend Schema 2.^{iv} Nicht umgesetztes Kupfer(II)-oxid wird nach zweistündigem Erhitzen der Reaktionsmischung abfiltriert. Der Methanolkomplex (Schema 2) liegt nach Entfernen

ⁱⁱⁱ Anstelle von Kupfer(II)-oxid ist auch der Einsatz von Kaliumhydroxid möglich.^[2a] NORMAN setzte Natriumhydroxid oder Natriummethanolat ein.^[26c]

^{iv} Bei Verwendung vollständig wasserfreier Kupfer(II)-halogenide, beispielsweise von im Chlorwasserstoffgasstrom bei 150 °C getrocknetem Kupfer(II)-chlorid, kommt es nicht zur Bildung der gewünschten Komplexe.^[2a]

des Lösungsmittels zunächst mit zwei Äquivalenten Methanol im Kristall vor, welches jedoch einfach entfernt werden kann, und zwar im Vakuum bei gleichzeitigem Erwärmen des Feststoffes auf 40 °C oder durch Rühren einer Suspension des Methanolsolvates in Diethylether oder Dichlormethan.^v Der Austausch von Methanol gegen einen neutralen oder anionischen Liganden L, der im geringen Überschuss eingesetzt wird, kann in Lösung oder - im Falle flüssiger Liganden L - solvensfrei erfolgen. Ist der Zielkomplex gegenüber Methanol inert und ausreichend schwerlöslich, kann auch unmittelbar das Filtrat der methanolischen Reaktionslösung von Kupfer(II)-chlorid und -oxid verwendet werden.^[2a]

BARNES *et al.*^[21] verfahren im Zuge der Darstellung von $(\text{NMe}_4)_4[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_4]$ ähnlich wie TOM DIECK und BREHM, wobei als Lösungsmittel ebenfalls Methanol zum Einsatz kam, die sonstigen Reaktionsbedingungen jedoch geringfügig anders gewählt wurden. Gemäß BARNES *et al.* wurde nach Abtrennung des nicht umgesetzten Kupfer(II)-oxids das Filtrat erneut zum Sieden erhitzt und der Ligand L im geringfügigen Unterschuss anstatt - wie bei TOM DIECK und BREHM^[2a] - im geringfügigen Überschuss hinzugefügt.^[21] Nach 48 Stunden wurde der Kupfer(II)-Komplex $(\text{NMe}_4)_4[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_4]$ in Form eines roten, kristallinen Feststoffes isoliert, mit Methanol gewaschen, im Stickstoffgasstrom getrocknet und über Phosphorpentoxid unter Vakuum aufbewahrt. BARNES *et al.* erklärten den Einsatz nicht-stöchiometrischer Mengen der Edukte im Falle der Herstellung von $(\text{NMe}_4)_4[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_4]$ damit, dass ansonsten eine gelb-grüne Verunreinigung, vermutlich $(\text{NMe}_4)_2[\text{CuCl}_4]$, gemeinsam mit dem gewünschten Produkt ausfiel.^[21]

Einen gänzlich anderen, sehr viel komfortableren Zugangsweg zeigten NORMAN *et al.* für die Darstellung von $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6(\text{Im}^1)_4]$ auf, dessen Einkristallstruktur die Autoren ebenfalls beschrieben.^[18] Kurz zuvor hatten CLEGG *et al.* das Acetonitril-Solvat dieser Verbindung strukturell charakterisiert.^[28g] NORMAN *et al.* erhielten $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6(\text{Im}^1)_4]$ durch Mischen relativ konzentrierter methanolischer Lösungen von Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat und 1-Methylimidazol (Im^1) bei Raumtemperatur. Die Autoren nehmen an, dass in konzentrierten methanolischen Lösungen von Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat Komplexe der Zusammensetzung $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6\text{L}_4]$ ($\text{L} = \text{H}_2\text{O}$, MeOH oder Cl^-) im Gleichgewicht vorliegen, und dass die Zugabe von 1-Methylimidazol zur Substitution von L und zum Ausfallen des Produktes $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6(\text{Im}^1)_4]$ führt.^[18]

1.3.2 $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6\text{L}_4]$ als Oxidationsprodukt

Die Oxidation von Kupfer(I)-Verbindungen kann die Bildung von Kupfer(II)-Komplexen des Typs $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6\text{L}_4]$ zur Folge haben, wie ausgewählte Beispiele belegen:

So beobachteten CHURCHILL *et al.* im Jahre 1975, dass sich $[\text{CuCl}(\text{PEt}_3)]_4$, welches im Festkörper eine Heterokubanstruktur aufweist,^[29] trotz scheinbar strengen Luftausschlusses langsam während der Synthese und Kristallisation zersetzte.^[27a] An Luft wurden farblose Lösungen dieses Kupfer(I)-Tetramers langsam gelb-grün und es wurden rotbraune Kristalle erhalten. Die Autoren setzten einen $[\text{CuCl}(\text{PEt}_3)]_4$ -Kristall aeroben Bedingungen aus, wobei dieser innerhalb einer Woche gelb-grün und

^v Da das Methanolsolvat ebenfalls sehr reaktiv ist, kann es auch für Austauschreaktionen eingesetzt werden.^[2a]

undurchsichtig wurde. Nach weiteren sieben Tagen wurde eine grüne, zerfließende Masse erhalten, aus der spontan eine rotbraune Substanz kristallisierte. Daneben lag ein ähnliches Volumen einer dunkelgrünen Substanz vor. CHURCHILL *et al.* nahmen an, dass die zerfließende Masse Kupfer(II)-Kationen mit Chlorid-, Carbonat- und Hydroxid-Gegenanionen enthielt. Das rotbraune, kristalline Produkt der aeroben Oxidation hatte die Zusammensetzung $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(\text{OPeEt}_3)_4]$, wie eine Kristallstrukturanalyse zeigte.^[27a]

DAVIES *et al.* versuchten, das auf der Grundlage kryoskopischer Messungen postulierte Produkt der Oxidation einer Suspension von Kupfer(I)-chlorid in wasserfreiem *N*-Methylpyrrolidin-2-on (NMP) mit molekularem Sauerstoff als Oxidans, nämlich $[(\text{NMP})_3\text{Cu}_4\text{Cl}_4\text{O}_2]$, aus NMP als Lösungsmittel zu kristallisieren.^[27b] Nachdem ihnen dies nicht gelungen war, erhielten sie auf zwei unterschiedlichen Wegen, jedoch in beiden Fällen durch Zugabe von 1,2-Dimethoxyethan, Einkristalle der Komplexe $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6(\text{NMP})_3(\text{H}_2\text{O})] \cdot \text{NMP}$ und $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6(\text{NMP})_4]$. Während sich der erste als katalytisch aktiv in der oxidativen Kupplung von Phenolen mit Disauerstoff erwies, zeigte der zweite keine Aktivität, was laut DAVIES *et al.* darauf zurückzuführen ist, dass eine basische, terminale Sauerstoffgruppe erforderlich ist.^[27b]

DAVIES und EL-SAYED^[10] untersuchten die Oxidation tetramerer Halogeno(pyridin)kupfer(I)-Komplexe des Typs $[\text{L}_m\text{CuX}]_4$ (L = monodentater Pyridinligand, $m = 1, 2$), welche im Festkörper vermutlich ebenso wie $[(\text{DENC})\text{CuI}]_4$ (DENC = *N,N*-Diethylnicotinamid) Heterokubanstrukturen zeigen,^[30] mit molekularem Sauerstoff in aprotischen Solventien. Bei dem Versuch, tetranukleare Kupfer(II)-Spezies der Zusammensetzung $[(\text{py})_m\text{Cu}_4\text{X}_4\text{O}_2]$ ($m = 3$ oder 4) aus Nitrobenzol oder Dichlormethan zu kristallisieren, wurden jedoch die tetranuklearen Verbindungen $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6(\text{py})_4]$ (X = Cl, Br) in kristalliner Form isoliert.^[10]

AINSCOUGH *et al.* zeigten, dass die vierkernigen Komplexe $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6\text{L}_4]$ (X = Cl, L = Pyridin, 2- oder 3-Methylpyridin; X = Br, L = 3-Methylpyridin) durch fünfzehnminütiges Erhitzen der entsprechenden Kupfer(I)-Verbindungen $[\text{CuL}_3\text{X}]$ in wasserfreiem, siedendem Ethanol mit anschließender Filtration der heißen Reaktionslösung zugänglich sind.^[27c]

1.4 Identifizierung und Charakterisierung

Verbindungen des Typs $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6\text{L}_4]$ (X = Cl, Br; L = neutraler oder anionischer Ligand) decken ein breites Farbspektrum ab. So variieren beispielsweise die Farben der im Jahre 1969 von TOM DIECK und BREHM vorgestellten Komplexe im Festkörper von hellgelb über orange, rot und braun bis hin zu schwarz. Die Autoren fanden, dass die Neutralkomplexe zwischen etwa 100 °C und 300 °C schmelzen oder sich thermisch zersetzen, wohingegen das Salz $\text{K}_4[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_4]$ bis 350 °C keinen Schmelzpunkt zeigt.^[2a] Die meisten Komplexe der Art $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6\text{L}_4]$ sind hydrolyseempfindlich, einige sind sogar hitzeempfindlich.^[2b]

Eine Vielzahl von Komplexen dieser Zusammensetzung wurde mittels Röntgenstrukturanalyse identifiziert (vgl. Abschnitt 1.2). Eine vergleichsweise wenig aufwändige Methode, um qualitativ

festzustellen, ob eine Spezies dieses Typs in Reinform oder auch in einer Reaktionsmischung vorliegt, stellt die Infrarotspektroskopie dar.

1.4.1 Infrarotspektroskopische Eigenschaften

Als einfachste Verbindung zur Zuordnung der IR-aktiven Schwingungen des Cu_4OX_6 -Gerüsts bietet sich die Verbindung $\text{K}_4[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_4]$ mit dem IR-inaktiven Kaliumkation an. Zudem weist das Kaliumsalz keine kovalenten Bindungen zwischen leichteren Atomen auf.

Von den 39 Normalschwingungen des tetraedrischen Anions sind lediglich sieben IR-aktiv.^[2] Unter diesen muss allein auf Grund der beteiligten Massen $\nu(\text{Cu}_4\text{O})$ die höchste Frequenz aufweisen.^[2a] Sowohl die Cu-Cl-Gruppen mit terminalem als auch diejenigen mit verbrückendem Chloratom absorbieren nämlich erwartungsgemäß unterhalb von 300 cm^{-1} .^[2b] Dies steht in Einklang mit den Befunden aus dem FIR-Spektrum (engl. *far infrared*) des Anions $[\text{Cu}_2\text{Cl}_6]^{2-}$,^[31] welches wie das Tetraanion $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_4]^{4-}$ über verbrückende und terminale Chloratome verfügt und ähnliche Cu-Cl_{terminal}-Abstände aufweist.^[2b] Für ersteres Anion treten die Absorptionsbanden der Cu-Cl-Gruppen im Bereich von 200 cm^{-1} bis 300 cm^{-1} auf, wobei die Absorptionsbanden der Cu- μ -Cl-Cu-Gruppen prinzipiell bei niedrigeren Frequenzen erscheinen als diejenigen der Cu-Cl-Gruppen mit terminalem Chloratom.^[2b,31]

Für das Salz $\text{K}_4[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_4]$ wird daher im Bereich zwischen 300 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} erwartungsgemäß lediglich eine Absorption beobachtet, welche eindeutig der Kupfer-Sauerstoff- T_2 -Schwingung zuzuordnen ist.^[2a] Diese wurde zuerst als Doppelbande bei $562\text{ cm}^{-1}/546\text{ cm}^{-1}$ mit einem Intensitätsverhältnis von 1 : 2 beschrieben,^[2a] später als Dreifachbande bei 560 cm^{-1} .^[2b] Diese Aufspaltung, welche vermutlich aus einer elektrostatischen Verzerrung des großen Anions resultiert, wurde mit dem größeren NMe_4^+ -Kation nicht gefunden. Bereits der Neutralkomplex $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(\text{py})_4]$ besitzt im Festkörper keine ideale T_d -Symmetrie des Cu_4OCl_6 -Systems, wohingegen der analoge Triphenylphosphinoxidkomplex im Festkörper ein reguläres Cu_4O -Tetraeder aufweist, was durch die für die T_d -Symmetrie notwendige C_3 -Symmetrie des Liganden in Bindungsrichtung zum Kupferatom ermöglicht wird.^[2a]

Zwar kommt es im Falle unsymmetrischer, sperriger Liganden L zu Aufspaltungen, zum Auftreten von Schultern oder zu Verbreiterungen der Cu_4O -Absorptionsbande, die von TOM DIECK und BREHM^[2a] für diverse Komplexe zwischen 518 cm^{-1} und 597 cm^{-1} beobachtet wurde. Aber dennoch eignet sich $\nu(\text{Cu}_4\text{O})$ gut, um beispielsweise auch in Reaktionsmischungen das Cu_4OX_6 -Gerüst zu identifizieren, da sich die Lage dieser Bande bei Variation des Neutralliganden nur wenig ändert, sie sehr intensiv ist und in einfachen Kupferkomplexen nicht auftritt.^[2]

Allgemein ist zu sagen, dass sich die IR-aktiven Schwingungen der koordinierten Liganden L in Verbindungen des Typs $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6\text{L}_4]$ nicht signifikant von anderen Übergangsmetallkomplexen unterscheiden.^[2b] Eine Ausnahme bildet dabei der Komplex $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(\text{TPPO})_4]$, in dessen Infrarotspektrum die Frequenz der P=O-Streckschwingung ($\nu(\text{P=O}) = 1194\text{ cm}^{-1}$) bei für

Phosphinoxidkomplexe vergleichsweise hoher Frequenz erscheint und im Wesentlichen mit derjenigen des freien Liganden übereinstimmt.^[2b,6]

Abschließend sei angemerkt, dass die in dieser Arbeit eingesetzten Kationen $[\text{BMIM}]^+$, $[\text{DMIM}]^+$ und MePPh_3^+ keine Absorptionen in dem für das Cu_4O -Tetraeder charakteristischen Bereich zeigen sollten.^{vi}

2 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die Resultate der spektroskopischen, massenspektrometrischen sowie der elementaranalytischen Untersuchung für jede Verbindung beziehungsweise jeden Verbindungstyp separat diskutiert, während im Anschluss die wichtigsten Merkmale der Kristallstrukturen der tetranuklearen Kupfer(II)-Komplexe **21**, **20** und **27a** in Abschnitt 2.4 vergleichend beschrieben werden.

Generell ist festzustellen, dass das $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6]^{4-}$ -Anion in keinem Fall ESI- oder APCI-massenspektrometrisch nachgewiesen werden konnte. Somit werden lediglich die im positiven Modus beobachteten Signale genannt.

2.1 Ausgangsverbindungen $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6(\text{ROH})_4]$

Zur Darstellung einer Reihe von Zielverbindungen der allgemeinen Zusammensetzung $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6\text{L}_4]$ erschien es unbequem, das Cu_4OX_6 -Gerüst in jedem Falle separat aufzubauen. Aus diesem Grund wurde versucht, den von TOM DIECK und BREHM beschriebenen Komplex $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6(\text{MeOH})_4]^{[2a]}$ (Abschnitt 1.3.1) zu synthetisieren und zu isolieren, um ihn in Folgereaktionen als wohldefiniertes Edukt einsetzen zu können. In Tabelle 1 sind die im Zuge dieser Versuche gewählten Reaktionsbedingungen im Vergleich zu denjenigen aufgeführt, welche von TOM DIECK und BREHM^[2a] und BARNES *et al.*^[21] beschrieben wurden.

Tabelle 1 Reaktionsbedingungen für einen typischen Versuch zur Darstellung von $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(\text{MeOH})_4]$ (**C**) im Vergleich zu denjenigen, die TOM DIECK und BREHM (**A**)^[2a] und BARNES *et al.* (**B**)^[21] wählten.^a

	A	B	C^b
$n(\text{CuO}) : n(\text{CuX}_2)^c$	1.05 : 3	1.50 : 3	1.45 : 3
$c/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1d}$	4.00	0.13	2.26
Reaktionszeit t/h	2	24	6

^a Die Zielverbindung wurde in der Literatur sowohl *in situ* erzeugt^[2a,21] als auch isoliert.^[2a] ^b Versuch zur Darstellung von $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(\text{MeOH})_4]$. ^c Theoretischer Wert: 1 : 3. ^d Konzentration der Reaktionslösung bezüglich Kupfer(II)-chlorid.

^{vi} Zu Vergleichszwecken wurden die IR-Spektren von 1-Ethyl-3-methylimidazoliumchlorid und Methyltriphenylphosphoniumbromid herangezogen, welche in der *Spectral Database for Organic Compounds* (SDBS) hinterlegt sind.

Es zeigte sich in allen Versuchen ein in der Literatur nicht beobachtetes Verhalten. So kam es beim Erhitzen von wasserfreiem Kupfer(II)-chlorid mit Kupfer(II)-oxid in siedendem Methanol unter Inertgasatmosphäre stets zur Bildung eines grünen, voluminösen Feststoffes, der dann gemeinsam mit nicht umgesetztem Kupfer(II)-oxid durch Filtration abgetrennt wurde. Eventuell handelte es sich bei dem grünen Feststoff um Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat und/oder Kupfer(II)-hydroxide. Durch Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wurde aus dem Filtrat erwartungsgemäß ein gelber Feststoff erhalten, der mit Diethylether digeriert wurde. Die Elementaranalyse des Produktes zeigte, dass die isolierte Verbindung im Vergleich zu der Zielverbindung einen um 0.89% zu geringen Kohlenstoffgehalt und einen um 0.55% zu geringen Wasserstoffgehalt aufwies. Zudem wurde im Infrarotspektrum weder eine Bande bei 597 cm^{-1} für das gewünschte Produkt $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6(\text{MeOH})_4]$ noch eine Doppelbande bei $580\text{ cm}^{-1}/594\text{ cm}^{-1}$ für das Methanolsolvat dieses Komplexes beobachtet,^[2a] sondern eine Bande mittlerer Intensität bei 535 cm^{-1} . Nichtsdestotrotz befindet sich diese Bande in dem allgemein für $\nu(\text{Cu}_4\text{O})$ zu erwartenden Bereich (vgl. Abschnitt 1.4.1). Es sei angemerkt, dass die hier genannten Literaturwerte mittels einer Nujol-Verreibung generiert wurden, während im Rahmen dieser Arbeit ein KBr-Pressling hergestellt wurde.

Im Zuge der Überlegungen, welcher Solvensligand L ähnlich gut geeignet, d. h. ähnlich gut zu substituieren, sein könnte, fiel die Wahl auf *n*-Butanol, obwohl dieser Alkohol einen vergleichsweise hohen Siedebereich von 116 °C bis 118 °C besitzt. Dies hatte folgenden Hintergrund: In der eigenen Arbeitsgruppe wurde im Rahmen von Untersuchungen zur aeroben Oxidation von TMP zu TMQ die ionische Verbindung $[\text{BMIM}]_4[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_4]$ als katalytisch aktive Spezies identifiziert (vgl. Abschnitt 1.1).^[14] Das Reaktionsgemisch, aus dem diese Verbindung in Form von Einkristallen erhalten wurde, enthielt Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat und $[\text{BMIM}]\text{Cl}$ im molaren Verhältnis von 1 : 1, die zehnfache Stoffmenge (in Bezug auf Kupfer) an TMP sowie *n*-Butanol als Lösungsmittel.^[14] Es stellte sich daher die Frage, ob sich intermediär die Verbindung $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(n\text{-BuOH})_4]$ gebildet hatte. Um nun letztgenannte Neutralverbindung sowie den dazu analogen Komplex mit Bromid anstatt Chlorid in den verbrückenden Positionen darzustellen, kamen die in Tabelle 2 aufgelisteten Reaktionsbedingungen zum Einsatz.

Tabelle 2 Vergleich der Reaktionsbedingungen für die Darstellung von $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(n\text{-BuOH})_4]$ (**21**) und $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Br})_6(n\text{-BuOH})_4]$ (**22**) mit denjenigen, welche von TOM DIECK und BREHM (**A**)^[2a] und BARNES *et al.* (**B**)^[21] für die Synthese von $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(\text{MeOH})_4]$ gewählt wurden.^a

	21	22	A	B
$n(\text{CuO}) : n(\text{CuX}_2)^b$	1.80 : 3	1.79 : 3	1.05 : 3	1.50 : 3
$c/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}\text{ }^c$	1.33	1.32	4.00	0.13
Reaktionszeit t/h	24	7.5	2	24

^a $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(\text{MeOH})_4]$ wurde sowohl *in situ* erzeugt^[2a,21] als auch isoliert.^[2a] ^b Theoretischer Wert: 1 : 3.

^c Konzentration der Reaktionslösung bezüglich Kupfer(II)-chlorid.

Zur Isolierung von $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(n\text{-BuOH})_4]$ (**21**) und $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Br})_6(n\text{-BuOH})_4]$ (**22**) als Feststoffe wurde das jeweilige Reaktionsgemisch nach Abtrennung des nicht umgesetzten

Kupfer(II)-oxids bis zur Trockne eingeengt und der so erhaltene goldene Feststoff abschließend mit *n*-Pentan gewaschen. Im Falle von **21** wurden aus den vereinigten Waschlösungen grüne Einkristalle gewonnen, welche die erwartete Zusammensetzung $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(n\text{-BuOH})_4]$ (**21**) aufwiesen (vgl. Abschnitt 2.4).

Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum von **21** zeigt im Vergleich zu demjenigen von unkoordiniertem *n*-Butanol geringfügig hochfeldverschobene Signale. Für die Methylgruppe wird nach wie vor ein Triplett, für die beiden benachbarten Methylengruppen wie im Protonenspektrum des unkoordinierten Alkohols ein Multiplett beobachtet. Die Resonanz der CH_2 -Gruppe in Nachbarschaft zur OH-Gruppe sowie diejenige der Hydroxyfunktion selber erscheinen als breite Signale. Das IR-Spektrum weist eine sehr intensive Absorptionsbande für $\nu(\text{Cu}_4\text{O})$ im erwarteten Bereich auf (Abschnitt 1.4.1), nämlich bei 582 cm^{-1} . Die Ergebnisse der Elementaranalyse und der Chloridbestimmung stehen in relativ guter Übereinstimmung mit den berechneten Werten. In Anwesenheit von Feuchtigkeit färbt sich **21** hellgrün.

Die Darstellung von $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Br})_6(n\text{-BuOH})_4]$ (**22**) erfolgte analog zu derjenigen von **21**, bis auf die Tatsache, dass die Reaktionsmischung lediglich für etwa sieben Stunden zum Sieden erhitzt wurde, da ansonsten die Bildung von in siedendem *n*-Butanol schwerlöslichen Nebenprodukten beobachtet wurde. Das IR-Spektrum von **22** zeigt eine intensive Absorptionsbande bei 553 cm^{-1} , welche $\nu(\text{Cu}_4\text{O})$ zugeordnet werden kann (vgl. Abschnitt 1.4.1). Das Ergebnis der Elementaranalyse zeigt gute Übereinstimmung mit den berechneten Werten. Der für Bromid ermittelte Wert liegt jedoch 4.6% unterhalb des berechneten. An Luft färbt sich der rotbraune Feststoff schwarz.

2.2 Neutralverbindungen des Typs $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(\text{Im}^n)_4]$

Im Falle der Synthese von Verbindung $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(\text{Im}^1)_4]$ ^[18] (**23**) wurde gemäß NORMAN *et al.* vorgegangen (Abschnitt 1.3.1), d. h. zu einer 0.2-molaren Lösung von Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat in Methanol wurde bei Raumtemperatur langsam eine 1-molare methanolische Lösung von 1-Methylimidazol gegeben. Das molare Verhältnis von Kupfer(II)-Salz zu Ligand L betrug dabei 1 : 1. Der Komplex **23** fiel über Nacht aus der gerührten Lösung aus und konnte elementaranalytisch rein in 36%iger Ausbeute (in Bezug auf Kupfer) isoliert werden. Die in der Literatur angegebene Ausbeute beträgt 45%.^[18]

Bei identischer Reaktionsführung, jedoch unter Verwendung von 1-Dodecylimidazol, welches einen deutlich lipophileren Alkylrest trägt, konnte das zu **23** analoge Produkt nicht isoliert werden, was vermutlich darauf zurückzuführen ist, dass der Komplex $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(\text{Im}^{12})_4]$ in Methanol nicht ausreichend schwerlöslich ist. Die Darstellung letztgenannter Verbindung gelang jedoch ausgehend von **21** in Anlehnung an TOM DIECK und BREHM.^[2a] Es wurde ein geringer Überschuss des *N*-Donorliganden in Aceton gelöst und bei Raumtemperatur langsam zu einer Suspension von **21** in Diethylether gegeben, wobei das Diethylether/Aceton-Verhältnis 3.3 : 1 betrug. Die Zielverbindung $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(\text{Im}^{12})_4]$ (**26**) wurde nach vollständigem Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum und anschließendem Digerieren der viskosen, olivgrünen Substanz mit

Acetonitril unter Anwendung von Ultraschall als olivgrüner Feststoff in guter Ausbeute und gemäß Elementaranalyse in guter Reinheit erhalten. Die $\nu(\text{Cu}_4\text{O})$ zuzuordnende Absorption erscheint als intensive Bande bei 573 cm^{-1} .

Der Neutralkomplex $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(\text{Im}^{11})_4]$ (**25**) wurde ähnlich wie **26** synthetisiert. Das Produkt löste sich allerdings unter Ultraschallbehandlung vollständig in Acetonitril und wurde daher bei $+4\text{ }^\circ\text{C}$ ausgefällt und durch Filtration in der Kälte isoliert. Verbindung **25** wurde zwar in einer eher mäßigen Ausbeute von 27%, laut Ergebnis der Elementaranalyse jedoch in guter Reinheit erhalten.

In den Protonen-NMR-Spektren von **25** und **26** werden lediglich die Signale für die Protonen der Alkylketten detektiert. Für die Resonanzen der beiden Methylengruppen in unmittelbarer Nachbarschaft zum Imidazolring werden für beide Verbindungen Tieffeldverschiebungen beobachtet, wobei die $\Delta\delta_{\text{H}}$ -Werte für **25** mit 0.60 ppm beziehungsweise 0.84 ppm etwas größer sind als im Falle von **26** (0.50 ppm, 0.56 ppm). In beiden ^1H -NMR-Spektren sind die Multiplizitäten dieser Signale nicht aufgelöst. Mittels ESI-Massenspektrometrie konnten die Verbindungen **25** und **26** nicht nachgewiesen werden. Im positiven Modus wurde sowohl für **25** als auch für **26** das zu dem protonierten Liganden Im^n ($n = 11, 12$) gehörende Signal als dasjenige mit der höchsten Intensität beobachtet.

Bei dem Versuch, den Komplex $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(\text{Im}^{10})_4]$ auf die gleiche Weise wie **25** darzustellen, jedoch unter Verwendung eines Diethylether/Aceton-Verhältnisses von 5 : 1, wurde die Verbindung $[\text{CuCl}_2(\text{Im}^{10})_2]$ (**24**) (Abbildung 2) bei $+4\text{ }^\circ\text{C}$ aus Acetonitril kristallisiert. Dieses Ergebnis ist insofern interessant, als dass CLEGG *et al.* ausgehend von dem zu **24** analogen Komplex $[\text{CuCl}_2(\text{Im}^1)_2]$ und $\text{K}_2[\text{S}_2\text{-}o\text{-xyl}]$ ($[\text{S}_2\text{-}o\text{-xyl}]^{2-} = \alpha, \alpha'\text{-Xylendithiolat}$) die Kupfer(II)-Verbindung $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(\text{Im}^1)_4]$ aus einem Acetonitril/Diethylether-Gemisch in Form von Einkristallen erhielten, und zwar neben drei weiteren einkristallinen Produkten.^[28g] Die Autoren beschrieben insgesamt vier Festkörperstrukturen, die einer gemischtvalenten Kupfer(I)/Kupfer(II)-Verbindung sowie die dreier Kupfer(II)-Komponenten. Durchgeführt wurde die Umsetzung von $[\text{CuCl}_2(\text{Im}^1)_2]$ mit $\text{K}_2[\text{S}_2\text{-}o\text{-xyl}]$ unter anderem, um die Redoxchemie von Kupfer in Gegenwart von Imidazol- und Schwefelliganden zu veranschaulichen, welche zu gemischtvalenten Verbindungen führt.^[28g] Zusammenfassend kann die Schlussfolgerung getroffen werden, dass quadratisch-planare Kupfer(II)-Komplexe des Typs $[\text{CuCl}_2(\text{Im}^n)_2]$ ($\text{Im}^n = 1\text{-Alkylimidazol}$) als Edukte für die Darstellung vierkerniger Kupfer(II)-Komplexe der Zusammensetzung $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(\text{Im}^n)_4]$ dienen^[18] beziehungsweise je nach Reaktionsbedingungen als schwerlösliche Intermediate isoliert werden können.

Der Kupfer(II)-Komplex **24** wurde ebenfalls durch Umsetzung von Kupfer(II)-chlorid-Dihydrat mit 2.1 Äquivalenten des *N*-Donorliganden in Acetonitril, Einengen der Reaktionslösung bis zur Trockne und Waschen des so erhaltenen blauen Feststoffes in guter Reinheit erhalten.

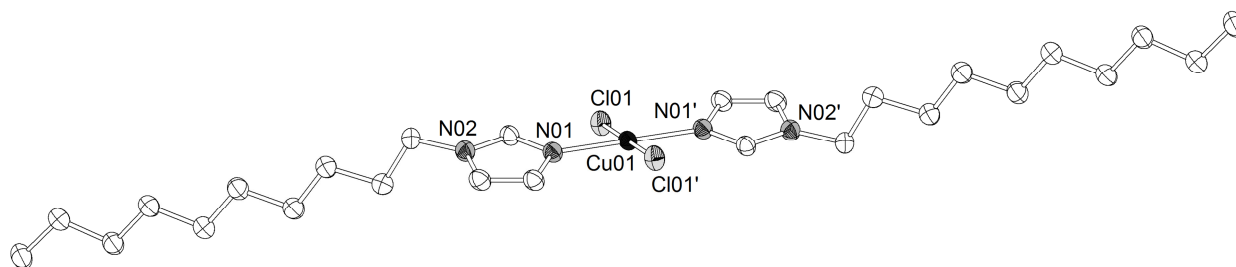


Abbildung 2 Molekülstruktur von $[\text{CuCl}_2(\text{Im}^{10})_2]$ (**24**). Ausgewählte Bindungslängen d (in Å) und -winkel \angle (in $^\circ$):
 $\text{Cu01-Cl01} = 2.2798(6)$, $\text{Cu01-N01} = 1.988(2)$; $\text{Cl01-Cu01-N01} = 89.90(7)$,
 $\text{N01-Cu01-N01}' = \text{Cl01-Cu1-Cl01}' = 180.00$.

Verbindung **24** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 1$. In der *Cambridge Crystallographic Database* sind derzeit nur zwei Beispiele für quadratisch-planare Kupfer(II)-Komplexe mit zwei Halogenidionen und zwei Imidazoliganden in der Koordinationssphäre des Kupferatoms zu finden, und zwar der von VAN OOIJEN *et al.* strukturell charakterisierte Komplex $[\text{CuCl}_2(\text{Im}^1)_2]$ ^[32] und die von LEE *et al.* beschriebene Verbindung $[\text{CuCl}_2(\text{Im}^{12})_2]$ ^[33] wobei letztgenannte Autoren auch den analogen Komplex $[\text{CuCl}_2(\text{Im}^{18})_2]$ darstellten. In der eigenen Arbeitsgruppe wurden zwei weitere Komplexe dieses Typs kristallographisch charakterisiert, und zwar $[\text{CuBr}_2(\text{Im}^{11})_2]$ von MERZ, und $[\text{CuBr}_2(\text{Im}^{12})_2]$ von LI.^[34] Darüber hinaus wurde die Synthese solcher Komplexe beispielsweise von TATJANENKO *et al.* beschrieben.^[35]

Die Kupfer-Stickstoff- und Kupfer-Chlor-Bindungslängen des literaturbekannten Komplexes $[\text{CuCl}_2(\text{Im}^{12})_2]$ sind nahezu identisch mit denjenigen von **24** (vgl. Bildunterschrift Abbildung 2).^[33] Während Kupfer in Verbindung **24** sowohl von den beiden Chloratomen als auch von den beiden Stickstoffatomen der Imidazolringe jeweils ideal linear koordiniert ist, wurden für die entsprechenden Bindungswinkel in dem Komplex $[\text{CuCl}_2(\text{Im}^{12})_2]$ folgende Werte bestimmt: $\angle(\text{N-Cu-N}) = 174.79(8)^\circ$ und $\angle(\text{Cl-Cu-Cl}) = 169.89(4)^\circ$.

2.3 Verbindungen mit dem Tetraanion $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_4]^{4-}$

Die ionisch aufgebaute Verbindung $[\text{BMIM}]_4[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_4]$, welche im Jahre 2004 erstmals von SUN in der eigenen Arbeitsgruppe im Zuge von Untersuchungen zur aeroben Oxidation von 2,3,6-Trimethylphenol in Form von Einkristallen erhalten wurde,^[14] stellt einen potentiellen Katalysator für die oxidative Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat dar, zumal analoge Verbindungen der Zusammensetzung $(\text{NR}_4)_4[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_4]$ zu diesem Zwecke eingesetzt werden.^[12] Die Synthese von $[\text{BMIM}]_4[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_4]$ erfolgte im Rahmen der vorliegenden Arbeit auf zwei unterschiedlichen Wegen. Einerseits wurde das adamantanartige Cu_4OCl_6 -Gerüst *in situ* aufgebaut, und zwar in Anlehnung an BARNES *et al.*^[21] Die Reaktionsbedingungen sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Tabelle 3 Vergleich der Reaktionsbedingungen für die Darstellung von [BMIM]₄[Cu₄(μ₄-O)(μ-Cl)₆Cl₄] (**27**) mit denjenigen, welche von BARNES *et al.*^[21] für die Darstellung von (NMe₄)₄[Cu₄(μ₄-O)(μ-Cl)₆Cl₄] gewählt wurden.^a

	$n(\text{CuO}) : n(\text{CuCl}_2)^b$	$c/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}^c$	Reaktionszeit t/h
[BMIM] ₄ [Cu ₄ (μ ₄ -O)(μ-Cl) ₆ Cl ₄] (27) ^d	1.48 : 3	0.27	20
(NMe ₄) ₄ [Cu ₄ (μ ₄ -O)(μ-Cl) ₆ Cl ₄] ^e	1.50 : 3	0.13	24

^a In beiden Fällen wurde das Cu₄OCl₆-Gerüst *in situ* erzeugt. ^b Theoretischer Wert: 1 : 3. ^c Konzentration der Reaktionslösung bezüglich Kupfer(II)-chlorid. ^d *n*-Butanol wurde als Solvens eingesetzt. ^e Methanol diente als Lösungsmittel.^[21]

Nach Abtrennung des überschüssigen Kupfer(II)-oxids und Abkühlen des Filtrates auf Raumtemperatur wurde [BMIM]Cl im geringen Unterschuss zugegeben. Andererseits wurde zur Darstellung von [BMIM]₄[Cu₄(μ₄-O)(μ-Cl)₆Cl₄] (**27**) bei Umgebungstemperatur zu einer Lösung von Komplex **21** in *n*-Butanol eine Lösung der exakt stöchiometrischen Menge des Imidazoliumsalzes in demselben Lösungsmittel gegeben.

In beiden Fällen fiel das gewünschte Produkt [BMIM]₄[Cu₄(μ₄-O)(μ-Cl)₆Cl₄] (**27**) unmittelbar bei Zugabe des Imidazoliumchlorides in Form eines orangeroten Feststoffes aus und konnte in guter Ausbeute isoliert werden. Die Verbindung war elementaranalytisch rein, wobei der für den Kohlenstoffgehalt bestimmte Wert die größte Abweichung vom berechneten zeigte; der Gehalt war um 0.56% geringer als der berechnete. Aus einem Acetonitril/Diethylether-Gemisch wurden bei Raumtemperatur für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle des Acetonitril-Solvates von **27** erhalten (vgl. Abschnitt 2.4).

Mittels dynamischer Differenzkalorimetrie konnte für **27** kein Schmelzpunkt bestimmt werden. Die thermogravimetrische Analyse zeigt den Zersetzungspunkt bei 149 °C.^{vii} Dieser Wert liegt jedoch etwa 30 °C über dem von SUN *et al.* berichteten,^[14] welcher optisch, d. h. mit einem Schmelzpunktapparat, bestimmt wurde. Im Vergleich zu dem ¹H-NMR-Spektrum von [BMIM]Cl sind in dem entsprechenden Spektrum von **27** alle Signale zu tieferem Feld verschoben. Am stärksten beeinflusst ist das Signal der Methylgruppe in 3-Position, gefolgt von demjenigen der NCH₂-Gruppe, deren Resonanzen hier zusammenfallen. Derselbe Trend wird im Kohlenstoff-NMR-Spektrum gefunden, in welchem alle Signale, mit Ausnahme des zu C2 gehörenden, tieffeldverschoben sind. Mit einem $\Delta\delta_c$ -Wert von 0.7 ppm ist die Hochfeldverschiebung des C2-Signals im Vergleich zu den Tieffeldverschiebungen der übrigen Signale jedoch relativ gering. Das IR-Spektrum zeigt eine sehr intensive Bande bei 540 cm⁻¹, welche $\nu(\text{Cu}_4\text{O})$ zugeordnet werden kann. In dem im positiven Modus aufgenommenen ESI-Massenspektrum wird das Imidazoliumkation als Hauptsignal beobachtet.

Für die Darstellung von [DMIM]₄[Cu₄(μ₄-O)(μ-Cl)₆Cl₄] (**28**) wurde ausgehend von **21** nach derselben Synthesvorschrift wie im Falle von **27** vorgegangen. Dabei wurde jedoch kein Feststoff, sondern eine halb feste, dunkelrote Substanz isoliert, deren elementaranalytische Untersuchung für

^{vii} Die Bestimmung des Zersetzungspunktes erfolgte mittels eines TGA/SDTA851e-Gerätes (METTLER TOLEDO) zwischen 25 °C und 800 °C; die Heizrate betrug dabei 10 °C/min. Der angegebene Wert wurde bei einem Gewichtsverlust von 0.05% bestimmt.

die C-, H- und N-Gehalte zu geringe Werte ergab, wobei der ermittelte Kohlenstoffgehalt die größte Differenz zum berechneten aufwies. Bei dem Vergleich des $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums von **28** mit dem Protonenspektrum von [DMIM]Cl fällt auf, dass dieselben Trends auftreten wie bereits für **27** beschrieben. Allerdings werden im Gegensatz zu **27** für die beiden am deutlichsten beeinflussten Signale, nämlich dasjenige der Methylgruppe in 3-Position und das der NCH_2 -Gruppe, basisliniengetrennte Resonanzen beobachtet. Zusammenfassend können sowohl für **27** als auch für **28** Kation-Anion-Interaktionen in Lösung angenommen werden. Im IR-Spektrum der halbfesten Substanz erscheint eine Absorptionsbande mittlerer Intensität bei 547 cm^{-1} , die in dem für $\nu(\text{Cu}_4\text{O})$ typischen Bereich liegt. Das im positiven Modus aufgenommene APCI-Massenspektrum zeigt als einziges Signal das dem $[\text{DMIM}]^+$ -Kation entsprechende.

Im Rahmen des Versuches, $(\text{MePPh}_3)_4[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_4]$ zu synthetisieren, wurde das Cu_4OCl_6 -System *in situ* aufgebaut, und zwar unter den in Tabelle 4 gegebenen Reaktionsbedingungen.

Tabelle 4 Vergleich der Reaktionsbedingungen für den Versuch zur Synthese von $(\text{MePPh}_3)_4[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_4]$ mit denjenigen, welche im Rahmen dieser Arbeit für die Darstellung von $[\text{BMIM}]_4[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_4]$ (**27**) (siehe oben) sowie von BARNES *et al.*^[21] für die Darstellung von $(\text{NMe}_4)_4[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_4]$ gewählt wurden.^a

	$n(\text{CuO}) : n(\text{CuCl}_2)^b$	$c/\text{mol} \cdot \text{L}^{-1c}$	Reaktionszeit t/h
$(\text{MePPh}_3)_4[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_4]^d$	1.42 : 3	0.41	18
$[\text{BMIM}]_4[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_4]$ (27) ^d	1.48 : 3	0.27	20
$(\text{NMe}_4)_4[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_4]^e$	1.50 : 3	0.13	24

^a In allen Fällen wurde das Cu_4OCl_6 -Gerüst *in situ* erzeugt. ^b Theoretischer Wert: 1 : 3. ^c Konzentration der Reaktionslösung bezüglich Kupfer(II)-chlorid. ^d *n*-Butanol wurde als Solvens eingesetzt. ^e Methanol diente als Lösungsmittel.^[21]

Nachdem nicht umgesetztes Kupfer(II)-oxid abfiltriert worden war, wurde eine Lösung des Phosphoniumchlorides in warmem *n*-Butanol zu dem noch warmen Filtrat gegeben und es fiel ein orangefarbener Feststoff aus. Das mit kaltem *n*-Butanol gewaschene und im Feinvakuum getrocknete Produkt zeigte im Infrarotspektrum keine Absorption in dem für $\nu(\text{Cu}_4\text{O})$ erwarteten Bereich, sodass das Vorliegen der gewünschten Zielverbindung ausgeschlossen werden konnte. Das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum des isolierten orangefarbenen Feststoffes ist hinsichtlich der chemischen Verschiebungen im Wesentlichen identisch mit demjenigen von $(\text{MePPh}_3)\text{Cl}$. Generell werden jedoch etwas breitere Signale beobachtet. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum wird eine deutliche Beeinflussung lediglich für die Resonanz der Methylgruppe festgestellt, und zwar in Form einer Tieffeldverschiebung um 2.5 ppm, was für das Vorhandensein von Kation-Anion-Wechselwirkungen in Lösung spricht.

Aus einer konzentrierten Lösung des orangefarbenen Feststoffes in Acetonitril, welche mit Diethylether überschichtet worden war, wurden bei Raumtemperatur gelbe Einkristalle erhalten. Die röntgenographische Untersuchung ergab, dass es sich um die literaturbekannte, bereits strukturell charakterisierte Verbindung $(\text{MePPh}_3)_2[\text{CuCl}_4]$ (**29**) handelte (Abbildung 3).^[36]

An dieser Stelle sei angemerkt, dass HARLOW und SIMONSEN bei dem Versuch, das bei Raumtemperatur grüne Salz $(\text{Et}_2\text{NH}_2)_2[\text{CuCl}_4]$ durch Mischen warmer methanolischer Lösungen von wasserfreiem Kupfer(II)-chlorid und Diethylammoniumchlorid herzustellen, granatrote Kristalle der Zusammensetzung $(\text{Et}_2\text{NH}_2)_4[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_4]$ erhielten.^[25b] Die Bildung letztgenannter Verbindung wurde auch beobachtet, wenn $(\text{Et}_2\text{NH}_2)_2[\text{CuCl}_4]$ aeroben Bedingungen ausgesetzt wurde und an Luft zerfloss. Die Autoren vermuteten, dass beim Trocknen des Kupfer(II)-chlorids ein geringer Anteil in Kupfer(II)-oxid übergegangen war.^[25b]

Das Salz $(\text{MePPh}_3)_2[\text{CuCl}_4]$ (**29**) könnte also unter geeigneten Bedingungen, d. h. vermutlich durch Hydrolyse, eventuell in die gewünschte Zielverbindung $(\text{MePPh}_3)_4[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_4]$ überführt werden, was allerdings bisher nicht überprüft wurde.

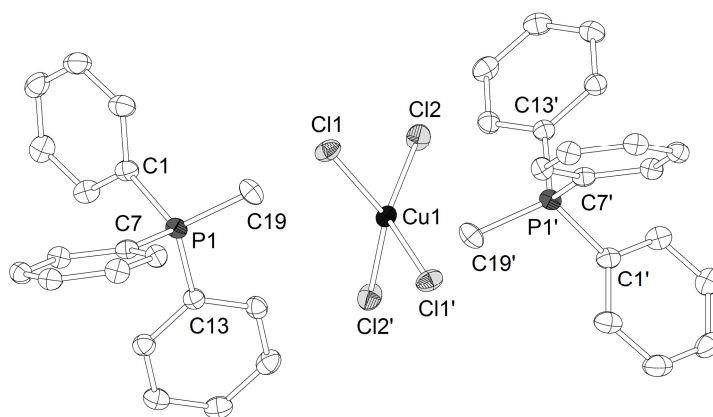


Abbildung 3 Kristallstruktur von $(\text{MePPh}_3)_2[\text{CuCl}_4]$ (**29**). Ausgewählte Bindungslängen d (in Å) und -winkel \angle (in °), gemessen bei 100(2) K: Cu1-Cl1 = 2.2464(6), Cu1-Cl2 = 2.2513(5); Cl1-Cu1-Cl2 = 139.27(2), Cl1-Cu1-Cl1' = 97.19(2), Cl1-Cu1-Cl2' = 96.27(2), Cl2-Cu1-Cl2' = 98.09(2).

Die Raumgruppe, in der **29** kristallisiert ($F d d 2$), stimmt mit der von EL ESSAWI gefundenen überein.^[36] Vermutlich auf Grund der unterschiedlichen Temperaturen, bei welchen die Messungen durchgeführt wurden, weichen die für das Tetrachlorocuprat(II)-Anion aufgeführten Bindungslängen und -winkel etwas von den literaturbekannten ab. So führte EL ESSAWI die Kristallstrukturbestimmung bei einer deutlich höheren Temperatur, nämlich bei 295 K, durch.^[36]

Die Tatsache, dass der Cl1...H19C-Abstand (2.63 Å) weit unterhalb der Summe der relevanten VAN DER WAALS-Radien (3.2 Å^[37]) liegt, steht in Einklang mit der im ¹³C-NMR-Spektrum beobachteten Tieffeldverschiebung des Signals der Methylgruppe.

2.4 Einkristallstrukturen mit dem $\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6$ -Gerüst

Die Festkörperstrukturen der tetranuklearen Neutralverbindungen $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(n\text{-BuOH})_4]$ (**21**) und $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Br})_6(\text{Im}^6)_4]$ (**20**) sind in Abbildung 4 gezeigt, die Kristallstruktur von $[\text{BMIM}]_4[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_4] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**27a**) ist in Abbildung 5 zu sehen.

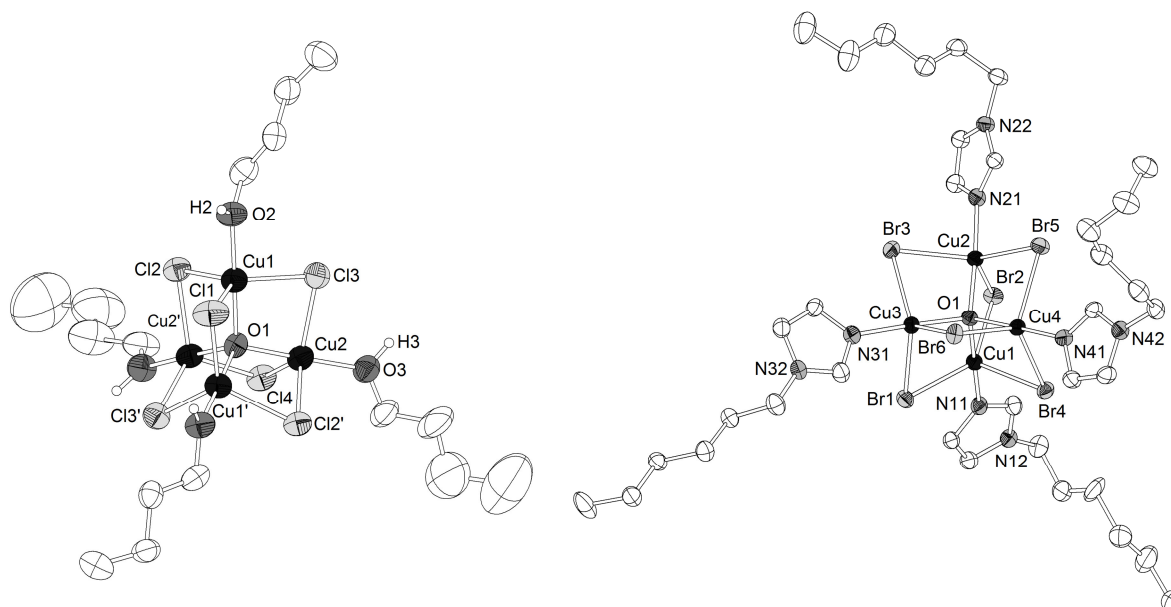


Abbildung 4 Links: Kristallstruktur von $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(n\text{-BuOH})_4]$ (**21**). Ellipsoide sind für 30%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt;^{viii} rechts: Kristallstruktur von $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Br})_6(\text{Im})_4]$ (**20**). Die zweite Position der $(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$ -Gruppe der Alkylkette des über N11 gebundenen 1-Hexylimidazolliganden ist der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

Verbindung **21** kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $Pn\bar{3}$ mit $Z = 12$, der tetranukleare Komplex **20** in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit $Z = 8$.

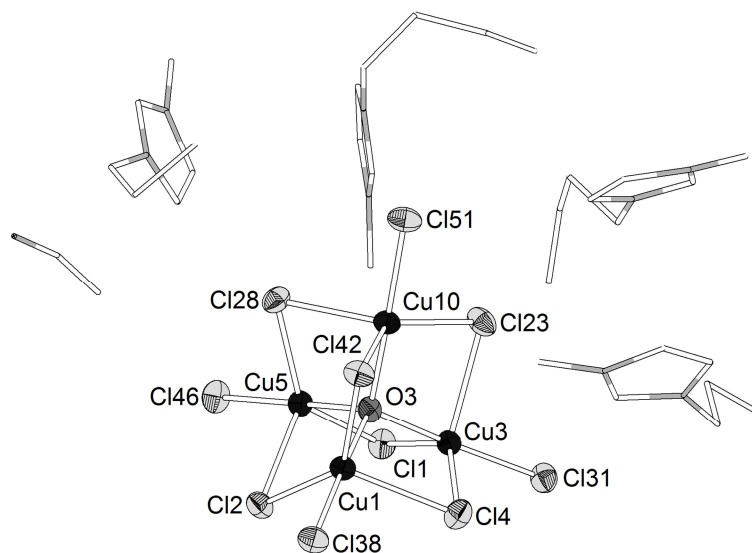


Abbildung 5 Kristallstruktur von $[\text{BMIM}]_4[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_4] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**27a**).

Verbindung **27a** kristallisiert in der tetragonalen Raumgruppe $P4_1$ mit $Z = 4$. In der Festkörperstruktur von **27a** existiert eine Vielzahl von Cl...H-Kontakten unterhalb der Summe der

^{viii} Anmerkungen von B. OELKERS: Auf Grund der eher mäßigen Qualität des Datensatzes waren *Constraints* für die Verfeinerung der Butylreste erforderlich. Darüber hinaus konnte fehlgeordnetes Lösungsmittel nicht eindeutig identifiziert werden und wurde daher mit SQUEEZE (PLATON-Programmpaket) entfernt. Die OH-Protonen wurden als „aromatische Protonen“ modelliert.

VAN DER WAALS-Radien ($3.2 \text{ \AA}^{[37]}$). Diese Abstände variieren zwischen 2.95 \AA ($d(\text{Cl}1\dots\text{H}15\text{A})$) und 2.70 \AA ($d(\text{Cl}42\dots\text{H}212)$). Bei den Protonen, die an diesen Cl...H-Kontakten beteiligt sind, handelt es sich zum einen um ein Proton der Methylgruppe in 3-Position, zum anderen um ein Proton in 4-Position des Imidazoliumringes.

Eine allgemeine Beschreibung der Festkörperstruktur eines tetranuklearen Komplexes des Typs $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6\text{L}_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}; \text{L} = \text{neutraler oder anionischer Ligand}$) ist bereits in Abschnitt 1.2 gegeben. Im Folgenden werden die strukturellen Eigenschaften der Kupfer(II)-Verbindungen $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(n\text{-BuOH})_4]$ (**21**) (golden), $[\text{BMIM}]_4[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_4] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**27a**) (orangerot) und $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Br})_6(\text{Im}^6)_4]$ (**20**) (dunkelrot) unter Berücksichtigung der drei in diesen tetranuklearen Verbindungen vertretenen Chromophore $\text{CuCl}_3\text{OO}'$, CuCl_3OCl und CuBr_3ON vergleichend diskutiert. Eine Zusammenstellung ausgewählter Bindungslängen und -winkel enthält Tabelle 5, wobei jeweils der minimale und der maximale Wert sowie der arithmetische Mittelwert angegeben sind.

Tabelle 5 Ausgewählte Bindungslängen d (in \AA) und -winkel \angle (in $^\circ$) der Komplexe $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(n\text{-BuOH})_4]$ (**21**), $[\text{BMIM}]_4[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_4] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**27a**) und $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Br})_6(\text{Im}^6)_4]$ (**20**), welche auf den Chromophoren $\text{CuCl}_3\text{OO}'$, CuCl_3OCl und CuBr_3ON basieren. Der jeweilige Wertebereich sowie das arithmetische Mittel, gekennzeichnet mit $\langle \rangle$, jeweils aller Werte sind aufgeführt.^{a,b}

	21 (CuCl₃OO')	27a (CuCl₃OCl)	20 (CuBr₃ON)
Cu-O	1.883(3) - 1.891(3) $\langle 1.887 \rangle$	1.904(7) - 1.936(7) $\langle 1.916 \rangle$	1.915(3) - 1.939(3) $\langle 1.929 \rangle$
Cu-X	2.327(2) - 2.469(2) $\langle 2.395 \rangle$	2.328(2) - 2.532(2) $\langle 2.415 \rangle$	2.5083(6) - 2.5774(6) $\langle 2.538 \rangle$
Cu-L	1.913(4) - 1.934(4) $\langle 1.924 \rangle$	2.234(3) - 2.245(3) $\langle 2.239 \rangle$	1.947(3) - 1.964(3) $\langle 1.955 \rangle$
Cu...Cu	3.0339(13) - 3.1156(13) $\langle 3.063 \rangle$	3.1110(19) - 3.1585(19) $\langle 3.137 \rangle$	3.1267(6) - 3.1741(6) $\langle 3.151 \rangle$
Cu-O-Cu	107.01(4) - 112.5(2) $\langle 109.6 \rangle$	106.9(5) - 110.5(2) $\langle 109.5 \rangle$	108.22(12) - 110.10(13) $\langle 109.5 \rangle$
Cu-X-Cu	79.31(7) - 81.58(8) $\langle 80.2 \rangle$	80.56(7) - 81.75(9) $\langle 81.1 \rangle$	76.24(2) - 77.11(2) $\langle 76.7 \rangle$
L-Cu-O	178.40(15) - 178.45(18) $\langle 178.4 \rangle$	176.9(3) - 178.47(19) $\langle 177.6 \rangle$	176.57(12) - 178.84(12) $\langle 177.8 \rangle$
L-Cu-X	91.49(14) - 97.54(14) $\langle 95.0 \rangle$	93.96(8) - 97.83(8) $\langle 96.2 \rangle$	91.20(10) - 95.12(9) $\langle 93.4 \rangle$
X-Cu-X	110.91(7) - 128.71(7) $\langle 119.3 \rangle$	103.19(8) - 136.05(8) $\langle 118.9 \rangle$	110.02(2) - 137.90(2) $\langle 119.6 \rangle$

^a Alle Kristalldaten wurden bei 100(2) K bestimmt. ^b Zur Berechnung der arithmetischen Mittelwerte wurden die Standardabweichungen vernachlässigt und es wurden maximal drei Nachkommastellen der Einzelwerte berücksichtigt.

Die in Tabelle 5 aufgelisteten arithmetischen Mittelwerte für die Bindungslängen und die Kupfer-Kupfer-Abstände der tetranuklearen Kupfer(II)-Verbindungen **20**, **21**, und **27a** stimmen im Wesentlichen mit den erst kürzlich in einem Übersichtsartikel von MELNÍK *et al.* berichteten überein.^[22] Die dort beschriebenen Trends werden somit prinzipiell bestätigt. So nehmen die Cu-O- und die Cu-X-Bindungslängen sowie der Kupfer-Kupfer-Abstand mit zunehmenden Kovalenzradien^{ix,[37]} der Atome, die an das Kupferatom des jeweiligen Chromophors koordiniert sind, größere Werte an.^[22] Die Zunahme der Cu-O-Bindungslänge beziehungsweise die Vergrößerung des Kupfer-Kupfer-Abstandes erfolgt entsprechend der Reihe $\text{CuCl}_3\text{OO}' < \text{CuCl}_3\text{OCl} \approx \text{CuBr}_3\text{ON}$. Für die $d(\text{Cu-X})$ -Werte ergibt sich erwartungsgemäß folgender Trend: $\text{CuCl}_3\text{OO}' \approx \text{CuCl}_3\text{OCl} \ll \text{CuBr}_3\text{ON}$. In Einklang mit MELNÍK *et al.* wird $d(\text{Cu-L})$ in den Festkörperstrukturen von **20**, **21**, und **27a** mit zunehmendem Kovalenzradius des an das Kupferatom gebundenen Haftatoms des terminalen Liganden L größer, und zwar in der Abfolge: $\text{CuCl}_3\text{OO}' < \text{CuBr}_3\text{ON} \ll \text{CuCl}_3\text{OCl}$. Eine Aussage bezüglich der Verzerrung des $\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})$ -Tetraeders wird durch die maximale Abweichung der Tetraederwinkel vom idealen Wert (109.5° ^[38]) ermöglicht. In der Literatur wird folgender Trend angegeben: $\text{CuCl}_3\text{OCl} (1.67^\circ) < \text{CuCl}_3\text{ON} (2.10^\circ) < \text{CuCl}_3\text{OO}' (2.11^\circ) < \text{CuBr}_3\text{ON} (2.27^\circ)$. Im Gegensatz dazu ergibt sich für **20**, **21**, und **27a** eine gänzlich andere Abfolge, nämlich: $\text{CuBr}_3\text{ON} (1.28^\circ) < \text{CuCl}_3\text{OCl} (2.60^\circ) < \text{CuCl}_3\text{OO}' (3.00^\circ)$. Für die Winkel Cu-X-Cu wurde abermals eine Übereinstimmung mit den Literaturwerten^[22] gefunden, und zwar ist dieser Winkel im Falle von Chlor weniger spitz als für Brom. So nehmen die Cu-X-Cu-Winkel für **20** und **21** Werte von 80.2° beziehungsweise 81.1° an, während dieser Winkel im Falle von **27a** nur 76.7° beträgt. Die genannten arithmetischen Mittelwerte für die Winkel Cu-X-Cu stimmen sehr gut mit den in der Literatur angegebenen überein.^[22]

Hinsichtlich der Koordination der Kupferatome in **20**, **21**, und **27a** ist zu sagen, dass die L-Cu-O-Achsen, deren Enden die apikalen Positionen der trigonalen Bipyramide repräsentieren, jeweils nahezu ideale Linearität aufweisen. Sämtliche L-Cu-X-Winkel sind größer als 90° , wobei die maximale Abweichung von der idealerweise vorliegenden Orthogonalität nur ca. 8° beträgt. Die Winkel X-Cu-X zeigen eine starke Streuung um den idealen Winkel einer trigonal-planaren Koordinationsgeometrie (120°). Insgesamt liegt somit in allen Fällen erwartungsgemäß eine Verzerrung der trigonalen Bipyramide vor (vgl. Abschnitt 1.2).

3 Fazit

Es wurden verschiedene Synthesewege zu tetranuklearen Komplexen des Typs $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6\text{L}_4]$ untersucht. Letztere enthalten den redoxaktiven $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})]^{6+}$ -Kern, der zahlreichen Redoxkatalysatoren zugrunde liegt und auch in katalytischen ionischen Flüssigkeiten vorkommt. Durch Kommutierung von CuO und CuX_2 in *n*-Butanol gelang es, die neuen Ausgangsverbindungen

^{ix} Die relevanten Kovalenzradien r (in Å) sind: Brom (KZ = 1, $r = 1.14$), Chlor (KZ = 1, $r = 0.99$), einfach gebundener Sauerstoff (KZ = 2, $r = 0.66$ (0.74)), einfach gebundener Stickstoff (KZ = 3, $r = 0.70$ (0.74)).^[37]

$[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6(n\text{-BuOH})_4]$ ($\text{X} = \text{Cl}$ **21**, $\text{X} = \text{Br}$ **22**) in guter Reinheit für den anschließenden Austausch der terminalen *n*-Butanolliganden gegen (neutrale) Imidazol- oder (anionische) Halogenidoliganden bereitzustellen. Ausgehend von Verbindung **21** ließen sich in Anlehnung an die Literatur Neutralkomplexe mit langkettig (Hexyl, Undecyl, Dodecyl) substituierten 1-Alkylimidazolliganden darstellen.

Bei dem Versuch, $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(\text{Im}^{10})_4]$ zu kristallisieren, wurden Einkristalle des quadratisch-planaren Kupfer(II)-Komplexes $[\text{CuCl}_2(\text{Im}^{10})_2]$ (**24**) erhalten. Verbindungen dieses Typs sind ebenfalls katalytisch aktiv in der oxidativen Carbonylierung von Methanol.

Überdies wurden ionisch aufgebaute Verbindungen des Typs $[\text{RMIM}]_4[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_4]$ ($[\text{RMIM}]^+ = 1\text{-Alkyl-3-methylimidazolium}$, Alkyl = *n*-Butyl **27**, Dodecyl **28**) synthetisiert. Das Acetonitril-Solvat von **27**, $[\text{BMIM}]_4[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_4] \cdot \text{CH}_3\text{CN}$ (**27a**), wurde mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert. Statt der ionischen Zielverbindung $(\text{MePPh}_3)_4[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_4]$ wurden Einkristalle von $(\text{MePPh}_3)_2[\text{CuCl}_4]$ (**29**) isoliert, was die begrenzte Stabilität derartiger Verbindungen verdeutlicht.

Insgesamt ist festzustellen, dass bei den in **Kapitel I** und hier beschriebenen (Katalyse-)Reaktionen immer mehrere Kupfer(II)-Spezies im Gleichgewicht nebeneinander vorliegen. In Abhängigkeit von den Reaktanden handelt es sich dabei wahrscheinlich um Verbindungen der Typen $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6\text{L}_4]$, $[\text{CuX}_2\text{L}_2]$, $(\text{Kation})_4[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6\text{Cl}_4]$ und $(\text{Kation})_2[\text{CuCl}_4]$.

4 Experimenteller Teil

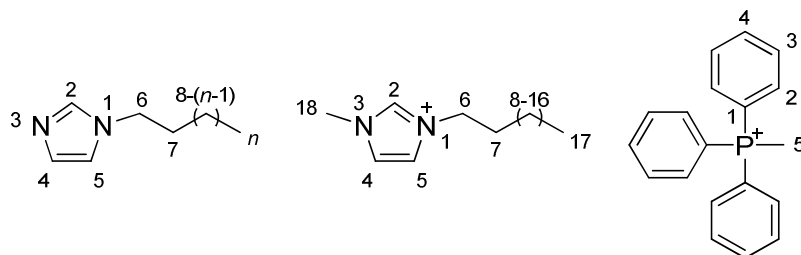
4.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Sofern nicht anders erwähnt, gelten die in **Kapitel I** gemachten Angaben. O_2 (99.995%) und CO (99.95%) wurden von MESSER GRIESHEIM bezogen und zwecks Trocknung durch eine mit P_4O_{10} gefüllte Säule geleitet. 1-Methylimidazol ($\geq 99\%$, SIGMA-ALDRICH) wurde nach Trocknung über CaH_2 im Vakuum destilliert.

Kupfer(II)-bromid und -oxid wurden zur Entfernung von Wasserspuren in ein SCHLENK-Rohr gefüllt, welches dann im Feinvakuum evakuiert und mit einem Heißluftföhn erhitzt wurde. $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ wurde in einem Trockenschrank für ca. 24 h bei 140 °C entwässert. Angaben zur Darstellung der 1-Alkyl-3-methylimidazoliumhalogenide $[\text{RMIM}]\text{X}$ ($\text{R} = n\text{-Butyl}$, Dodecyl; $\text{X} = \text{Cl}$, Br) sowie der 1-Alkylimidazole ($\text{Im}^n = 6, 10-12$) sind **Kapitel I** zu entnehmen.

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden an einem BRUKER AV-300-Spektrometer bei 300 K aufgenommen. Chemische Verschiebungen δ sind für ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren relativ zu Tetramethylsilan (TMS) angegeben. Die Multiplizitäten der Signale werden durch folgende

Abkürzungen angegeben: s = Singulett, d = Duplett, t = Triplett, m = Multipllett, br = breites Signal. Für die Zuordnung der Signale werden folgende Atomnummerierungen verwendet:



Schema 3 Atomnummerierung für ein 1-Alkylimidazol (Im^n , $n = 6, 10 - 12$), für das 1-Dodecyl-3-methylimidazoliumkation als Repräsentant für ein $[\text{RMIM}]^+$ -Kation und für das Triphenylmethylphosphoniumkation.

Die Messung der IR-Spektren erfolgte an einem Spektrometer des Modells BRUKER IFS 88, wenn (KBr-Pressling) angegeben ist. Zur Bezeichnung der Intensität der Absorptionsbanden werden folgende Abkürzungen verwendet: vw = sehr schwach (engl. *very weak*), w = schwach (engl. *weak*), m = mittel (engl. *medium*), s = stark (engl. *strong*), vs = sehr stark (engl. *very strong*), br = breit (engl. *broad*). Für die Aufnahme des RAMAN-Spektrums kam ein Spektrometer des Typs Labram HR 800 (JOBIN YVON; He/Ne-Laseranregung bei 632.817 nm) zum Einsatz. Die Probenpräparation, d. h. das Einfüllen der zähfließenden Substanz in ein RAMAN-Röhrchen, erfolgte in einem Handschuhkasten. Anschließend wurde das Röhrchen von M. KLEIN (glastechnische Werkstatt des Fachbereiches Chemie der Philipps-Universität Marburg) zugeschmolzen.

APCI- und ESI-Massenspektren wurden an einem Spektrometer des Typs TSQ 700 (FINNIGAN) oder LTQ FT Ultra (THERMO FISHER SCIENTIFIC) aufgenommen, wobei bevorzugt Acetonitril als Lösungsmittel gewählt wurde. Wenn die Hochauflösung eines Signals angegeben ist, stimmt das beobachtete Isotopenmuster mit der simulierten natürlichen Isotopenverteilung mit einer Genauigkeit von ± 3 Millimassen überein.

Elementaranalysen wurden mittels eines HERAEUS CHN Rapid-Analysators oder eines ELEMENTAR CHNS-Elementanalysators des Typs vario MICRO cube durchgeführt. Halogenidbestimmungen wurden ebenfalls von Mitarbeiterinnen der zentralen Routineanalytikabteilung des Fachbereiches Chemie der Philipps-Universität Marburg durchgeführt. Die zu bestimmende Substanz wurde dazu in Gelkapseln eingewogen (je ca. 20 mg). Vor der argentometrischen Bestimmung erfolgte ein Verbrennungsaufschluss nach SCHÖNINGER. Üblicherweise wurde eine Dreifachbestimmung durchgeführt; die Nachweisgrenze betrug 0.1 Gew.%.

Die Abbildungen der Kristallstrukturen wurden mittels des Programmes DIAMOND 3.2g generiert.^[39] Die Ellipsoide sind - sofern nicht anders angegeben - für 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Bis auf die Protonen der OH-Funktionen sind die Wasserstoffatome der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Alle Recherchen hinsichtlich Festkörperstrukturen beziehungsweise Strukturmotiven wurden unter Verwendung der *Cambridge Structural Database* (Version 5.32, letzte Aktualisierung: August 2011) durchgeführt.

4.2 Synthese

Die im Folgenden mit # gekennzeichneten Verbindungen wurden bereits in der Literatur beschrieben.

4.2.1 Ausgangsverbindungen $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6(\text{ROH})_4]$

Versuch zur Darstellung von $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(\text{MeOH})_4]$ ^{#[2a,21]}

Zu einem Gemisch aus CuO (8.68 g, 109.11 mmol) und wasserfreiem CuCl₂ (30.43 g, 226.33 mmol) wurde MeOH (100 mL) gegeben und die Reaktionsmischung für ca. 6 h unter Rückfluss erhitzt. Durch Filtration der heißen Reaktionsmischung wurden nicht umgesetztes CuO und ein während der Reaktion ausgefallenes grünes Nebenprodukt abgetrennt. Nach vollständigem Entfernen des Lösungsmittels im Feinvakuum wurde ein gelber Feststoff erhalten. Dieser wurde in Et₂O (je 30 - 70 mL) suspendiert, wobei sich das gelbe Produkt zum Teil löste. Nach Dekantieren der überstehenden Lösung wurde der Vorgang zweimal wiederholt und der Rückstand anschließend im Feinvakuum getrocknet (**Produkt a**). Die vereinigten Waschlösungen wurden im Feinvakuum bis zur Trockne eingengt, wobei ein gelbgrüner Feststoff erhalten wurde (**Produkt b**). Die Verbindungen **a** und **b** färbten sich an der Luft rasch grün.

Produkt a: IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ = 3407 (s), 1620 (m), 1462 (w), 1357 (w), 1262 (w), 1099 (w), 1010 (m), 535 (m), 392 (w), 321 (m), 282 (m), 127 (m) cm⁻¹. **Elementaranalyse** berechnet für $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(\text{MeOH})_4]$ (611.07 g/mol): C 7.86, H 2.64, N 0.00%; gefunden: C 6.97, H 2.09, N 0.31%.

Produkt b: IR (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ = 3531 (s), 3352 (s), 1617 (m), 1439 (w), 1337 (w), 109 (w), 1005 (m), 834 (w), 527 (m), 452 (m), 274 (w) cm⁻¹. **Elementaranalyse** berechnet für $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(\text{MeOH})_4]$ (611.07 g/mol): C 7.86, H 2.64, N 0.00%; gefunden: C 5.90, H 2.13, N 0.00%.

Anmerkung: Das grüne Nebenprodukt wurde nicht weiter charakterisiert.

$[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(n\text{-BuOH})_4]$ (21)

Zu einem Gemisch aus CuO (7.60 g, 95.54 mmol) und wasserfreiem CuCl₂ (21.41 g, 159.24 mmol) wurde *n*-BuOH (120 mL) gegeben. Nachdem die Suspension für 24 h unter Rückfluss erhitzt worden war, wurde heiß filtriert, um nicht umgesetztes CuO abzutrennen. Das gelbgrüne Filtrat wurde im Feinvakuum bis zur Trockne eingengt und der Rückstand drei Mal mit *n*-Pentan (je ca. 50 mL) digeriert. Der so erhaltene goldene, feinkristalline Feststoff wurde im Feinvakuum getrocknet. **Ausbeute:** ca. 70%. **¹H-NMR** (300.1 MHz, [D₆]DMSO): δ = 0.76 (t, ³J_{HH} = 6.1 Hz, 12 H; CH₃), 1.07-1.46 (m, 16 H; CH₂(2,3)), 3.29 (br s, 8 H; CH₂(1)), 4.20 (br s, 4 H; OH) ppm. **¹³C-NMR** (75.5 MHz, [D₆]DMSO): δ = 12.2 (CH₃), 17.0 (CH₂(3)), 33.0 (CH₂(2)), 58.7 (CH₂(1)) ppm. **IR** (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3514 (vw), 3420 (m), 3396 (m), 3265 (m, br), 2958 (m), 2931 (m), 2904 (m),

2871 (m), 1463 (m), 1432 (w), 1399 (m), 1377 (m), 1341 (m), 1291 (m), 1252 (m), 1212 (m), 1134 (m), 1113 (m), 1058 (m), 1030 (m), 1018 (m), 1005 (m), 959 (s), 940 (s), 901 (m), 842 (m), 799 (m), 737 (m), 582 (vs), 517 (m), 468 (m), 419 (m) cm^{-1} . **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{Cl}_6\text{Cu}_4\text{O}_5$ (779.39 g/mol): C 24.66, H 5.17, Cl 27.29%; gefunden: C 23.94, H 5.18, Cl 26.64%. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden aus *n*-Pentan/*n*-BuOH bei +4 °C erhalten.

Anmerkung: Das Produkt ist hydrolyseempfindlich. Bei Handhabung an Luft färbt sich der Feststoff rasch hellgrün.

$[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Br})_6(n\text{-BuOH})_4]$ (22)

Zu einem Gemisch aus CuO (8.75 g, 109.99 mmol) und CuBr_2 (41.28 g, 184.82 mmol) wurde *n*-BuOH (140 mL) gegeben. Nachdem das Reaktionsgemisch für ca. 7.5 h unter Rückfluss erhitzt worden war, wurde im Weiteren wie im Falle von **21** verfahren. Das Produkt wurde in Form eines rotbraunen Feststoffes erhalten. **Ausbeute:** ca. 70%. **IR** (Substanz): $\tilde{\nu} = 3306$ (br, m), 2979 (w), 2955 (m), 2929 (m), 2895 (m), 2869 (m), 1466 (m), 1456 (m), 1431 (w), 1392 (m), 1378 (m), 1356 (m), 1344 (m), 1308 (w), 1287 (m), 1260 (w), 1249 (w), 1207 (m), 1128 (m), 1109 (m), 1055 (m), 1015 (m), 1000 (m), 954 (s), 931 (s), 899 (m), 841 (m), 801 (m), 733 (m), 599 (w), 553 (vs), 508 (m), 410 (w) cm^{-1} . **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{40}\text{Br}_6\text{Cu}_4\text{O}_5$ (1046.10 g/mol): C 18.37, H 3.85, Br 45.83%; gefunden: C 17.92, H 3.79, Br 41.20%.

Anmerkung: Wurde wie im Falle von **21** für 24 h unter Rückfluss erhitzt, so kam es zur Bildung von in siedendem *n*-Butanol schwerlöslichen grünen und hellbraunen Nebenprodukten, die jedoch nicht weiter untersucht wurden.

Das Produkt ist hydrolyseempfindlich. Bei Handhabung an Luft färbt sich der Feststoff schnell schwarz.

4.2.2 Neutralverbindungen des Typs $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(\text{Im}^n)_4]$

Literaturbekannte Darstellung von $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(\text{Im}^1)_4]$ (23)^{#[18]}

Zu einer Lösung von $\text{CuCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ (682 mg, 4.00 mmol) in MeOH (20 mL) wurde bei Raumtemperatur portionsweise eine Lösung von 1-Methylimidazol (Im^1) (328 mg, 4.00 mmol) in MeOH (4 mL) gegeben. Die Reaktionslösung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, wobei ein feinkristalliner Feststoff ausfiel, welcher durch Filtration abgetrennt und im Feinvakuum getrocknet wurde. Das Produkt wurde in Form eines gelbgrünen Feststoffes erhalten. **Ausbeute:** 290 mg (36%). **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{24}\text{Cl}_6\text{Cu}_4\text{N}_8\text{O}$ (811.32 g/mol): C 23.69, H 2.98, N 13.81%; gefunden: C 23.63, H 3.27, N 14.13%.

Anmerkung: Mit Im^{12} als *N*-Donorligand konnte bei gleicher Reaktionsführung die zu **23** analoge Zielverbindung nicht isoliert werden.

Versuch zur Darstellung von $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(\text{Im}^{10})_4]$

Zu einer Suspension von **21** (250 mg, 0.32 mmol) in Et_2O (15 mL) wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von Im^{10} (274 mg, 1.32 mmol) in Aceton (3 mL) gegeben, wobei eine olivgrüne Lösung erhalten wurde. Nachdem die Lösung bis zur Entstehung einer viskosen, dunkelgrünen Substanz eingengt und die Substanz in CH_3CN (5 mL) aufgenommen worden war, löste sich diese unter Ultraschallbehandlung vollständig. Bei dem Versuch, die Zielverbindung aus CH_3CN bei $+4\text{ }^\circ\text{C}$ zu kristallisieren, wurden Einkristalle erhalten, deren röntgenkristallographische Untersuchung ergab, dass es sich um $[\text{CuCl}_2(\text{Im}^{10})_2]$ (**24**) handelte.

Um Verbindung **24** gezielt darzustellen, wurde ähnlich wie in der Literatur beschrieben vorgegangen.^[33] Zu einer Lösung von $\text{CuCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (528 mg, 3.10 mmol) in CH_3CN (10 mL) wurde Im^{10} (1.34 g, 6.43 mmol) gegeben. Nachdem etwa 30 min lang bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde bis zur Trockne eingengt und der feinkristalline, blaue Feststoff drei Mal mit Et_2O (je 10 mL) gewaschen. **Ausbeute:** ca. 90%. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{26}\text{H}_{48}\text{Cl}_2\text{CuN}_4$ (551.15 g/mol): C 56.66, H 8.78, N 10.17%; gefunden: C 56.42, H 8.76, N 10.08%.

 $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(\text{Im}^{11})_4]$ (25**)**

Zu einer Suspension von **21** (250 mg, 0.32 mmol) in Et_2O (10 mL) wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von Im^{11} (292 mg, 1.31 mmol) in Aceton (3 mL) gegeben, wobei eine olivgrüne Lösung erhalten wurde. Nachdem die Lösung bis zur Entstehung einer viskosen, dunkelgrünen Substanz eingengt und die Substanz in CH_3CN (2 mL) aufgenommen worden war, löste sich diese unter Ultraschallbehandlung vollständig. Nach mehrstündigem Aufbewahren der Lösung bei $+4\text{ }^\circ\text{C}$ war ein feinkristalliner, grüner Feststoff ausgefallen, welcher durch Filtration in der Kälte isoliert und dann im Feinvakuum getrocknet wurde. **Ausbeute:** 120 mg (27%). **$^1\text{H-NMR}$** (300.1 MHz, $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$): $\delta = 0.87\text{-}0.96$ (m, 12 H; CH_3), 1.33 (br s, 50 H; $\text{CH}_2(8\text{-}15)$), 2.32 (br s, 8 H; $\text{CH}_2(7)$), 4.76 (br s, 8 H; $\text{CH}_2(6)$) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (75.5 MHz, $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$): $\delta = 14.5$ (CH_3), 23.4, 28.0, 29.6, 30.2, 30.4, 30.6, 32.7 ($\text{CH}_2(7\text{-}15)$) ppm. **ESI-MS (positiver Modus):** m/z (%) = 223 (100, $[\text{Im}^{11}+\text{H}]^+$), 326 (3, $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{Im}^{11})]^+$), 508 (29). **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{56}\text{H}_{104}\text{Cl}_6\text{Cu}_4\text{N}_8\text{O}$ (1372.39 g/mol): C 49.01, H 7.64, N 8.16%; gefunden: C 48.82, H 7.54, N 8.42%.

Anmerkung: Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum werden die Signale für die Imidazolprotonen nicht beobachtet. Das Signal für die Protonen der CH_2 -Gruppen 8 - 15 weist eine zu geringe Signalfäche auf. Zu erwarten wäre ein Integral von 64. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum werden die Signale für den Imidazolring sowie dasjenige für die NCH_2 -Gruppe nicht detektiert.

 $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6(\text{Im}^{12})_4]$ (26**)**

Zu einer Suspension von **21** (5.01 g, 6.43 mmol) in Et_2O (45 mL) wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von Im^{12} (6.23 g, 26.35 mmol) in Aceton (13.5 mL) gegeben, wobei eine olivgrüne Lösung erhalten wurde. Nach Einengen der Reaktionslösung bis zur Trockne lag eine grüne, viskose

Substanz vor. Durch Zugabe von CH₃CN (40 mL) und Behandlung der Mischung mit Ultraschall wurde ein grüner Feststoff erhalten. Die überstehende Lösung wurde dekantiert und der olivgrüne Feststoff gefriergetrocknet. **Ausbeute:** 7.17 g (78%). **T_m** = 71 °C (optisch). **¹H-NMR** (300.1 MHz, [D₃]CHCl₃): δ = 0.89 (t, ³J_{HH} = 6.4 Hz, 12 H; CH₃), 1.15-1.37 (m, 64 H; CH₂(8-16)), 2.24 (br, 8 H; CH₂(7)), 4.41-4.55 (m, 8 H; CH₂(6)) ppm. **IR** (Substanz): ν̃ = 3130 (w), 2921 (vs), 2851 (s), 1691 (vw), 1582 (w), 1523 (m), 1464 (m), 1406 (w), 1376 (m), 1283 (w), 1233 (m), 1109 (vs), 1093 (s), 1031 (m), 956 (m), 829 (m), 730 (m), 653 (s), 627 (m), 573 (s) cm⁻¹. **ESI-MS (positiver Modus):** m/z (%) = 237.2326 (100, [Im¹²+H]⁺; berechnet für C₁₅H₂₉N₂: 237.2325). **Elementaranalyse** berechnet für C₆₀H₁₁₂Cl₆Cu₄N₈O (1428.50 g/mol): C 50.45, H 7.90, N 7.84, Cl 14.89%; gefunden: C 50.69, H 7.83, N 7.79, Cl 15.43%.

Anmerkung: Die Signale für die Imidazolprotonen werden nicht beobachtet. Das Signal für die Protonen der CH₂-Gruppen 8 - 16 weist eine zu geringe Signalfäche auf. Zu erwarten wäre ein Integral von 72.

4.2.3 Verbindungen mit dem Tetraanion [Cu₄(μ₄-O)(μ-Cl)₆Cl₄]⁴⁻

[BMIM]₄[Cu₄(μ₄-O)(μ-Cl)₆Cl₄] (27)^{#[14]}

Verbindung **27** wurde auf zwei unterschiedliche Arten und Weisen dargestellt. Zum einen wurde das adamantanartige [Cu₄(μ₄-O)(μ-Cl)₆]-Gerüst *in situ* erzeugt (a), zum anderen wurde von Verbindung **21** ausgegangen (b).

(a) Ein Gemisch aus CuO (0.84 g, 10.56 mmol) und wasserfreiem CuCl₂ (2.87 g, 21.35 mmol) in *n*-BuOH (80 mL) wurde etwa 20 h lang unter Rückfluss erhitzt. Anschließend wurde nicht umgesetztes CuO durch Filtration der heißen Reaktionsmischung über Diatomeenerde abgetrennt. Unter Rühren wurde zu dem auf Raumtemperatur abgekühlten gelben Filtrat eine Lösung von [BMIM]Cl (4.73 g, 27.08 mmol) in *n*-BuOH (40 mL) gegeben, wobei ein orangeroter Feststoff ausfiel. Die überstehende Lösung wurde dekantiert und der Rückstand einmal mit *n*-BuOH gewaschen. Nach erneutem Dekantieren wurde der rote Feststoff im Feinvakuum getrocknet. **Ausbeute:** 7.80 g (83%).

(b) Zu einer Lösung von **21** (5.00 g, 6.42 mmol) in *n*-BuOH (80 mL) wurde bei Raumtemperatur eine Lösung von [BMIM]Cl (4.48 g, 25.65 mmol) in *n*-BuOH (40 mL) gegeben. Dabei fiel unmittelbar ein orangeroter Feststoff aus, welcher durch Filtration abgetrennt, drei Mal mit *n*-BuOH (je 20 mL) gewaschen und dann gefriergetrocknet wurde. **Ausbeute:** 5.77 g (76%).

T_m = mittels DSC nicht beobachtet, **T_{decomp}** = 149 °C. **¹H-NMR** (300.1 MHz, [D₃]CH₃CN): δ = 1.04 (t, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 12 H; CH₂CH₃), 1.49-1.69 (m, 8 H; CH₂(8)), 2.21 (br s, 8 H; CH₂(7)), 4.72 (br s, 20 H; CH₂(6), CH₃), 7.73 (br s, 4 H; CH(4,5)), 7.79 (br s, 4 H; CH(4,5)), 9.99 (br s, 4 H; C2-H) ppm. **¹³C-NMR** (75.5 MHz, [D₃]CH₃CN): δ = 15.1 (CH₂CH₃), 21.8, 35.1 (CH₂(7,8)), 42.2 (CH₃), 55.1 (NCH₂), 124.4 (CH(4,5)), 126.2 (CH(4,5)), 137.5 (CH(2)) ppm. **IR** (Substanz): ν̃ = 3134 (m), 3083 (m), 2958 (m), 2932 (m), 2873 (m), 1719 (vw), 1626 (w), 1606 (w), 1560 (s), 1463 (m), 1448

(m), 1425 (m), 1378 (m), 1336 (m), 1295 (vw), 1274 (vw), 1262 (w), 1248 (vw), 1209 (vw), 1157 (vs), 1108 (m), 1088 (m), 1027 (m), 1009 (w), 985 (vw), 975 (vw), 949 (vw), 905 (vw), 843 (m), 802 (w), 756 (s), 745 (s), 704 (w), 695 (w), 650 (m), 621 (vs), 540 (vs), 432 (vw), 414 (vw) cm^{-1} . **ESI-MS (positiver Modus):** m/z (%) = 139.1230 (100, [BMIM]⁺; berechnet für C₈H₁₅N₂: 139.1230), 313 (7). **Elementaranalyse** berechnet für C₃₂H₆₀Cl₁₀Cu₄N₈O (1181.60 g/mol): C 32.53, H 5.12, N 9.48, Cl 30.00%; gefunden: C 31.97, H 4.90, N 9.54, Cl 30.36%.

Durch Umkristallisation von **27** aus CH₃CN/Et₂O wurden bei Raumtemperatur für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von [BMIM]₄[Cu₄(μ_4 -O)(μ -Cl)₆Cl₄] · CH₃CN (**27a**) erhalten.

Anmerkung: Innerhalb einiger Wochen lösten sich die Einkristalle in der Mutterlauge wieder auf und die tiefrote Lösung entfärbte sich.

Versuch zur Darstellung von [DMIM]₄[Cu₄(μ_4 -O)(μ -Cl)₆Cl₄] (**28**)

Während der Zugabe einer Lösung von [DMIM]Cl (3.68 g, 12.83 mmol) in *n*-BuOH (20 mL) zu einer Lösung von **21** (2.50 g, 3.21 mmol) in *n*-BuOH (40 mL) wurde die Bildung einer äußerst viskosen, dunkelroten Substanz beobachtet. Nach Dekantieren der überstehenden Lösung wurde der Rückstand gefriergetrocknet. **¹H-NMR** (300.1 MHz, [D₃]CH₃CN): δ = 0.88 (t, ³J_{HH} = 6.6 Hz, 12 H; CH₂CH₃), 1.19-1.60 (m, 72 H; CH₂(8-16)), 2.20 (br s, 8 H; CH₂(7)), 4.73 (br s, 8 H; CH₂(6)), 4.78-5.00 (m, 12 H; CH₃), 7.79 (br s, 4 H; CH(4,5)), 7.87 (br s, 4 H; CH(4,5)), 10.01 (br s, 4 H; C2-H) ppm. **IR** (KBr-Pressling): $\tilde{\nu}$ = 3138 (w), 3099 (w), 2957 (m), 2924 (s), 2853 (m), 1621 (vw), 1570 (m), 1531 (vw), 1466 (s), 1378 (w), 1337 (vw), 1262 (m), 1165 (s), 1095 (m), 1022 (m), 846 (m), 803 (m), 759 (m), 652 (w), 623 (m), 547 (m), 413 (vw), 297 (w), 226 (vw), 129 (vw) cm^{-1} . **APCI-MS (positiver Modus):** m/z (%) = 251.2480 (100, [DMIM]⁺; berechnet für C₁₆H₃₁N₂: 251.2482). **Elementaranalyse** berechnet für C₆₄H₁₂₄Cl₁₀Cu₄N₈O (1630.46 g/mol): C 47.15, H 7.67, N 6.87%; gefunden: C 42.89, H 7.00, N 6.44%.

Versuch zur Darstellung von (MePPh₃)₄[Cu₄(μ_4 -O)(μ -Cl)₆Cl₄]

Ein Gemisch aus CuO (0.77 g, 9.68 mmol) und wasserfreiem CuCl₂ (2.75 g, 20.45 mmol) in *n*-BuOH (50 mL) wurde für 18 h unter Rückfluss erhitzt. Das Reaktionsgemisch wurde heiß über Diatomeenerde filtriert und zu dem heißen Filtrat wurde eine Lösung von (MePPh₃)Cl (7.89 g, 25.23 mmol) in heißem *n*-BuOH (40 mL) gegeben. Während der Zugabe fiel ein orangefarbener Feststoff aus. Durch Erhitzen des Gemisches auf 120 °C wurde der Feststoff wieder aufgelöst und es kam zur Bildung einer öligen, dunklen Substanz. Beim Abkühlen des Reaktionsgemisches auf Raumtemperatur fiel erneut ein orangefarbener Feststoff aus, welcher durch Dekantieren der überstehenden Suspension von der öligen Substanz abgetrennt wurde. Das Lösungsvolumen der Suspension wurde im Feinvakuum auf etwa zwei Drittel eingengt. Der Feststoff wurde durch Filtration isoliert, einmal mit *n*-BuOH gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. Folgende spektroskopische und elementaranalytische Daten wurden für den orangefarbenen Feststoff

erhalten: **$^1\text{H-NMR}$** (300.1 MHz, $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$): $\delta = 2.93$ (d, $^2J_{\text{PH}} = 12.5$ Hz, 6 H; $\text{CH}_3(5)$), 7.63-7.85 (m, 24 H; $\text{CH}(2,3)$), 7.91 (br s, 6 H; $\text{CH}(4)$) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (75.5 MHz, $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$): $\delta = 12.0$ (d, $^1J_{\text{CP}} = 58$ Hz; $\text{CH}_3(5)$), 120.2 (d, $^1J_{\text{CP}} = 89$ Hz; C(1)), 131.3 (d, $^3J_{\text{CP}} = 13$ Hz; $\text{CH}(3)$), 134.7 (d, $^2J_{\text{CP}} = 11$ Hz; $\text{CH}(2)$), 135.9 (d, $^4J_{\text{CP}} = 3$ Hz, $\text{CH}_2(4)$) ppm. **IR** (KBr-Pressling): $\tilde{\nu} = 3078$ (w), 3054 (w), 2960 (m), 2897 (m), 1584 (w), 1484 (m), 1437 (vs), 1338 (m), 1111 (s), 996 (m), 911 (m), 891 (m), 857 (w), 795 (m), 765 (m), 750 (m), 714 (m), 687 (s), 507 (vs), 470 (m), 443 (w), 424 (w), 285 (m), 223 (m), 180 (m), 131 (m) cm^{-1} . **Elementaranalyse** berechnet für $(\text{MePPh}_3)_4[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_4]$ (1734.01 g/mol): C 52.64, H 4.19, Cl 20.45%; berechnet für $(\text{MePPh}_3)_2[\text{CuCl}_4]$ (760.01 g/mol): C 60.05, H 4.77, Cl 18.66%; gefunden: C 57.93, H 4.95, Cl 19.84%.

Eine konzentrierte Lösung des orangefarbenen Feststoffes in CH_3CN wurde mit Et_2O überschichtet (1 : 1). Nach einigen Tagen wurden bei Raumtemperatur gelbe, für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Zusammensetzung $(\text{MePPh}_3)_2[\text{CuCl}_4]$ (**29**)^{#[36]} erhalten.

Anmerkung: Die für $\nu(\text{Cu}_4\text{O})$ charakteristische Schwingung im Bereich zwischen 518 cm^{-1} und $597 \text{ cm}^{-1[2a]}$ wird nicht beobachtet.

Innerhalb einiger Wochen lösten sich die Einkristalle in der Mutterlauge wieder auf.

5 Literaturverzeichnis

- [1] M. Melník, M. Kabešová, M. Koman, L. Macášková, C. E. Holloway, *J. Coord. Chem. Rev.* **1999**, *48*, 271-374 und darin zitierte Referenzen.
- [2] a) H. tom Dieck, H.-P. Brehm, *Chem. Ber.* **1969**, *102*, 3577-3583 und darin zitierte Referenzen; b) H. tom Dieck, *Inorg. Chim. Acta* **1973**, *7*, 397-403 und darin zitierte Referenzen.
- [3] H. Bock, H. tom Dieck, H. Pyttlik, M. Schnöller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1968**, *357*, 54-61.
- [4] G. Davies, M. A. El-Sayed, A. El-Toukhy, M. Henary, C. A. Martin, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 4479-4487.
- [5] G. Davies, M. A. El-Sayed, A. El-Toukhy, *Inorg. Chem.* **1986**, *25*, 2269-2271.
- [6] J. A. Bertrand, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 495-498 und darin zitierte Referenzen.
- [7] H. Wong, H. tom Dieck, C. J. O'Connor, E. Sinn, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1980**, 786-789.
- [8] H. S. Blanchard, H. L. Finkbeiner, *US 3 219 626*, **1965**.
- [9] C. M. Harris, E. Sinn, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.* **1969**, *5*, 125-127: Die dort gezeigte Struktur der isolierten Verbindung ist nicht korrekt. Das Produkt ist identisch mit dem in [3] beschriebenen $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Br})_6(\text{py})_4]$;
- [10] G. Davies, M. A. El-Sayed, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 1257-1266.
- [11] G. Davies, M. A. El-Sayed, R. E. Fasano, *Inorg. Chim. Acta* **1983**, *71*, 95-99.
- [12] D. C. Molzahn, M. E. Jones, G. E. Hartwell, J. Puga, *US 5 387 708*, **1995**.
- [13] E. I. Berdanova, A. M. Larin, O. L. Shakhnovskaya, B. V. Romanovsky, *Russ. Chem. Bull.* **1997**, *46*, 1667-1669.
- [14] H. Sun, K. Harms, J. Sundermeyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9550-9551 und darin zitierte Referenzen.
- [15] M. Shimizu, Y. Watanabe, H. Orita, T. Hayakawa, K. Takehira, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 1522-1526.
- [16] a) J. A. Bertrand, J. A. Kelley, *J. Am. Chem. Soc.* **1966**, *88*, 4746-4747; b) J. A. Bertrand, J. A. Kelley, *Inorg. Chim. Acta* **1970**, *4*, 526-528; c) G. W. Watt, M. T. Durney, *Bioinorg. Chem.* **1974**, *3*, 315-338; d) A. El-Toukhy, G.-Z. Cai, G. Davies, T. R. Gilbert, K. D. Onan, M. Veidis, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 4596-4605.
- [17] J. Pickardt, N. Rautenberg, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1982**, *37*, 1355-1357.
- [18] R. E. Norman, N. J. Rose, R. E. Stenkamp, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1989**, *45*, 1707-1713 und darin zitierte Referenzen.
- [19] a) W. H. Bragg, G. T. Morgan, *Proc. Roy. Soc. (London)* **1923**, *A104*, 437; b) G. T. Morgan, W. T. Astbury, *Proc. Roy. Soc. (London)* **1926**, *A112*, 441; c) L. Pauling, J. Sherman, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S.* **1934**, *20*, 340; alle zitiert in: [6].
- [20] a) H. Koyama, Y. Saito, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1954**, *27*, 112-114; b) J. Wyart, *Bull. Soc. Franc. Min.* **1926**, *49*, 148; zitiert in: [6] und [20a].
- [21] J. A. Barnes, G. W. Inman, Jr., W. E. Hatfield, *Inorg. Chem.* **1971**, *10*, 1725-1727 und darin zitierte Referenzen.
- [22] M. Melník, M. Koman, G. Ondrejovič, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 1581-1586 und darin zitierte Referenzen.
- [23] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin, **1995**, S. 1838.
- [24] J. A. Bertrand, J. A. Kelley, *Inorg. Chem.* **1969**, *8*, 1982-1985.
- [25] zum Beispiel: a) M. A. Yampol'skaya, A. F. Ablov, *Sov. J. Coord. Chem.* **1976**, *2*, 676-678; Übersetzung von *Koord. Khim.* **1976**, *2*, 885-888; zitiert in: [18]; b) R. L. Harlow, S. H. Simonsen, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1977**, *33*, 2784-2787.

- [26] zum Beispiel: a) B. T. Kilbourn, J. D. Dunitz, *Inorg. Chim. Acta* **1967**, *1*, 209-216; b) B. Carr, J. F. Harrod, *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 2792-2798; c) R. E. Norman, *Thesis*, **1985**, University of Washington, USA; zitiert in: [18].
- [27] zum Beispiel: a) M. R. Churchill, B. G. DeBoer, S. J. Mendak, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2496-2501; b) G. Davies, M. F. El-Shazly, M. W. Rupich, M. R. Churchill, F. J. Rotella, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1978**, 1045-1046; c) E. W. Ainscough, A. G. Bingham, A. M. Brodie, K. L. Brown, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1984**, *5*, 989-991.
- [28] zum Beispiel: a) N. S. Gill, M. Sterns, *Inorg. Chem.* **1970**, *9*, 1619-1625; b) R. Belford, D. E. Fenton, M. R. Truter, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1972**, 2345-2350; c) J. J. de Boer, D. Bright, J. N. Helle, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1972**, *28*, 3436-3437; d) G. Ondrejovič, L. Macášková, J. Gažo, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, *393*, 173-183; e) M. R. Churchill, F. J. Rotella, *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 853-860; f) G. A. Nifontova, I. P. Lavrent'ev, V. I. Ponomarev, O. S. Filipenko, O. N. Krasochka, L. O. Atovmyan, M. L. Khidekel', *Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci.* **1982**, *31*, 1501-1506; Übersetzung von *Izv. Akad. Nauk SSSR Ser. Khim.* **1982**, *31*, 1691-1697; zitiert in: [18]; g) W. Clegg, J. R. Nicholson, D. Collison, C. D. Garner, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1988**, *44*, 453-461.
- [29] M. R. Churchill, B. G. DeBoer, S. J. Mendak, *Inorg. Chem.* **1975**, *14*, 2041-2047.
- [30] M. R. Churchill, G. Davies, M. A. El-Sayed, J. P. Hutchinson, M. W. Rupich, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 995-1001.
- [31] D. M. Adams, P. J. Lock, *J. Chem. Soc. A* **1967**, 620-623.
- [32] J. A. C. van Ooijen, J. Reedijk, A. L. Spek, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1979**, 1183-1186.
- [33] C. K. Lee, M. J. Ling, I. J. B. Lin, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2003**, 4731-4737.
- [34] a) M. Merz, *Oxidative Carbonylierung von Methanol über die kupferkatalysierte Aktivierung von Sauerstoff und Kohlenmonoxid*, Diplomarbeit, Marburg, **1999**; b) X. Li, *unveröffentlichte Ergebnisse*, Marburg, **2002**.
- [35] L. V. Tatjanenko, Yu. Sh. Moshkovsky, I. A. Zakharova, G. Ponticelli, M. Massacesi, G. Devoto, *Polyhedron* **1985**, *4*, 159-162.
- [36] M. M. El Essawi, *Transition Met. Chem.* **1997**, *22*, 117-122.
- [37] S. 1838-1839 in [23].
- [38] S. 137 in [23].
- [39] K. Brandenburg, *DIAMOND 3.2g*, **2011**, Crystal Impact GbR, Bonn.

Kapitel III

Perfluoralkylsulfonylimide der Münzmetalle

Inhaltsangabe

Die Synthese von Kupfer(I)-bis(trifluormethansulfonyl)imid wurde bereits in der Literatur beschrieben. Allerdings wurde die Existenz der solvensfreien Form dieser Verbindung bisher nicht mittels der üblichen Methoden wie Elementar- oder Kristallstrukturanalyse nachgewiesen. In diesem Kapitel werden die Kristallstrukturen zweier Lösungsmitteladdukte des Kupfer(I)-bis(triflyl)imides präsentiert. Dabei handelt es sich um das ionisch aufgebaute Mesitylenaddukt $[\text{Cu}(\eta^3\text{-MesH})_2][\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ (**30**) und das molekular vorliegende Etherat $[\text{Cu}(\text{Et}_2\text{O})(\text{NTf}_2)]$ (**31**) (Abschnitt 2.1.1). Außerdem werden die Kristallstrukturen der Solvensaddukte zweier neuer Kupfer(I)-pentafluorphenylperfluoralkylsulfonylimide, $[\text{Cu}(\text{Et}_2\text{O})(\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Tf})]$ (**33**) und $[\text{Cu}(\eta^3\text{-MesH})(\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Nf})_2]$ (**34**), beschrieben (Abschnitt 2.1.2). Des Weiteren wird die Festkörperstruktur des literaturbekannten, aber bis dato nicht strukturell charakterisierten AgNTf_2 (**32**) präsentiert (Abschnitt 2.1.3).

Die Reaktivität der Münzmetall-Bis(triflyl)imide gegenüber der bei Raumtemperatur flüssigen ionischen Flüssigkeit $[\text{EMIM}]\text{NTf}_2$, 1-Alkylimidazolen, den Diolefinen 1,5-Cyclooctadien (COD), 2,5-Norbornadien (NBD) und Isopren sowie gegenüber Ethen wurde untersucht (Abschnitt 2.2). Dabei wurden folgende Verbindungen isoliert: $[\text{EMIM}][\text{M}(\text{NTf}_2)_2]$ ($\text{M} = \text{Cu}$ **35**, Ag **36**), $[\text{M}(\text{Im}^n)]\text{NTf}_2$ ($n = 6$, $\text{M} = \text{Cu}$ **37**, Ag **38**; $n = 12$, $\text{M} = \text{Cu}$ **39**, Ag **40**), $[\text{M}(\text{COD})_2]\text{NTf}_2$ ($\text{M} = \text{Cu}$ **41**, Ag **42**), $[\text{Cu}(\eta^2\text{-NBD})_2(\text{NTf}_2)]$ (**43**), $[\text{Cu}_2(\eta^2:\eta^2\text{-NBD})(\text{NTf}_2)_2]_\infty$ (**44**), $[\text{Ag}(\eta^2:\eta^2\text{-NBD})(\text{NTf}_2)]_\infty$ (**45**), $[\text{Ag}_2(\eta^2:\eta^2\text{-Isopren})(\text{NTf}_2)_2]_\infty$ (**46**), $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{NTf}_2)]_\infty$ (**47**) und $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{NTf}_2)]$ (**48**).

Schließlich wurde mit Hilfe NMR-spektroskopischer Methoden das Potential von $[\text{Cu}(\eta^3\text{-MesH})_2][\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ (**30**), $[\text{Cu}(\text{Et}_2\text{O})(\text{NTf}_2)]$ (**31**), AgNTf_2 (**32**) sowie von $[\text{EMIM}][\text{M}(\text{NTf}_2)_2]$ ($\text{M} = \text{Cu}$ **35**, Ag **36**) als Chemisorber für Ethen untersucht (Abschnitt 2.3).

Des Weiteren wurde versucht, neue Gold(I)- und Gold(III)-bis(triflyl)imide des Typs $[\text{Au}(\text{Solvens})(\text{NTf}_2)_n]$ ($n = 1$, Solvens = SMe_2 , Et_2O ; $n = 3$, Solvens = THF, CH_3CN , Et_2O) mit vergleichsweise schwach koordinierenden Solvensmolekülen zu synthetisieren (Abschnitt 2.4).

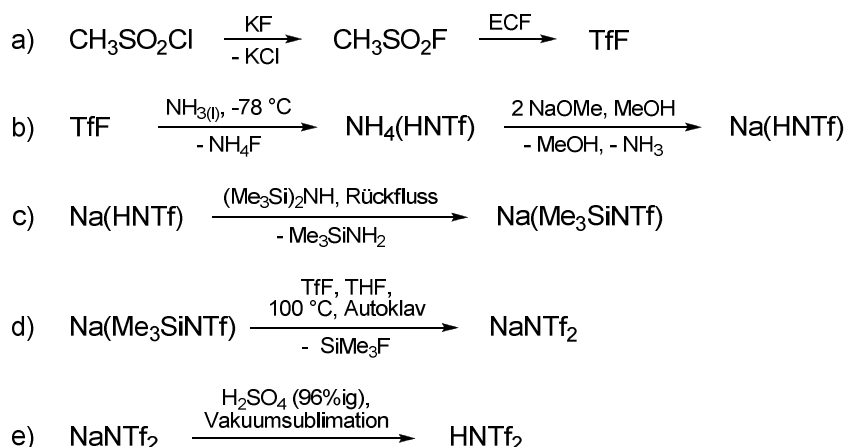
Die hier präsentierten Verbindungen wurden mittels NMR- und IR-Spektroskopie, Massenspektrometrie, Elementar- sowie Kristallstrukturanalyse charakterisiert.

1 Einleitung

1.1 Bis(trifluormethansulfonyl)imide

1.1.1 Darstellung und Eigenschaften von HNTf₂

Das Protokoll für die Synthese von Bis(trifluormethansulfonyl)imid (HNTf₂) geht auf NIEDERPRÜM und MEUBDOERFFER zurück, die im Jahre 1972 einen Artikel über die Herstellung von Bis(perfluoralkansulfonyl)imiden publizierten.^[1] Die Autoren synthetisierten dieses symmetrisch substituierte Bis(trifluormethansulfonyl)imid zwar nicht, aber die im Jahre 1984 von FOROPOULOS und DESMARTEAU^[2] berichtete Darstellungsrouten entspricht derjenigen von NIEDERPRÜM und MEUBDOERFFER. Im Jahre 1991 publizierten DESMARTEAU und WITZ ein verbessertes Syntheseprotokoll (Schema 1).^[3]



Schema 1 Synthese von Bis(trifluormethansulfonyl)imid (HNTf₂) gemäß DESMARTEAU und WITZ; ECF = elektrochemische Fluorierung.^[3]

Die BRØNSTED-Säure HNTf₂ raucht an Luft und löst sich unter Wärmeentwicklung in Wasser; wässrige Lösungen sind stabil.^[2] Die im Vergleich zu der schwachen Säure H₂NTf deutlich höhere Acidität von HNTf₂ ist auf die Anwesenheit zweier stark elektronenziehender Trifluormethansulfonylgruppen am Stickstoffatom zurückzuführen. In Wasser besitzt HNTf₂ einen pK_S-Wert von 1.7, der in derselben Größenordnung wie derjenige von HN(SO₂F)₂ liegt.^[2] Beide Säuren sind folglich nicht zu der Gruppe der Supersäuren^[4] zu zählen, da letztere per Definition Aciditäten aufweisen, die vergleichbar mit derjenigen von 100%iger Schwefelsäure oder größer als diese sind. Der dennoch stark BRØNSTED-acide Charakter von HNTf₂ ermöglicht nicht nur die Darstellung einer Vielzahl von Derivaten, wie z. B. von CsNTf₂ oder Me₃SiNTf₂, auf einfache Art und Weise,^[2] sondern macht diese Säure auch zu einem nützlichen Katalysator.^[5]

1.1.2 Anwendungen von Bis(trifluormethansulfonyl)imiden

Die gute Delokalisation der negativen Ladung des Bis(triflyl)imides, kombiniert mit seinem sterischen Anspruch und der hohen konformativen Flexibilität des C-S-N-S-C-Rückgrates führen zu der geringen Nucleophilie und Basizität dieses Anions und lassen es als schwach koordinierendes Anion gelten.^[5-7]

In den letzten Jahren haben Verbindungen mit dem NTf_2^- -Anion erheblich an Interesse gewonnen, was sich in ihren zahlreichen Anwendungen widerspiegelt.^[6] Einige ausgewählte Beispiele für den Einsatz NTf_2^- -basierter Verbindungen werden im Folgenden gegeben.

Ein kürzlich erschienener Übersichtsartikel von ANTONIOTTI *et al.*^[7] befasst sich mit Metall-Bis(triflyl)imiden als Katalysatoren in der organischen Synthese, wobei allgemeine Methoden zur Darstellung dieser Verbindungen beschrieben und Beispiele für ihren Einsatz in der Katalyse gegeben werden. Die Autoren bezeichnen Metallsalze mit einem oder mehreren NTf_2^- -Gegenanion(en) als eine einzigartige Klasse von Katalysatoren mit außerordentlichem σ - und π -LEWIS-acidem Charakter.^[7] Infolge des geringen nukleophilen Charakters des NTf_2^- -Anions ergibt sich eine äußerst hohe positive Ladungsdichte am Metallkation, wodurch dessen LEWIS-acider Charakter verstärkt wird. Metallsalze dieses Typs sind ihren Halogenid- oder Triflat-Analoga häufig überlegen.^[7] Eine weitere Folge der guten Ladungsdelokalisation des NTf_2^- -Anions und der daraus resultierenden Stabilisierung desselben ist, dass dessen Metallsalze eine hohe ionische Leitfähigkeit und Oxidationsbeständigkeit aufweisen.^[5]

Das Fluorderivat des Bis(trifluormethansulfonyl)imids, NTf_2F , gilt als eines der stärksten Reagenzien für elektrophile Fluorierungen.^[8]

Das Lithiumbis(triflyl)imid wird beispielsweise als Elektrolyt in Lithiumpolymerbatterien eingesetzt.^[9] Beispiele für die Anwendung von NTf_2^- -haltigen Salzen der einwertigen Münzmetalle, insbesondere für den Einsatz von AgNTf_2 in der Gasseparationstechnologie, sind Abschnitt 1.1.4 zu entnehmen.

Protische ionische Flüssigkeiten, gebildet aus organischen Aminen mit HNTf_2 , besitzen Potential als Materialien für wasserfreie Protonenleiter.^[10] Eine Vielzahl an ionischen Flüssigkeiten enthält das Bis(triflyl)imid-Anion,^[11] welches auf Grund der oben genannten Eigenschaften die Schmelzpunkte von Tetraalkylammonium-, *N,N*-Dialkylpyrrolidinium- oder *N,N'*-Dialkylimidazoliumsalzen derart erniedrigen kann, dass RTILs gewonnen werden.^[6]

1.1.3 Koordinationsmodi und Konformationen des NTf_2^- -Anions

Als koordinierendes Anion kann das Bis(triflyl)imid als mono- oder bidentater Ligand fungieren. Insgesamt ergeben sich vier Bindungsmodi: $\kappa\text{-N}$, $\kappa\text{-O}$, $\kappa^2\text{-O,O'}$ und $\kappa^2\text{-N,O}$.^[12]

Das NTf_2^- -Anion kann hinsichtlich der Orientierung der CF_3 -Gruppen relativ zur SNS-Ebene zwei Konformationen einnehmen, die cisoide und die transoide. BABAI und MUDRING^[6] stellten fest, dass mit Bis(triflyl)imid als chelatisierendem Liganden zwar transoide Strukturen existieren, die cisoide Konformation in diesen Fällen aber tendenziell bevorzugt zu sein scheint. Das freie Anion zeigt hingegen eine starke Präferenz für die transoide Konformation. An Hand von Rechnungen

wurde gefunden, dass die transoide Struktur für das nicht koordinierte Anion um 4 kJ/mol stabiler ist als die cisoide. Eine Verallgemeinerung auf das komplexierte Anion wurde mangels ausreichender Strukturdaten für derartige Komplexe nicht getroffen. Gemein war den bis dahin bekannten Strukturen jedoch die ausgeprägte Fluorseparation, die zur Bildung hydrophiler und hydrophober Strukturanteile führt.^[6] In den Abschnitten 2.2.2 und 2.2.3 wird an Hand zweier Kristallstrukturen ebenfalls auf diese Thematik eingegangen.

1.1.4 Bis(trifluormethansulfonyl)imide von Kupfer(I) und Silber(I)

Die Synthesen der Bis(trifluormethansulfonyl)imide der Münzmetallkationen Cu^+ und Ag^+ , im Folgenden auch als CuNTf_2 und AgNTf_2 bezeichnet, wurden in den 1990er Jahren beschrieben,^[13,14] wobei die Existenz des solvensfreien Münzmetallbis(triflyl)imids nur im Falle des Silber(I)-Salzes nachgewiesen wurde. Die Gruppen um BINNEMANS und FRANSAER publizierten erst kürzlich die Synthese und Festkörperstruktur der ionischen Flüssigkeit $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{NTf}_2$, wobei zunächst $\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2$ dargestellt wurde, welches dann in acetonitrilischer Lösung mit Kupfermetall zu dem gewünschten Produkt reduziert wurde.^[15] Die thermogravimetrische Analyse dieser IL zeigt knapp oberhalb des Schmelzpunktes ($T_m = 66\text{ °C}$), nämlich etwa bei 70 °C , einen beginnenden Massenverlust. Die elektrogravimetrische Bestimmung des Kupfergehaltes einer Probe dieser neuen IL, welche für mehrere Tage bei 90 °C erhitzt worden war, deutete bereits das Vorliegen der Verbindung $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{NTf}_2$ ($T_m = 65\text{ °C}$) an, deren Zusammensetzung mittels Röntgenstrukturanalyse bestätigt wurde.^[15] Auch FEHR *et al.* beschrieben kürzlich die Synthese von $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{NTf}_2$, jedoch ausgehend von Kupfer(I)-oxid und HNTf_2 . Allerdings erbrachten sie keinen Beweis für das Vorliegen der Verbindung.^[16] In einer Patentschrift von BINNEMANS *et al.* mit dem Titel „Liquid metal salts“ werden nicht nur die beiden Kupfer(I)-Verbindungen $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{NTf}_2$ und $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{NTf}_2$ erwähnt, sondern auch Silber(I)-Verbindungen der Zusammensetzungen $[\text{Ag}(\text{CH}_3\text{CN})_x]\text{NTf}_2$ ($x = 1, 2, 2.5, 3, 4$).^[17] FORTMAN *et al.* stellten im Jahre 2010 die Einkristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{NTf}_2)]$ ($\text{IPr} = 1,3\text{-Bis}(\text{diisopropylphenyl})\text{imidazol-2-yliden}$) vor.^[18]

Besonders Silber(I)-bis(triflyl)imid hat in den letzten zwei Jahrzehnten auf Grund seiner breit gefächerten Einsetzbarkeit viel Interesse auf sich gezogen: Es wurde als Transferreagenz für die Einführung des NTf_2^- -Liganden eingesetzt, z. B. für Metathesereaktionen im Rahmen der Darstellung von Trialkylsilyl- und Trialkylstannylbis(triflyl)imiden.^[14] Seit 2006 sind neue katalytisch aktive Gold(I)-Komplexe bekannt, beispielsweise kationische Gold(I)-Spezies mit dem schwach koordinierenden NTf_2^- -Anion. Durch Phosphinliganden stabilisierte Gold(I)-bis(triflyl)imide stellten die erste Generation dieses Typs von Katalysatoren dar, welche durch Metathesereaktionen zwischen $[\text{Au}(\text{PR}_3)\text{Cl}]$ und AgNTf_2 in Dichlormethan dargestellt wurden.^[7] Des Weiteren kam AgNTf_2 in elektrochemischen Studien^[19,20] und für Alken/Alkan-Trennungen^[21,22,23] zum Einsatz. Bezüglich Kupfer, dem leichteren Homologen des Silbers, wurde über Carbonylkomplexe der Zusammensetzung $[\text{Cu}(\text{CO})_n(\text{NTf}_2)]$ ($n = 1 - 3$) berichtet, wobei der Dicarbonylkomplex kristallographisch charakterisiert wurde.^[1b] Des Weiteren wurde die Anwendung von Adsorbentien des Typs $[\text{CuL}_n\text{X}]$ ($\text{L} = \text{CO}$ oder Olefin, $n \geq 0$), die ein einfaches oder komplexes monovalentes

Anion X^- , wie z. B. NTf_2^- , enthalten, für die CO- und Olefin-Adsorption patentiert.^[1a] Jedoch enthält dieses Patent kein Beispiel für einen Kupfer(I)-bis(triflyl)imid-Olefin-Komplex. Darüber hinaus kam angeblich reines $CuNTf_2$ als LEWIS-acide, reaktive Komponente in einer nicht-flüchtigen Flüssigkeit zur Lagerung LEWIS-basischer, insbesondere giftiger Gase wie Phosphin und Arsin zum Einsatz.^[24]

Seit Beginn des zwanzigsten Jahrhunderts ist bekannt, dass Kupfer(I)-halogenide in der Lage sind, mit Ethen π -Komplexe zu bilden.^[25] BERTHELOT berichtete im Jahre 1901, dass bei dem Einsatz einer salzsauren Lösung von Kupfer(I)-chlorid ein Komplex mit einem $CuCl : C_2H_4$ -Verhältnis von 1 : 0.17 entsteht.^[25a] Dagegen bildet Ethen unter Druck mit festem $CuCl$ ein 1 : 1-Addukt.^[25e] An Hand von Verteilungsexperimenten wurde gezeigt, dass Olefine in wässriger Lösung π -Komplexe mit Silber(I) eingehen.^[26] Im Falle von Ethen entsteht bevorzugt der 1 : 1-Komplex.^[27]

Heutzutage gewinnen membranbasierte Separationsprozesse auf Grund ihrer zahlreichen ökonomischen und ökologischen Vorteile zunehmend an Bedeutung, beispielsweise in der petrochemischen Industrie für die selektive Absorption von Olefinen aus Olefin/Paraffin-Mischungen.^[28] In diesem Zusammenhang sei erwähnt, dass ionische Flüssigkeiten (engl. *ionic liquids*, ILs) vielversprechend für den Einsatz in FTMs (engl. *facilitated transport membranes*),^[28a] d. h. in immobilisierten beziehungsweise geträgerten Flüssigmembranen (engl. *immobilised/supported liquid membranes*, SLMs/ILMs), sind. Dies ist zum größten Teil auf ihre hohen thermischen Stabilitäten, ihre geringen Dampfdrücke sowie ihre variablen Löslichkeitseigenschaften in Bezug auf verschiedene Gase zurückzuführen.^[29] Es wurde gezeigt, dass reine, bei Raumtemperatur flüssige ILs (engl. *room temperature ionic liquids*, RTILs), Silber(I)-Salz/RTIL-Mischungen oder sogar flüssige Verbindungen, die kationische Silber(I)-Olefin-Komplexe enthalten, für die Absorption verschiedener Alkene eingesetzt werden können.^[21-23,30-32] HUANG *et al.* berichteten über die Synthese neuer Ag(I)-RTILs des Typs $[Ag(Olefin)]NTf_2$ (Olefin = 1-Penten, 1-Hexen, Isopren) für die Anwendung in neuartigen Flüssigmembranen.^[23] An dieser Stelle sei angemerkt, dass zur Identifizierung dieser ILs lediglich 1H - und ^{13}C -NMR- sowie IR-Spektroskopie eingesetzt wurden. Kürzlich brachte die Arbeitsgruppe um WASSERSCHIED $AgNTf_2$ mit gasförmigem Propen zur Reaktion, wobei das flüssige Komplexsalz $[Ag(Propen)_x]NTf_2$ erhalten wurde, mit $x \approx 1.7$ bei einem Propendruck von 1 bar. Die Autoren schlugen diese Mischung für die Anwendung in ILMs für die Separation leichter Alken/Alkan-Gemische vor.^[22] Für die Propen/Propan-Trennung entwickelten STEIGELMANN und HUGHES (STANDARD OIL) eine Pilotanlage, welche die FTM-Technologie nutzt.^[33] ORTIZ *et al.* untersuchten Mischungen von $AgBF_4$ und den RTILs $[BMIM]BF_4$ und $[BMPY]BF_4$ ($[BMIM]^+ = 1-n$ -Butyl-3-methylimidazolium, $[BMPY]^+ = 1-n$ -Butyl-4-methylpyridinium) für die Propen/Propan-Trennung.^[31] Außerdem beschäftigte sich die Gruppe um MEINDERSMA mit der Untersuchung von Lösungen der Silber(I)-Salze $AgNO_3$, $AgOTf$ und $AgNTf_2$ in RTILs, die das jeweilige Anion aufweisen, für die Ethen/Ethan-Separation.^[21] Der präferierte Einsatz von Ag(I)-Salzen in den Studien zu Gasseparationsprozessen resultiert vermutlich aus ihren Vorteilen gegenüber Kupfer(I)-Salzen: Sie sind unempfindlich gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit, neigen nicht zu Disproportionierungsreaktionen;^[22] außerdem besitzt Silber(I) einen schwächeren π -Donorcharakter als Kupfer(I), was die Reversibilität der Olefinkoordination

begünstigt. Erwähnt sei an dieser Stelle jedoch eine Patentschrift, in welcher die Synthese monomerer, bimetallischer Salze der allgemeinen Formel $MM'X_n$ ($M =$ Gruppe 11-Metall, bevorzugt Cu; $M' =$ Gruppe 13-Metall, bevorzugt Al) und ihr Einsatz für die Komplexierung von Ethen, Propen und CO beschrieben wird.^[34]

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Anwendung koordinativ ungesättigter Cu(I)- oder Ag(I)-Verbindungen in Kombination mit dem robusten, schwach koordinierenden NTf_2^- -Anion vielversprechend erscheint im Zusammenhang mit einer der aktuellen Herausforderungen der chemischen Industrie, nämlich Olefin/Paraffin-Separationen. Dies ist zurückzuführen auf die Tatsache, dass die intrinsische Bereitschaft von Münzmetallverbindungen, π -Komplexe mit ungesättigten Kohlenwasserstoffen zu bilden, in Anwesenheit des NTf_2^- -Anions gesteigert wird, da letzteres im Vergleich zu den entsprechenden Triflaten^[7] oder Chloriden^[14] die LEWIS-Azidität des jeweiligen Metallions erhöht. Folglich sind die Eigenschaften von Kupfer(I)- und Silber(I)-bis(triflyl)imid selbst von wissenschaftlichem Interesse. Relevant ist in diesem Kontext vor allem die Aufklärung der Festkörperstrukturen dieser Ausgangsmaterialien (Abschnitte 2.1.1 und 2.1.3).

Bezüglich der genannten Gasseparationsprozesse ist es aus Sicht des Koordinationschemikers zudem interessant, die involvierten Spezies zu bestimmen, also unter anderem die Art der molekularen Wechselwirkungen aufzuklären, die auftreten, wenn die Münzmetall-Bis(triflyl)imide in einer RTIL gelöst werden, die das NTf_2^- -Anion aufweist. Trotz vielfältiger Anwendungen von Bis(triflyl)imid enthaltenden ionischen Flüssigkeiten existieren wenige Arbeiten, die zur Aufklärung letztgenannter Interaktionen beitragen.^[6,12]

2 Ergebnisse und Diskussion

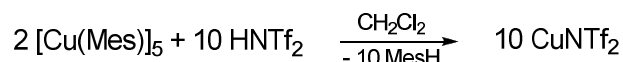
2.1 Kupfer(I)- und Silber(I)-perfluoralkylsulfonylimide

2.1.1 Kupfer(I)-bis(trifluormethansulfonyl)imide

Zur Darstellung des solvensfreien $CuNTf_2$ wurde das von STRAUSS^[13] und Mitarbeitern beschriebene Syntheseprotokoll verwendet, d. h. bei Raumtemperatur wurde zu einer Suspensionⁱ des basischen Kupfer(I)-Organyls Mesitylkupfer^[35] in Dichlormethan eine Lösung der BRÖNSTED-Säure Bis(trifluormethansulfonyl)imid^[3] ($HNTf_2$) in Dichlormethan gegeben. Nach Rühren über Nacht und Entfernen des Mesitylens ($MesH = 1,3,5$ -Trimethylbenzol), das ein Nebenprodukt dieser Reaktion ist, im Vakuum erhielten STRAUSS *et al.* vermeintlich reines $CuNTf_2$ in Form eines rosa-braunen

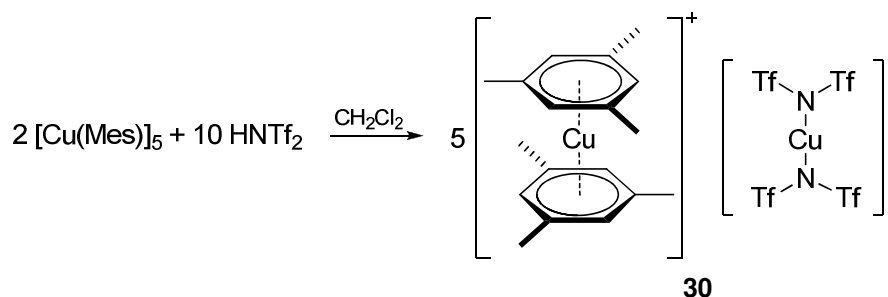
ⁱ STRAUSS *et al.* behaupten, dass sich $[Cu(Mes)]_5$ in dem von ihnen angegebenen Volumen an Dichlormethan löst, was im Rahmen der vorliegenden Arbeit nicht beobachtet wurde. Wie dem Experimentellen Teil (Abschnitt 4.2) zu entnehmen ist, wurde das Syntheseprotokoll dahingehend optimiert, dass sehr viel geringere Lösungsmittelvolumina eingesetzt wurden.

Pulvers, das nicht weiter charakterisiert wurde.^[13a] Gemäß STRAUSS *et al.* läuft also folgende Reaktion ab:



Schema 2 Von STRAUSS *et al.* publizierte Syntheseroute zur Darstellung von vermeintlich reinem CuNTf₂.

NMR-spektroskopische Untersuchungen des im Rahmen der vorliegenden Arbeit erhaltenen farblosen Feststoffes ergaben jedoch, dass Mesitylen in der Koordinationssphäre des Kupfer(I)-Ions verbleibt, auch wenn das Produkt bei Raumtemperatur und 10⁻⁵ mbar getrocknet oder mit *n*-Pentan gewaschen wird. Nicht nur das Signal der aromatischen Protonen, sondern auch das der Methylgruppen ist geringfügig tieffeldverschoben im Vergleich zu unkoordiniertem Mesitylen. Im Gegensatz dazu werden im ¹³C-NMR-Spektrum Hochfeldverschiebungen für alle Resonanzen beobachtet. Im ¹⁹F-NMR-Spektrum ist das Signal um etwa 1 ppm hochfeldverschoben, verglichen mit dem des Ausgangsmaterials HNTf₂. Die Elementaranalyse des erhaltenen farblosen Feststoffes suggeriert, dass CuNTf₂ und Mesitylen im Verhältnis von 1 : 1 vorliegen, was durch das Ergebnis der Kristallstrukturanalyse bestätigt wird (Abbildung 1). Die bei der Umsetzung von [Cu(Mes)] mit HNTf₂ (1 : 1) tatsächlich ablaufende Reaktion ist Schema 3 zu entnehmen.



Schema 3 Darstellung von [Cu(η^3 -MesH)₂][Cu(NTf₂)₂] (**30**).

Abbildung 1 zeigt die das Bis(aren)-Kupfer(I)-Kation [Cu(η^3 -MesH)₂]⁺ und das Cuprat(I)-Anion [Cu(NTf₂)₂]⁻ beinhaltende Kristallstruktur der Verbindung **30**.

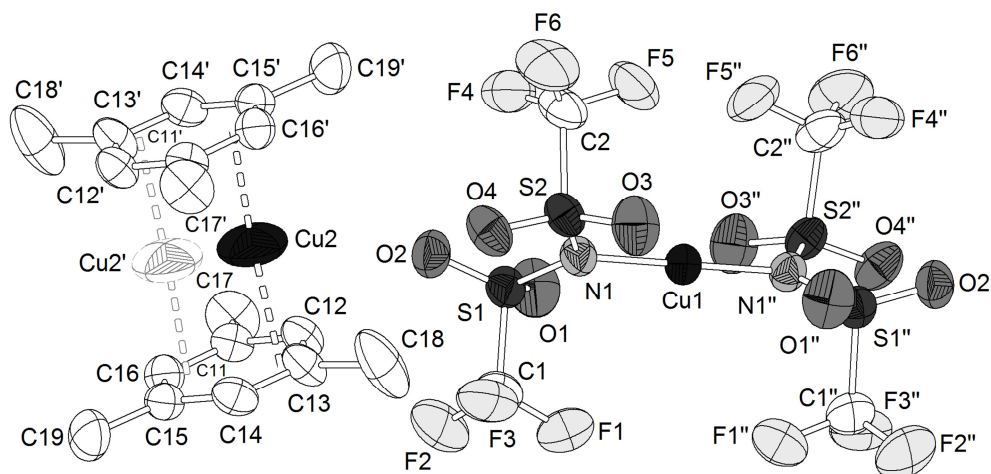


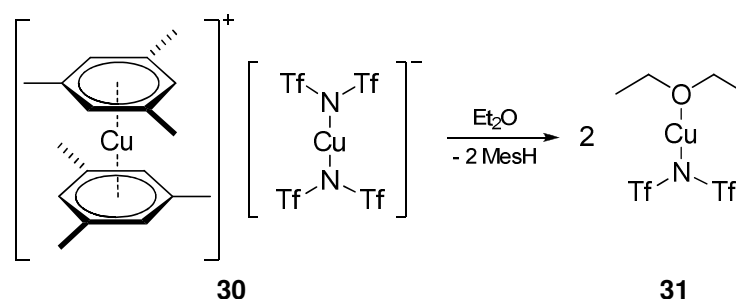
Abbildung 1 Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\eta^3\text{-MesH})_2][\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ (**30**). Durch Inversionssymmetrie oder eine C_2 -Achse generierte Atome sind durch ' oder '' kenntlich gemacht. Ausgewählte Bindungslängen d (in Å) und -winkel \angle (in °): **Kation:** Cu2-C11 = 2.344(3), Cu2-C12 = 1.962(4), Cu2-C13 = 2.247(4), Cu2-C14 = 2.761(4), Cu2-C15 = 3.037(4), Cu2-C16 = 2.840(4), Cu2-C11' = 2.208(4), Cu2-C12' = 2.661(4), Cu2-C13' = 2.991(4), Cu2-C14' = 2.878(4), Cu2-C15' = 2.456(4), Cu2-C16' = 2.071(4); **Anion:** Cu1-N1 = 1.890(3), N1-S1 = 1.617(3), N1-S2 = 1.623(3), S1-O1 = 1.422(3), S1-O2 = 1.409(3), S2-O3 = 1.412(3), S2-O4 = 1.411(3); N1-Cu1-N1'' = 179.50(17), S1-N1-S2 = 122.97(16).

Die ionisch aufgebaute Verbindung **30** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C 2/c$ mit $Z = 4$. **30** ist erst das zweite Beispiel eines strukturell charakterisierten homoleptischen Cu(I)-Aren-Sandwich-Komplexes. Der erste Komplex dieses Typs, $[\text{Cu}(1,2\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$, wurde im Jahr 2009 von der Gruppe um KROSSING publiziert.^[36] In dem inversionssymmetrischen Sandwich-Komplexation von **30** befindet sich das über zwei Positionen fehlgeordnete Kupferatom Cu2 nicht auf der gedachten, senkrecht durch die Zentroide der Mesitylenringe verlaufenden Geraden, sondern zeigt einen Abstand von 0.74 Å von dieser. Die zwölf Cu-C-Abstände variieren im Bereich von 1.962(4) Å bis 3.037(4) Å und liegen damit innerhalb der Summe der VAN DER WAALS-Radien von Kupfer und Kohlenstoff (3.1 Å^[37]). Im Gegensatz dazu weist jedes der beiden unabhängigen zentrosymmetrischen Kationen von $[\text{Cu}(1,2\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ lediglich vier derartig kurze Cu-C-Kontakte auf ($d(\text{Cu-C}) = 2.085(8)$ Å - 3.026(7) Å). Die Bindungssituation der Arenliganden des $[\text{Cu}(1,2\text{-F}_2\text{C}_6\text{H}_4)_2]^+$ -Kations wird als η^1/η^2 -Koordination mit einem η^3/η^4 -Anteil, durch den auch weitaus schwächere Cu-C-Kontakte berücksichtigt werden, beschrieben.^[36] Die Autoren einer theoretischen Studie bezüglich $\text{Cu}^+-\pi$ -Wechselwirkungen^[38] berichten, dass Cu(I) in der kondensierten Phase in Gegenwart eines koordinierenden Gegenanions geneigt ist, mit aromatischen Systemen den η^2 -Kordinationsmodus einzunehmen. Darüber hinaus fanden ZHANG *et al.*^[38] im Rahmen ihrer Untersuchungen zu Kation- π -Komplexen von Cu(I) mit 1,3,5-trisubstituierten Benzolen, dass elektronenschiebende Gruppen wie Methylsubstituenten zur Erhöhung der Bindungsenergie solcher Komplexe beitragen. In dem $[\text{Cu}(\text{MesH})_2]^+$ -Kation von **30** fungieren die Mesitylenringe als η^3 -koordinierende Liganden. Diese Beschreibung der Bindungssituation berücksichtigt nur die sechs signifikantesten Cu-C-Wechselwirkungen im Bereich zwischen 1.962(4) Å und 2.456(4) Å. Dagegen lassen die Signalmuster des Protonen- und des Kohlenstoff-NMR-Spektrums darauf schließen, dass bei Raumtemperatur in Lösung D_{3h} -Symmetrie vorliegt.

Dieser Sachverhalt ist entweder auf eine η^6 -Koordination oder auf eine fluktuierende, d. h. auf der NMR-Zeitskala nicht aufzulösende, Koordination der Mesitylenliganden zurückzuführen.

Das Cuprat(I)-Anion von **30** stellt gemäß einer Suche in der *Cambridge Structural Database* das erste Beispiel eines strukturell charakterisierten d^{10} -Metallats des Typs $[M(\text{NTf}_2-\kappa\text{N})_2]^-$ dar, wobei M ein beliebiges Übergangsmetall ist. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde dieses Strukturmotiv in zwei weiteren Fällen gefunden, von denen einer in diesem Abschnitt (siehe unten), der andere in Abschnitt 2.2.1 vorgestellt wird; in allen drei Komplexanionen dieses Typs sind die CF_3 -Gruppen - relativ zur SNS-Ebene - transoid (vgl. 1.1.3 und 2.2.2) zueinander angeordnet. Verbindung **30** ist außerdem ein seltenes Beispiel einer Festkörperstruktur, in der das NTf_2^- -Anion κN -gebunden vorliegt,ⁱⁱ wie es für weiche Metallionen, z. B. Kupfer(I),^[13b] Silber(I),^[39,40] Gold(I)^[41] und Eisen(II),^[12] zu erwarten ist.^[12] In **30** ist das Kupferatom linear von den beiden NTf_2 -Einheiten koordiniert: $\angle(\text{N1-Cu1-N1}') = 179.50(17)^\circ$. Der Cu1-N1-Abstand liegt mit $1.890(3) \text{ \AA}$ in dem Bereich, der typisch ist für ein Kupfer(I)-Ion, das von zwei NQ_2 -Resten ($\text{Q} = \text{Nichtmetall}$) linear koordiniert ist.ⁱⁱⁱ Die beiden SNS-Ebenen sind um einen Winkel von 49.5° gegeneinander verdreht.

Angesichts des Problems, dass $[\text{Cu}(\eta^3\text{-MesH})_2][\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ (**30**) auf Grund der zu erwartenden Freisetzung von Mesitylen (Sdp. $163 \text{ }^\circ\text{C} - 165 \text{ }^\circ\text{C}$) ein unbequemes Edukt für weitere Reaktionen darstellt, wurde es aus einer stark verdünnten etherischen Lösung bei $-20 \text{ }^\circ\text{C}$ umkristallisiert. Dabei wurden für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle des Diethylether-Adduktes von Kupfer(I)-bis(trifluormethansulfonyl)imid, $[\text{Cu}(\text{Et}_2\text{O})(\text{NTf}_2)]$ (**31**), anstelle des solvensfreien CuNTf_2 erhalten (Schema 4).



Schema 4 Darstellung von $[\text{Cu}(\text{Et}_2\text{O})(\text{NTf}_2)]$ (**31**) ausgehend von **30**.

Sowohl das Protonen- als auch das Kohlenstoff-NMR-Spektrum zeigen ausschließlich tieffeldverschobene Diethylether-Signale infolge der Komplexbildung. Für Verbindung **30** und **31** werden nur geringfügig unterschiedliche Werte für δ_{f} beobachtet.

Die Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{Et}_2\text{O})(\text{NTf}_2)]$ (**31**) ist in Abbildung 2 dargestellt.

ⁱⁱ Eine Struktursuche ergab 90 Treffer. 14 Treffer wurden für $\text{NTf}_2-\kappa\text{N}$ erhalten, einer für $\text{NTf}_2-\kappa^2\text{N},\text{O}$.

ⁱⁱⁱ Eine Struktursuche bezüglich des Fragmentes $\text{Q}_2\text{N-Cu-NQ}_2$ ($\text{Q} = \text{Nichtmetall}$) ergab sechs Treffer, wobei $d(\text{Cu-N})$ zwischen 1.852 \AA und 1.917 \AA variiert.

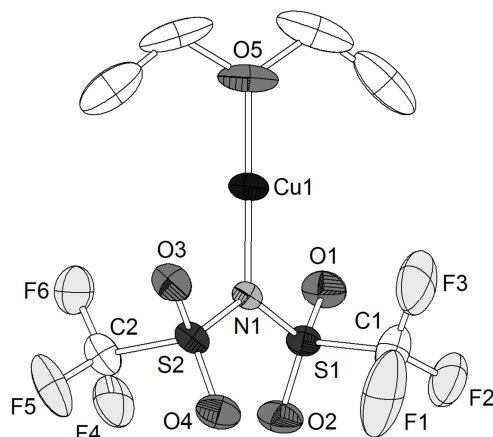


Abbildung 2 Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{Et}_2\text{O})(\text{NTf}_2)]$ (**31**). Ausgewählte Bindungslängen d (in Å) und -winkel \angle (in $^\circ$): $\text{Cu1-O5} = 1.886(2)$, $\text{Cu1-N1} = 1.901(2)$, $\text{N1-S1} = 1.612(2)$, $\text{N1-S2} = 1.618(3)$, $\text{S1-O1} = 1.421(2)$, $\text{S1-O2} = 1.413(2)$, $\text{S2-O3} = 1.424(2)$, $\text{S2-O4} = 1.419(2)$; $\text{O5-Cu1-N1} = 178.81(13)$, $\text{S1-N1-S2} = 123.26(14)$.

Komplex **31** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$. Das Kupfer(I)-Ion weist mit einem (O5-Cu1-N1) -Winkel von $178.81(13)^\circ$ eine lineare Koordination auf. Das NTf_2^- -Anion dient wie in **30** als monodentater N -Donorligand. Komplex **31** ist ein seltenes Beispiel^{iv} einer Festkörperstruktur, in der das Cu(I) -Ion linear von einem N - und einem O -Donorliganden umgeben ist. Des Weiteren existieren einige Kristallstrukturen mit Tetrahydrofuran in der Koordinationssphäre von Kupfer(I), aber lediglich eine, in der Diethylether an das Cu(I) -Ion gebunden ist:^[42] $[\text{Cu}\{\text{=CR}^1(\text{OR}^2)\}(\text{CH}_3\text{CN})(\text{Et}_2\text{O})]\text{PF}_6$ ($\text{R}^1 = (E)\text{-CH=CH-2-Furyl}$, $\text{R}^2 = (1R,2S,5R)\text{-Menthyl}$). In letzterer Verbindung beträgt die Cu-O -Distanz $2.345(2)$ Å, womit sie erheblich länger als die entsprechende Bindung des Komplexes **31** ist ($d(\text{Cu1-O5}) = 1.886(2)$ Å), was vermutlich auf die unterschiedlichen Koordinationsgeometrien an Cu(I) zurückzuführen ist. Im Falle von **31** liegen keine weiteren Cu-O -Kontakte innerhalb der Summe der VAN DER WAALS-Radien vor. Die Cu1-N1 -Bindungslänge von **31** ist mit $1.901(2)$ Å signifikant kürzer als die entsprechende Bindungslänge in $[\text{Cu}(\text{CO})_2(\text{NTf}_2)]$ ^[13b] ($2.029(4)$ Å). Der Grund dafür ist das Vorliegen zweier unterschiedlicher Koordinationsgeometrien am Kupferatom: linear *versus* trigonal-planar. Dies zeigt auch die statistische Auswertung zweier Struktursuchen in der *Cambridge Structural Database*.^v

Um zu überprüfen, ob es möglich ist, solvensfreies CuNTf_2 zu erhalten, wurde eine Probe von $[\text{Cu}(\text{Et}_2\text{O})(\text{NTf}_2)]$ (**31**) in einem NMR-Röhrchen bei 8×10^{-2} mbar etwa eine Stunde lang auf 100°C erhitzt. Der danach vorliegende Feststoff war wie **31** farblos, jedoch schwerlöslich in $[\text{D}_2]\text{CH}_2\text{Cl}_2$. Im $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum wurden Diethylether-Signale mit denselben chemischen Verschiebungen wie im Falle von **31** beobachtet, was darauf hindeutet, dass der Diethylether unter den oben genannten Bedingungen nicht quantitativ entfernt wurde. Im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum wurden keine Signale beobachtet. Über Nacht lagerte sich an der NMR-Röhrchenwand eine geringe Menge eines roten Feststoffes ab, dessen Zusammensetzung bisher nicht aufgeklärt wurde. Darüber hinaus wurden

^{iv} Eine Struktursuche bezüglich des Fragmentes N-Cu-O (Koordinationszahl = 2) ergab sechs Treffer.

^v Für das Fragment Q-Cu-N ($\text{Q} = \text{Nichtmetall}$) wird für $d(\text{C-N})$ das Maximum der Verteilungskurve zwischen 1.85 Å und 1.90 Å beobachtet, während sich das Maximum für das Fragment $\text{Q}_2\text{-Cu-N}$ zwischen 1.90 Å und 2.00 Å befindet.

farblose Einkristalle erhalten. Das Resultat der Röntgenstrukturanalyse zeigt, dass es sich um die ionische Verbindung $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ (**31a**) handelt (Abbildung 3).^{vi}

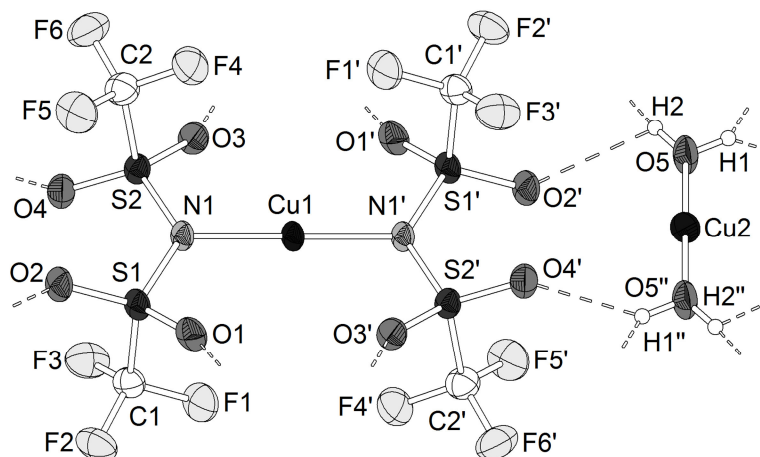


Abbildung 3 Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ (**31a**). Ausgewählte Bindungslängen d (in Å) und -winkel \angle (in °): **Kation**: Cu2-O5 = 1.877(4); O5-Cu2-O5'' = 180.0(3); **Anion**: Cu1-N1 = 1.882(4), N1-S1 = 1.616(4), N1-S2 = 1.627(4), S1-O1 = 1.428(5), S1-O2 = 1.419(4), S2-O3 = 1.429(4), S2-O4 = 1.415(4); N1-Cu1-N1' = 180.0(2), S1-N1-S2 = 123.3(3).

Die Verbindung $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2][\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ (**31a**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/n$ mit $Z = 2$. Sie stellt erst die zweite Festkörperstruktur mit dem $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2]^+$ -Kation dar. MYKHALICHKO *et al.* veröffentlichten das erste Beispiel im Jahre 1999.^[43] In beiden Fällen weist das Diaquakupfer(I)-Kation Inversionssymmetrie auf, wobei der Kupfer-Sauerstoff-Abstand in **31a** mit 1.878(4) Å (gemessen bei ca. 100(2) K) bestimmt wird, während er in der literaturbekannten Verbindung 1.794(19) Å (gemessen bei ca. 295 K) beträgt. Ungewöhnlich ist die Existenz dieses Kations in Anbetracht der Tatsache, dass das $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ -Kation in Cu und $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ disproportioniert.^[44] Ebenso zeigt das Cu^+ -Ion ionogener Kupfer(I)-Salze, z. B. Cu_2SO_4 , in wässriger Lösung auf Grund der im Vergleich zum Cu^+ -Ion deutlich höheren Hydratationsenergie des Cu^{2+} -Ions Disproportionierung zu Cu und Cu^{2+} .^[44] Verbindung **31a** enthält Kupfer(I) nicht nur im Kation, sondern auch in dem inversionssymmetrischen Cuprat(I)-Anion $[\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]^-$. Der Kupfer-Stickstoff-Abstand beträgt 1.882(4) Å und ist damit nahezu identisch mit demjenigen des analogen, jedoch C_2 -symmetrischen Anions von **30** (1.890(3) Å). Die beiden SNS-Ebenen sind im Falle von **31a** auf Grund der Kristallsymmetrie coplanar. Die kürzesten Abstände zwischen Kation und Anion sind diejenigen zwischen den Sauerstoffatomen der NTf_2 -Einheiten und den Wasserstoffatomen der H_2O -Moleküle, sodass ein Wasserstoffbrückennetzwerk vorliegt. Relevant sind in diesem Zusammenhang folgende O...H-Kontakte, die allesamt innerhalb der Summe der zugehörigen VAN DER WAALS-Radien (2.9 Å) liegen: $d(\text{O1}\dots\text{H2}) = 2.09(5)$ Å, $d(\text{O2}\dots\text{H2}) = 2.51(8)$ Å, $d(\text{O3}\dots\text{H1}) = 2.31(7)$ Å sowie $d(\text{O4}\dots\text{H1}) = 2.14(7)$ Å.

^{vi} Diese Untersuchungen erfolgten in Zusammenarbeit mit P. KÜBLER aus der eigenen Arbeitsgruppe, der sich im Rahmen seiner laufenden Dissertation mit vertiefenden Studien bezüglich dieses Resultates befasst.

2.1.2 Kupfer(I)-pentafluorphenylperfluoralkylsulfonylimide

In Anbetracht der Existenz zweier Solvensaddukte von CuNTf_2 stellte sich die Frage, inwiefern sich die Variation der elektronischen und sterischen Eigenschaften des perfluorierten Sulfonylimids sowie die Wahl eines koordinierenden oder nicht-koordinierenden Lösungsmittels auf die Festkörperstruktur anderer perfluorierter Kupfer(I)-Salze auswirkt. In den Fokus des Interesses rückten in diesem Zusammenhang die mit dem Bis(trifluormethansulfonyl)imid verwandten Anionen $\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Tf}^-$ und $\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Nf}^-$ ($\text{Tf} = \text{Triflyl}$, $\text{Nf} = \text{Nonaflyl}$), die 2009 von LINDER *et al.* im Kontext der Synthese neuer hydrophober ionischer Flüssigkeiten vorgestellt wurden.^[45] Obwohl die Darstellung der korrespondierenden Säuren im Falle des erstgenannten perfluorierten Anions bereits bekannt war,^[46,47] wurde ein neuer, besserer Zugangsweg für das bekannte Triflylderivat und das neue Nonaflylderivat vorgestellt.^[45]

Im Rahmen der hier beschriebenen Untersuchung wurde die Reaktivität der beiden BRØNSTED-Säuren $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Tf}$ und $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Nf}$ gegenüber dem basischen Kupfer(I)-Organyl $[\text{Cu}(\text{Mes})]_5$ untersucht. Dazu wurde zunächst $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Tf}$ eingesetzt, in der im Vergleich zu HNTf_2 einer der beiden Triflylreste durch einen Pentafluorphenylsubstituenten ersetzt ist. Die Umsetzung von $[\text{Cu}(\text{Mes})]$ mit $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Tf}$ (1 : 1) wurde sowohl in dem nicht-koordinierenden Lösungsmittel Dichlormethan als auch in dem potentiell koordinierenden Solvens Diethylether durchgeführt. Beim Einsatz von Dichlormethan wurde ein viskoser, gelber Rückstand erhalten, dessen NMR-spektroskopische Analyse auf Grund des Signalmusters im Protonen- und Kohlenstoff-NMR-Spektrum ergab, dass Mesitylen η^6 -gebunden oder in einem fluktuierenden Koordinationsmodus in der Koordinationssphäre des Kupfer(I)-Ions verbleibt (vgl. **30**, Abschnitt 2.1.1). Während das ^1H -NMR-Spektrum für die Mesitylen-Resonanzen nur insignifikante Verschiebungen zu tieferem Feld zeigt, werden im ^{13}C -NMR-Spektrum im Vergleich zu dem entsprechenden Spektrum unkoordinierten Mesitylens $\Delta\delta_{\text{C}}$ -Werte von 4.6 ppm (CH) und 1.5 ppm (CCH_3) bestimmt, wobei die Signale zu höherem Feld verschoben sind. Das Produkt der in Diethylether erfolgten Umsetzung konnte in Form eines kristallinen, farblosen Feststoffes isoliert werden. Infolge der Komplexbildung zeigt sowohl das ^1H - als auch das ^{13}C -NMR-Spektrum ausschließlich signifikant tieffeldverschobene Diethylether-Signale, wobei $\Delta\delta_{\text{C}}$ -Werte von 0.7 ppm und 5.3 ppm ermittelt werden. Die Elementaranalyse des kristallinen Feststoffes suggeriert, dass ein Gemisch aus dem Diethylether-Addukt und dem etherfreien Kupfer(I)-Salz vorliegen könnte, was bedeutet, dass der Diethylether beim Trocknen im Feinvakuum eventuell zum Teil entfernt wurde.

Auch für die Umsetzung von $[\text{Cu}(\text{Mes})]$ mit der BRØNSTED-Säure $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Nf}$ (1 : 1) wurde zum einen nicht-koordinierendes Dichlormethan, zum anderen potentiell koordinierender Diethylether als Solvens gewählt. Die NMR-spektroskopische Untersuchung der beiden viskosen, gelben Reaktionsprodukte zeigte, dass die in Lösung vorliegenden (Haupt-)Spezies identisch sind. Darüber hinaus stimmen sowohl die chemischen Verschiebungen der Diethylether-Resonanzen als auch diejenigen des Mesitylens im Rahmen der Messgenauigkeit mit jenen überein, die beobachtet werden, wenn $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Tf}$ eingesetzt wird (siehe oben). Folglich ist die Natur der in Lösung vorliegenden Spezies unabhängig davon, ob ein Triflyl- oder Nonaflylrest vorhanden ist. Allerdings zeigen das ^1H - und das ^{13}C -NMR-Spektrum des aus der Umsetzung von $[\text{Cu}(\text{Mes})]$ mit $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Nf}$

in Diethylether erhaltenen Produktes, dass ein Gemisch aus einem Mesitylen- und einem Diethylether-Addukt vorliegt, und zwar im molaren Verhältnis von 0.82 : 0.18.

In den im negativen Modus aufgenommenen hochaufgelösten ESI-Massenspektren besitzt das dem jeweiligen perfluorierten Anion zugeordnete Signal jeweils die höchste Intensität.

Die Konnektivität des Diethylether-Adduktes von $[\text{Cu}(\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Tf})]$ im Festkörper konnte mittels einer Röntgenstrukturanalyse aufgeklärt werden. Die Verbindung $[\text{Cu}(\text{Et}_2\text{O})(\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Tf})]$ (**33**) kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$. Abbildung 4 zeigt die asymmetrische Einheit.

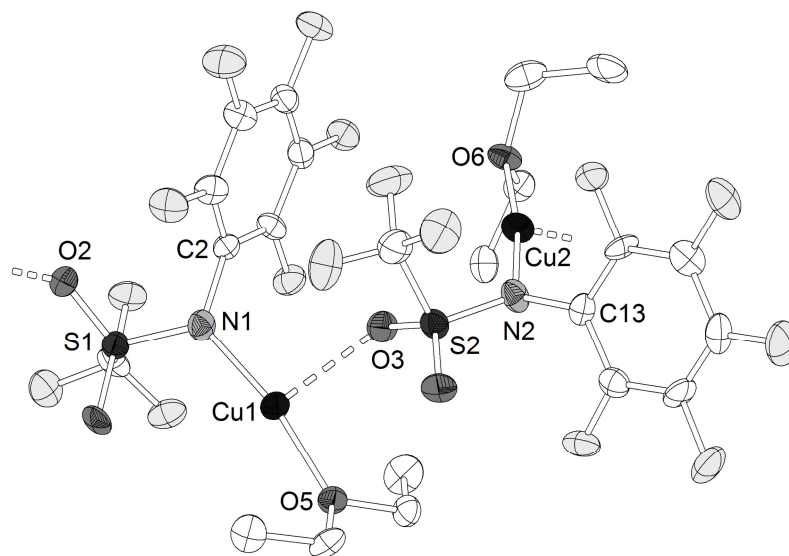


Abbildung 4 Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{Et}_2\text{O})(\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Tf})]$ (**33**). Ausgewählte Bindungslängen d (in Å) und -winkel \angle (in $^\circ$): $\text{Cu1-N1} = 1.893(6)$, $\text{Cu2-N2} = 1.902(6)$, $\text{Cu1-O5} = 1.925(5)$, $\text{Cu1-O3} = 2.362(5)$, $\text{Cu2-O6} = 1.905(5)$, $\text{Cu2-O2}' = 2.589(5)$, $\text{N1-S1} = 1.567(6)$, $\text{N2-S2} = 1.562(6)$, $\text{N1-C2} = 1.433(9)$, $\text{N2-C13} = 1.419(9)$, $\text{S1-O1} = 1.438(5)$, $\text{S1-O2} = 1.431(5)$, $\text{S2-O3} = 1.438(5)$, $\text{S2-O4} = 1.431(5)$; $\text{N1-Cu1-O5} = 168.9(3)$, $\text{N2-Cu2-O6} = 171.6(3)$, $\text{S2-N2-C13} = 120.1(5)$, $\text{S1-N1-C2} = 118.1(5)$.

In der Festkörperstruktur von **33** liegen zwei kristallographisch unterschiedliche Kupferatome vor. Sowohl Cu1 als auch Cu2 ist von einem Sauerstoff- und einem Stickstoffdonoratom umgeben. Die Bindungswinkel $\angle(\text{N1-Cu1-O5}) = 168.9(3)^\circ$ und $\angle(\text{N2-Cu2-O6}) = 171.6(3)^\circ$ weichen allerdings nicht nur von dem Wert einer ideal linearen Koordinationsgeometrie ab, sondern auch von dem für $[\text{Cu}(\text{Et}_2\text{O})(\text{NTf}_2)]$ (**31**) (Abschnitt 2.1.1) bestimmten $(178.81(13)^\circ)$. Dies lässt sich damit begründen, dass jedes der beiden unabhängigen Kupferatome zusätzlich ein Sauerstoffatom des Triflylrestes einer benachbarten $[\text{Cu}(\text{Et}_2\text{O})(\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Tf})]$ -Einheit in seiner Koordinationssphäre trägt. Die Kupfer-Stickstoff-Abstände in der Kristallstruktur von **33** betragen $1.894(6)$ Å für $d(\text{Cu1-N1})$ und $1.902(6)$ Å für $d(\text{Cu2-N2})$, womit sie nahezu identisch mit dem für **31** bestimmten $(1.901(2)$ Å) sind. Diese $\text{Cu}\dots\text{O}(\text{Tf})$ -Kontakte liegen mit $2.362(5)$ Å ($d(\text{Cu1-O3})$) und $2.589(5)$ Å ($d(\text{Cu2-O2}')$) beide innerhalb der Summe der relevanten VAN DER WAALS-Radien (2.9 Å^[37]). Die deutlich kürzeren Cu-O-Distanzen zwischen dem Sauerstoffatom des Diethylethers und dem jeweiligen Kupferatom ($d(\text{Cu1-O5}) = 1.926(5)$ Å und $d(\text{Cu2-O6}) = 1.906(5)$ Å) sind ähnlich zu derjenigen in **31** ($1.886(2)$ Å).

Der S-N-C_{*ipso*}-Bindungswinkel^{vii} des N(C₆F₅)Tf-Restes ist mit $\angle(S1-N1-C2) = 118.1(5)^\circ$ beziehungsweise $\angle(S2-N2-C13) = 120.2(5)^\circ$ erwartungsgemäß kleiner als der (S-N-S)-Bindungswinkel ($123.26(14)^\circ$) in der analogen Bis(triflyl)imid-Verbindung **31**.

Das vermutete Hauptprodukt beider Reaktionen mit der BRØNSTEDT-Säure HN(C₆F₅)Nf, [Cu(MesH)(N(C₆F₅)Nf)], wurde mittels einer röntgenographischen Untersuchung als [Cu(η^3 -MesH)(N(C₆F₅)Nf)]₂ (**34**) identifiziert. Die asymmetrische Einheit von Verbindung **34**, die in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 4$ kristallisiert, ist in Abbildung 5 dargestellt.

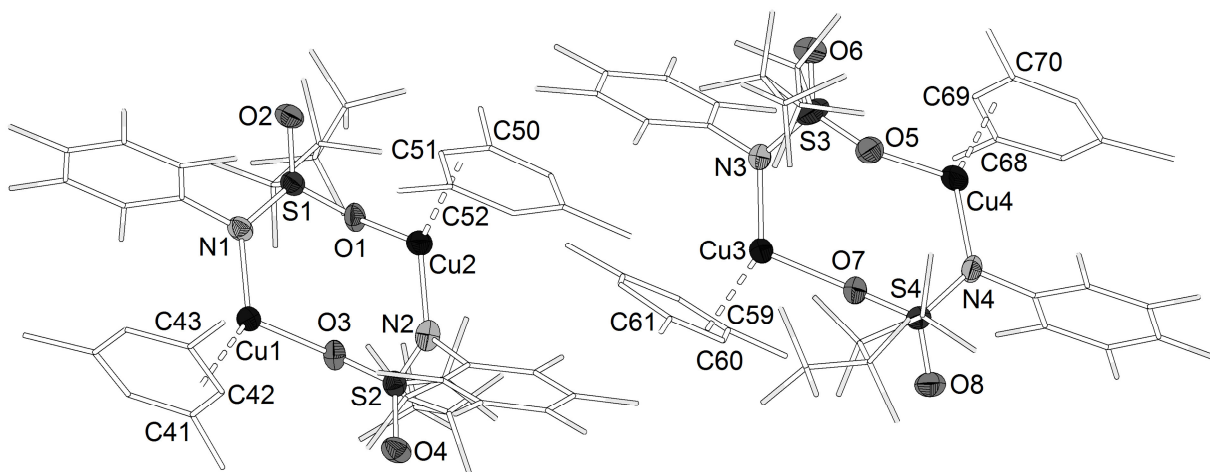


Abbildung 5 Asymmetrische Einheit der Kristallstruktur von [Cu(η^3 -MesH)(N(C₆F₅)Nf)]₂ (**34**). Die zweite Position der fehlgeordneten SO₂C₆F₅-Gruppe um S3 ist aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Ausgewählte Bindungslängen d (in Å) und -winkel \angle (in °): N1-S1 = 1.566(4), N2-S2 = 1.580(4), N3-S3 = 1.554(4), N4-S4 = 1.569(4), S1-O1 = 1.453(3), S1-O2 = 1.427(3), S2-O3 = 1.439(3), S2-O4 = 1.416(3), S3-O5 = 1.448(3), S3-O6 = 1.282(7), S4-O7 = 1.444(3), S4-O8 = 1.425(3); S1-N1-Cu1 = 127.4(2), S2-N2-Cu2 = 123.7(2), S3-N3-Cu3 = 126.2(2), S4-N4-Cu4 = 123.12(19), S1-O1-Cu2 = 133.79(18), S2-O3-Cu1 = 135.89(18), S3-O5-Cu4 = 132.5(2), S4-O7-Cu3 = 178.8(2).

Die Festkörperstruktur von **34** enthält zwei unabhängige [Cu(η^3 -MesH)(N(C₆F₅)Nf)]₂-Einheiten, wobei jedes Dimer zwei kristallographisch unterschiedliche Kupferatome aufweist. Bestimmendes Strukturmotiv sind achtegliedrige Ringe, die dadurch zustande kommen, dass die Imidreste zweier [Cu(N(C₆F₅)Nf)]-Einheiten den $1\kappa N:2\kappa O$ -Koordinationsmodus einnehmen. Diese Bindungssituation wurde in der vorliegenden Arbeit auch für das Bis(triflyl)imid gefunden, und zwar in der Kristallstruktur von [Cu₂($\eta^2:\eta^2$ -NBD)(NTf₂)₂]_∞ (**44**) (vgl. Abschnitt 2.2.4). In der Literatur wird dieses Strukturmotiv nur für asymmetrische, Bis(sulfonamid)-basierte Kupfer(II)-Komplexe beschrieben.^[48] In der Kristallstruktur von **34** befindet sich darüber hinaus ein η^3 -koordinierter Mesitylenring in der Koordinationssphäre eines jeden Kupferatoms. Insgesamt ergibt sich für Cu(I) eine verzerrt trigonal-planare Bindungsgeometrie. Dass das Nebenprodukt Mesitylen η^3 -gebunden am Kupferatom verbleibt, wurde auch im Rahmen des Versuches, CuNTf₂ solvensfrei darzustellen, beobachtet. Die Festkörperstruktur des dabei isolierten Produktes beinhaltet das Sandwich-Komplexkation [Cu(η^3 -MesH)₂]⁺ (Abschnitt 2.1.1).

Ausgewählte Bindungslängen und -winkel von Verbindung **34** sind in Tabelle 1 aufgeführt.

^{vii} C_{*ipso*} bezeichnet das *ipso*-Kohlenstoffatom eines Pentafluorphenylringes.

Tabelle 1 Ausgewählte Bindungslängen d (in Å) und -winkel \angle (in °) von **34**.

	Cu1	Cu2	Cu3	Cu4
Cu-N	1.931(4)	1.924(4)	1.925(4)	1.927(4)
Cu-O	2.119(3)	2.123(3)	2.137(4)	2.158(4)
Cu-C	2.092(6)	2.076(6)	2.065(6)	2.068(6)
	2.301(6)	2.377(6)	2.354(5)	2.390(6)
	2.613(6) ^b	2.442(6)	2.545(6)	2.459(8)
	2.912(6) ^b	3.004(7) ^b	2.998(6) ^b	2.957(6) ^b
	3.196(6) ^b	3.029(6) ^b	3.129(6) ^b	3.052(8) ^b
	3.342(6) ^b	3.317(7) ^b	3.373(7) ^b	3.286(6) ^b
N-Cu-O	108.32(15)	109.60(15)	113.24(15)	108.86(16)
N-Cu-(η^3-MesH)_{Zentroid}	136.34(12) ^b	138.60(12) ^b	141.51(12) ^b	136.94(12) ^b
O-Cu-(η^3-MesH)_{Zentroid}	114.97(8) ^b	111.49(8) ^b	104.00(9) ^b	114.20(10) ^b
S-N-C_{ipso}^a	117.1(4)	116.5(3)	116.7(3)	116.8(4)

^a C_{ipso} bezeichnet das *ipso*-Kohlenstoffatom des Pentafluorphenylringes. ^b Werte wurden mittels des Programmes DIAMOND 3.2g bestimmt und analog zu den anderen gerundet.

Die Cu-N-Abstände in **34** sind signifikant kürzer als in dem analogen Strukturmotiv [CuNSO₂]₂ von Verbindung **44** (2.012(6) Å). Die Cu-O-Bindungen sind für Cu3 und Cu4 länger als in **44** ($d(\text{Cu-O}) = 2.086(5)$ Å). Während die Cu-C-Abstände in dem [Cu(η^3 -MesH)₂]⁺-Kation von **30** Werte im Bereich von 1.962(4) Å bis 3.037(4) Å annehmen, variieren die entsprechenden Distanzen in Verbindung **34** zwischen 2.065(6) Å und 3.373(7) Å. Damit sind sowohl die kürzesten als auch die längsten Kupfer-Kohlenstoff-Abstände nicht nur signifikant größer als im Falle von **30**, sondern zum Teil auch größer als die Summe der relevanten VAN DER WAALS-Radien (3.1 Å^[37a]). Jedoch können auch für jedes Cu-Atom in **34** drei signifikante Cu-C-Kontakte ausgemacht werden, und zwar im Bereich von 2.065(6) Å bis 2.613(6) Å. Folglich wird auch in diesem Falle eine η^3 -Koordination für die Mesitylenliganden angenommen.

Hinsichtlich der in diesem und in Abschnitt 2.1.1 vorgestellten Kupfer(I)-Komplexe ist festzustellen, dass die Veränderung der Substituenten des perfluorierten Sulfonylimids einen unerwarteten Einfluss auf die Koordinationssphäre des Kupfers hat. Während in [Cu(Et₂O)(NTf₂)] (**31**) neben der Bindung zu dem 2e⁻-Donor Diethylether keine zusätzlichen Cu-O-Kontakte innerhalb der Summe der VAN DER WAALS-Radien vorliegen, ist dies für [Cu(Et₂O)(N(C₆F₅)Tf)] (**33**) trotz des sterisch anspruchsvolleren perfluorierten Liganden der Fall. In [Cu(η^3 -MesH)(N(C₆F₅)Nf)]₂ (**34**) sind die intermolekularen Cu-O-Kontakte noch stärker, was zur Ausbildung achtegliedriger [CuNSO]₂-Ringe führt. Darüber hinaus doniert das η^3 -gebundene Mesitylen Elektronendichte an das Kupferatom, obwohl es mit N(C₆F₅)Nf⁻ bereits den sterisch anspruchsvollsten der drei perfluorierten Liganden trägt.

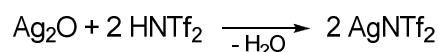
An dieser Stelle bietet sich ein qualitativer Vergleich der Gruppenelektro negativitäten der drei perfluorierten Liganden an. Unter Berücksichtigung der in Dimethylsulfoxid bestimmten pK_s-Werte von HNTf₂ (2.0), H₂NTf (9.7), H₂NNf (9.4) und HN(C₆F₅)₂ (11.5)^[49] und unter der Annahme, dass sich pK_s-Werte additiv verhalten, lässt sich folgende Reihenfolge für die fraglichen Gruppenelektro negativitäten qualitativ ermitteln: N(C₆F₅)Tf⁻ ≈ N(C₆F₅)Nf⁻ << NTf₂⁻. Damit lassen sich jedoch die

in den Festkörperstrukturen von **31**, **33** und **34** gemachten Beobachtungen hinsichtlich der Elektronendichte liefernden Liganden nicht erklären.

2.1.3 Silber(I)-bis(trifluormethansulfonyl)imid

Für AgNTf₂ (**32**) sind zahlreiche Darstellungsmethoden in der Literatur beschrieben.^[5,12,14,19,20,22] Außerdem wurde **32** bereits mittels NMR-^[14,22,5] und IR-Spektroskopie,^[14,22] ESI-Massenspektrometrie,^[22] Elementaranalyse^[12] und Ag⁺-Bestimmung^[14,20] charakterisiert, nicht jedoch mittels einer Einkristallstrukturanalyse, die hinsichtlich der Konnektivität der Atome aussagekräftigste Methode.

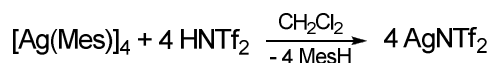
Im Rahmen der vorliegenden Arbeit erfolgte die Darstellung von AgNTf₂ (**32**) unter Verwendung zweier unterschiedlicher Synthesestrategien. Zunächst wurde **32** gemäß einer geringfügig modifizierten Literaturvorschrift^[22] ausgehend von Ag₂O und HNTf₂ in wässriger Lösung hergestellt und aus Dichlormethan umkristallisiert:



32

Schema 5 Literaturbekannte Darstellung von AgNTf₂ (**32**).^[22]

Des Weiteren wurde dieselbe Präparationsmethode wie im Falle von **30** angewendet, d. h. es wurden [Ag(Mes)]₄^[35] und HNTf₂ als Ausgangsmaterialien eingesetzt. Jedoch wurde anstatt des zu **30** analogen Mesitylenkomplexes AgNTf₂ (**32**) in guter Reinheit und Ausbeute erhalten:



32

Schema 6 Alternativer Syntheseweg für die Darstellung von **32**.

Das Fluor-NMR-Spektrum von **32** in [D₂]CH₂Cl₂ zeigt das Signal für die CF₃-Gruppe bei -74.8 ppm, analog zu δ_F von **30** und ähnlich zu dem Wert von **31**. Auf Grund der schlechten Löslichkeit von **32** im nicht-koordinierenden Dichlormethan wurde das Kohlenstoff-NMR-Spektrum in [D₂]CH₂Cl₂/[D₈]THF im Verhältnis von 11 : 1 aufgenommen. Im Vergleich zu den literaturbekannten δ_C-Werten von Tetrahydrofuran^[50] sind die ¹³C-NMR-Resonanzen des zyklischen Ethers auf Grund der Wechselwirkung mit dem Münzmetall zu höherem Feld verschoben. Um die spektroskopischen Daten von **32** mit den in der Literatur beschriebenen^[22] zu vergleichen, wurde **32** in [D₄]MeOH gelöst, wobei jedoch die Bildung elementaren Silbers beobachtet wurde. In den im positiven und negativen Modus aufgenommenen hochaufgelösten APCI-Massenspektren weisen das zu dem Ag⁺-Kation und das zu dem NTf₂⁻-Anion gehörende Signal jeweils die höchste Intensität auf.

Einkristalle von **32** wurden bei dem Versuch, [EMIM][Ag(NTf₂)₂] (**36**; Abschnitt 2.2.1) aus Dichlormethan zu kristallisieren, erhalten. Abbildung 6 zeigt die Schichtstruktur von **32**.

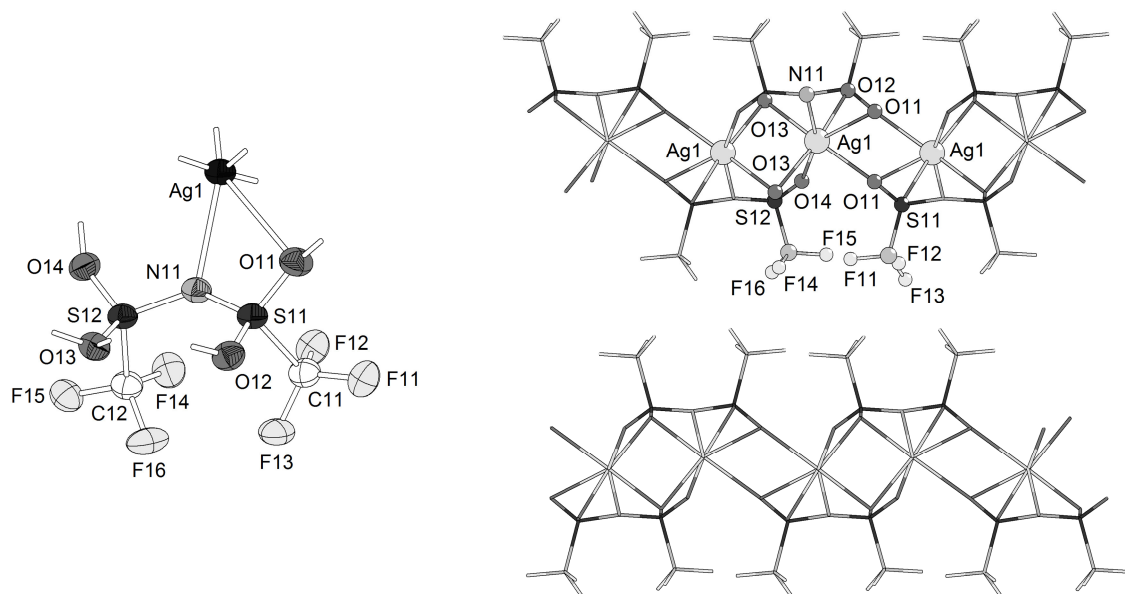


Abbildung 6 Links: AgNTf₂-Einheit in der Kristallstruktur von [AgNTf₂]_∞ (**32**); rechts: Ausschnitt aus der Schichtstruktur von **32**, Blick entlang der *a*-Achse. Symmetrie erzeugte Atome sind aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gekennzeichnet. Ausgewählte Bindungslängen *d* (in Å) und -winkel \angle (in °): Ag1-N11' = 2.441(4), Ag1-O11 = 2.458(3), Ag1-O12'' = 2.472(4), Ag1-O14''' = 2.538(3), Ag1-O13'''' = 2.539(3), Ag1-O11' = 2.849(4), Ag1-O13 = 2.686(4), N11-S11 = 1.599(4), N11-S12 = 1.581(4), S11-O11 = 1.436(4), S11-O12 = 1.427(4), S12-O13 = 1.441(3), S12-O14 = 1.431(4); S11-N11-S12 = 126.8(3).

Verbindung **32** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$. In der Schichtstruktur von **32** ist jedes Silberatom von sechs Sauerstoffatomen und einem Stickstoffatom umgeben. Aktuell sind fünfzehn Beispiele organometallischer Festkörperstrukturen in der *Cambridge Structural Database* gelistet, in denen Silber(I) die Koordinationszahl sieben aufweist.^{viii}

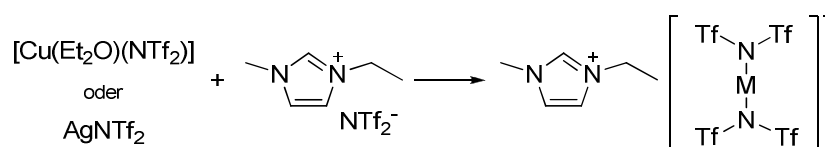
Signifikantes Strukturmotiv der Schichtstruktur von **32** sind zwei kristallographisch unterschiedliche rhombische Ag₂(μ -O)₂-Kerne. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Sauerstoffatome O11 und O13 die Ag(I)-Ionen entlang der *b*-Achse verknüpfen. Jedes NTf₂⁻-Anion fungiert als Bindeglied zwischen fünf Silberatomen. Insgesamt werden drei Koordinationsmodi von den fünf Donoratomen eines NTf₂⁻-Liganden eingenommen: κN von N11, κO von O12 und O14 sowie μ -O im Falle von O11 und O13. Alle Ag-O-Abstände (2.458(4) Å - 2.849(4) Å) befinden sich innerhalb der Summe der VAN DER WAALS-Radien von Silber und Sauerstoff (3.2 Å^[37]). Für den Silber(I)-Komplex [Ag(bet)(NTf₂)]₆^[40] (bet = *N,N,N'*-Trimethylammonioacetat) wird nur ein (CF₃SO)O-Ag-Kontakt berichtet, der mit 2.529(4) Å in dem für **32** bestimmten Bereich liegt. Der kürzeste der Ag-N(Tf₂)-Abstände in [Ag(bet)(NTf₂)]₆^[40] die zwischen 2.430(5) Å und 2.808(6) Å variieren, ist vergleichbar mit dem von **32** (*d*(Ag1-N11) = 2.441(4) Å). Die Ag-N-Bindung in **32** ist jedoch signifikant länger als die für einen Silber(I)-Komplex eines dimeren Paracyclophans gefundenen, der κN -koordiniertes NTf₂⁻ enthält: 2.345(5) Å und 2.369(5) Å.^[39] Die Schichten in **32** sind durch die CF₃-Gruppen der NTf₂-Einheiten separiert.

^{viii} Eine Struktursuche betreffend AgQ₇ (Q = Nichtmetall; Koordinationszahl = 7) ergab 15 Treffer.

2.2 Reaktivität der Bis(trifluormethansulfonyl)imide **30**, **31** & **32**

2.2.1 Reaktivität gegenüber der ionischen Flüssigkeit [EMIM]NTf₂

Die Kupfer(I)-Verbindung [Cu(Et₂O)(NTf₂)] (**31**) und [EMIM]NTf₂ ([EMIM]⁺ = 1-Ethyl-3-methylimidazolium) wurden in einem molaren Verhältnis von 1 : 1 gemischt, wodurch die analytisch reine Verbindung [EMIM][Cu(NTf₂)₂] (**35**) erhalten wurde. Bei Verwendung von AgNTf₂ (**32**) anstelle von **31** wird die analoge Silber(I)-Verbindung [EMIM][Ag(NTf₂)₂] (**36**) erhalten (Schema 7). An dieser Stelle sei erwähnt, dass MEINDERSMA und Mitarbeiter für die Ethenextraktion Mischungen von AgNTf₂ (**32**) und [EMIM]NTf₂ einsetzten,^[21] ohne jedoch die involvierten Silber(I)-Spezies zu ermitteln.



Schema 7 Synthese von [EMIM][M(NTf₂)₂] (M = Cu **35**, Ag **36**) ausgehend von **31** beziehungsweise **32**.

Beim Vergleich mit den Protonen- und Kohlenstoff-NMR-Spektren von [EMIM]NTf₂ wird deutlich, dass sowohl im Falle von **35** als auch von **36** das C2- und das H2-Signal des Imidazoliumringes am stärksten durch die Komplexbildung beeinflusst werden. Die Hochfeldverschiebungen dieser Resonanzen, die für **35** ausgeprägter sind, sind möglicherweise auf den Verlust der Kation-Anion-Wechselwirkungen in Lösung zurückzuführen: Die Ausbildung von Wasserstoffbrückenbindungen zwischen dem NTf₂⁻-Anion und dem Proton in 2-Position des Imidazoliumkations wird durch Koordination des Anions an Kupfer(I) beziehungsweise Silber(I) verhindert. δ_f von **35** und **36** ist verglichen mit [EMIM]NTf₂ zu niedrigerem Feld verschoben, und zwar um etwa 3 ppm beziehungsweise 2 ppm. Die folgende Abbildung zeigt die ¹⁹F-NMR-Spektren von **35** und **36** im Vergleich zu denjenigen der jeweiligen Edukte.

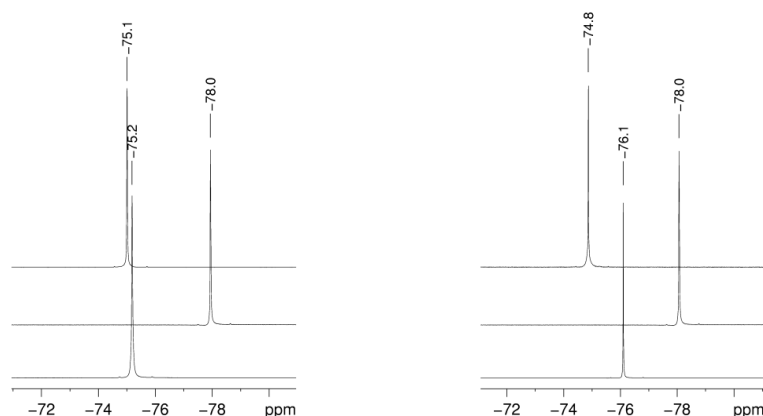


Abbildung 7 **Links:** ¹⁹F-NMR-Spektren von [Cu(Et₂O)(NTf₂)] (**31**), [EMIM]NTf₂ und [EMIM][Cu(NTf₂)₂] (**35**) (von oben nach unten); **rechts:** ¹⁹F-NMR-Spektren von AgNTf₂ (**32**), [EMIM]NTf₂ und [EMIM][Ag(NTf₂)₂] (**36**) (von oben nach unten).

Mittels hochaufgelöster ESI-Massenspektrometrie wird im positiven Modus das zu dem [EMIM]⁺-Kation gehörende Signal für **35** als einziges Signal und für **36** als dasjenige mit der höchsten Intensität beobachtet. Für die Silber(I)-Verbindung **36** wird außerdem wie im Falle von **32** das Signal des Ag⁺-Ions detektiert. Das hochaufgelöste, im negativen Modus aufgenommene APCI-Massenspektrum von **36** zeigt als Hauptsignal das dem Argentat(I)-Anion zuzuordnende Signal, während das analoge Signal von **35** nicht beobachtet wird.

Die Kristallstruktur der Kupfer(I)-Verbindung **35** ist in Abbildung 8 gezeigt.

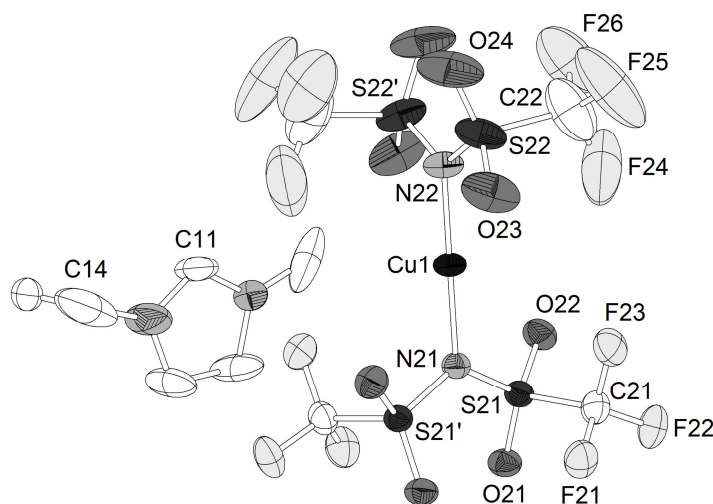


Abbildung 8 Molekülstruktur von [EMIM][Cu(NTf₂)₂] (**35**). Die zweite Position des Imidazoliumkations ist der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt. Mit ' markierte sowie nicht gekennzeichnete Atome der NTf₂-Liganden sind symmetrieeerzeugt. Ausgewählte Bindungslängen d (in Å) und -winkel \angle (in °): Cu1-N21 = 1.900(3), Cu1-N22 = 1.896(4), N21-S21 = 1.6216(17), N22-S22 = 1.616(2), S21-O21 = 1.422(2), S21-O22 = 1.423(2), S22-O23 = 1.416(3), S22-O24 = 1.406(4); N21-Cu1-N22 = 180.0, S21-N21-S21' = 123.3(2), S22-N22-S22' = 122.5(2).

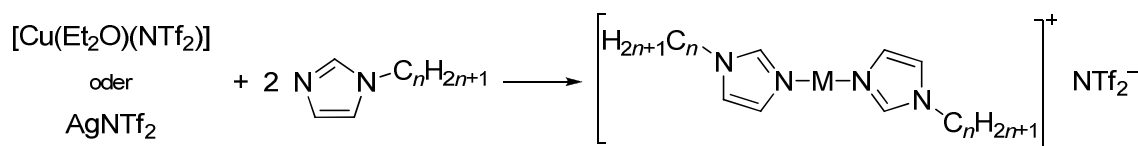
Der Cu(I)-Komplex **35** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C 2/c$ mit $Z = 4$. Das Cuprat(I)-Anion von **35** weist denselben Koordinationsmodus auf wie das entsprechende Anion in Komplex **30**. Allerdings führt die Kristallsymmetrie im Falle von **35** zu einem “idealen” Wert von 180.0° für den (N21-Cu1-N22)-Bindungswinkel. Die Kupfer-Stickstoff-Distanzen betragen 1.900(3) Å ($d(\text{Cu1-N21})$) und 1.896(4) Å ($d(\text{Cu1-N22})$). Beide Bindungslängen liegen nicht nur in dem erwarteten Bereich,^{ix} sie entsprechen auch nahezu denjenigen, die für das Anion in **30** ($d(\text{Cu-N}) = 1.890(3)$ Å) gefunden werden. Im Unterschied zu der Festkörperstruktur von **30** ist die C_2 -Achse deckungsgleich mit der (N21-Cu1-N22)-Achse und verläuft nicht orthogonal zu ihr. Folglich sind die beiden NTf₂⁻-Liganden des Anions nicht identisch wie im Falle von **30**; ihre SNS-Ebenen sind um einen Winkel von 83.6° gegeneinander verdreht. Zwischen dem Imidazoliumkation und zwei unterschiedlichen Cuprat(I)-Anionen existieren zwei kurze, d. h. innerhalb der Summe der VAN DER WAALS-Radien der relevanten Atome liegende, intermolekulare Kontakte: $d(\text{O21} \dots \text{H11}) = 2.39$ Å ($\Sigma(\text{vdW-Radien}) = 2.9$ Å^[37]) und $d(\text{F25} \dots \text{H14A}) = 2.37$ Å ($\Sigma(\text{vdW-Radien}) = 2.9$ Å^[37]).

^{ix} Eine Struktursuche bezüglich des Fragmentes Q₂N-Cu-NQ₂ (Q = Nichtmetall) ergab sechs Treffer, wobei $d(\text{Cu-N})$ zwischen 1.852 Å und 1.917 Å variiert.

2.2.2 Reaktivität gegenüber 1-Alkylimidazolen

Verbindungen des Typs $[M(\text{Im}^n)_2]\text{X}$ ($M = \text{Cu}$, $\text{X} = [\text{CuCl}_2], [\text{CuBr}_2]$) sind in **Kapitel I** beschrieben, wobei die 1-Hexylimidazolderivate RTILs darstellen. Zu Vergleichszwecken wurden analoge Verbindungen mit dem NTf_2^- -Anion synthetisiert, indem $[\text{Cu}(\text{Et}_2\text{O})(\text{NTf}_2)]$ (**31**) und AgNTf_2 (**32**) mit 1-Hexylimidazol (Im^6) und 1-Dodecylimidazol (Im^{12}) im Verhältnis 1 : 2 umgesetzt wurden.

In einer erst kürzlich publizierten Patentschrift von BINNEMANS *et al.* werden Verbindungen der Zusammensetzung $[M(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{NTf}_2$ ($M = \text{Cu}$, Ag) genannt.^[17] Außerdem werden Kupfer(I)-Salze des Typs $[\text{CuL}_4]\text{NTf}_2$ erwähnt, wobei *N*-Donorliganden L wie beispielsweise 1-Alkylimidazole, Pyridin oder Nitrile, eingesetzt werden.



Schema 8 Darstellung von Bisimidazolkomplexen des Kupfer(I)- und Silber(I)-bis(triflyl)imides ($n = 6$: $M = \text{Cu}$ **37**, Ag **38**; $n = 12$: $M = \text{Cu}$ **39**, Ag **40**) ausgehend von **31** beziehungsweise **32**.

Im Vergleich zu den ^1H -NMR-Spektren der unkoordinierten 1-Alkylimidazolliganden zeigen die Protonen-NMR-Spektren aller vier Komplexe infolge der Koordination des *N*-Donorliganden an das jeweilige Münzmetallion die stärkste Abschirmung für das Signal des H2-Protons des Imidazols. Tieffeldverschiebungen werden auch für die Resonanzen der Protonen in 4- und 5-Position des Imidazolringes sowie für die NCH_2 -Gruppe beobachtet. Im Rahmen der Messgenauigkeit werden die genannten δ_{H} -Werte in der Koordinationssphäre beider Münzmetalle gleichermaßen beeinflusst. In den ^{13}C -NMR-Spektren der Kupfer(I)-Komplexe konnten die Signale der aromatischen Kohlenstoffatome sowie das der NCH_2 -Gruppe nicht detektiert werden. Das Fehlen der Resonanzen im aromatischen Bereich der ^{13}C -NMR-Spektren steht im Einklang mit den Beobachtungen für Komplexe der Typen $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2][\text{CuX}_2]$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$), $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_4]\text{PF}_6$ und $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_6]\text{I}$, deren ^1H -NMR-Spektren bei Raumtemperatur ebenfalls eine Verbreiterung der aromatischen Signale zeigen (vgl. **Kapitel I**).^[51] In dem Kohlenstoff-NMR-Spektrum beider Ag(I)-Komplexe werden die dem Imidazol zuzuordnenden Signale sowie das der NCH_2 -Gruppe beobachtet, und zwar jeweils zu tieferem Feld verschoben. Verglichen mit unkoordiniertem 1-Alkylimidazol erfolgt die stärkste Abschirmung für das C2-Signal, wobei $\Delta\delta_{\text{C}}$ ca. 2 ppm beträgt. Die δ_{F} -Werte der Verbindungen **37** - **40** unterscheiden sich nur marginal von dem für $[\text{EMIM}]\text{NTf}_2$ in $[\text{D}_2]\text{CH}_2\text{Cl}_2$ bestimmten, was die Vermutung nahelegt, dass das NTf_2^- -Anion nicht- oder schwach koordinierenden Charakter besitzt.

Im Falle des Cu(I)-Hexylderivates **37** gelang es, das Produkt mittels einer Einkristallstrukturanalyse zu identifizieren, sodass die Kation-Anion-Wechselwirkung eindeutig geklärt werden konnte. Das Resultat dieser röntgenographischen Untersuchung ergab, dass es sich um die ionische Verbindung $[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2]\text{NTf}_2$ (**37**) handelt.

Komplex **37** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 4$. Abbildung 9 zeigt eine der beiden in der Elementarzelle von **37** vorliegenden chemisch äquivalenten, aber kristallographisch

unterschiedlichen $[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2]\text{NTf}_2$ -Einheiten. Es sind nur die für die Diskussion relevanten Atome gekennzeichnet.

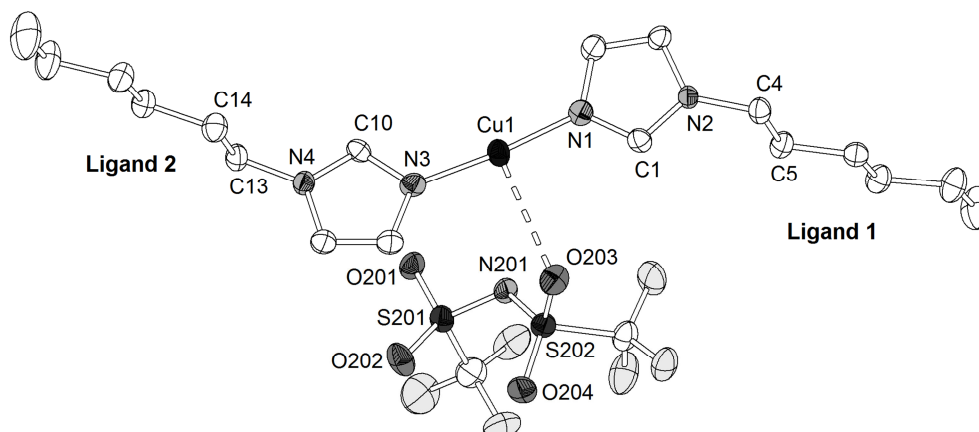


Abbildung 9 Eine der beiden kristallographisch unabhängigen $[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2]\text{NTf}_2$ -Einheiten von **37** (Einheit 1). Ausgewählte Bindungslängen d (in Å) und -winkel \angle (in $^\circ$) des NTf_2 -Anions in Einheit 1 und in Einheit 2: N201-S201 = 1.569(3), N201-S202 = 1.584(3), N301-S301 = 1.565(3), N301-S302 = 1.582(3), S201-O201 = 1.434(3), S201-O202 = 1.425(3), S202-O203 = 1.431(3), S202-O204 = 1.423(3), S301-O301 = 1.439(3), S301-O302 = 1.427(3), S302-O303 = 1.428(3), S302-O304 = 1.429(3); S201-N201-S202 = 124.64(19), S301-N301-S302 = 125.03(18).

In Tabelle 2 sind ausgewählte Bindungslängen und -winkel beider $[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2]\text{NTf}_2$ -Einheiten von **37** sowie die analogen Werte zweier Bis(imidazol)kupfer(I)-Komplekationen aufgeführt. Dabei weisen die für **37** bestimmten Werte im Vergleich zu den Komplexkationen der literaturbekannten Verbindungen lediglich marginale Unterschiede auf.

Tabelle 2 Ausgewählte Bindungslängen d (in Å) und -winkel \angle (in $^\circ$) der beiden kristallographisch unabhängigen $[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2]\text{NTf}_2$ -Einheiten von **37** sowie der Kationen von $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2][\text{CuBr}_2]^{[51]}$ und $[\text{Cu}(\text{Im}^1)_2]\text{BF}_4^{[52]}$

	$[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2]\text{NTf}_2$ (37)		$[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2]^+$	$[\text{Cu}(\text{Im}^1)_2]^+$
	Einheit 1	Einheit 2		
Cu-N	1.865(3)	1.872(3)	1.882(6)	1.854(8)
	1.866(4)	1.878(4)	1.882(6)	1.863(7)
N-Cu-N	174.86(15)	175.05(14)	174.2(3)	173.6(3)
Ebene_{Im1}-Ebene_{Im2}^b	11.7	11.4	24.1	5.5
C2_{Im}-N-C-C, Ligand 1^{a,b}	76.1(4)	77.5(4)	64.1(7)	-
C2_{Im}-N-C-C, Ligand 2^{a,b}	85.1(4)	84.7(4)	49.4(7)	-

^a C2_{Im} bezeichnet das Kohlenstoffatom in 2-Position des Imidazolrings. ^b Werte wurden mittels des Programmes DIAMOND 3.2g bestimmt und auf eine Nachkommastelle gerundet.

Das Cu(I)-Ion in Verbindung **37** ist in nahezu linearer Anordnung von zwei N-Donorliganden umgeben. Der Winkel, um den die Ebenen der Imidazolringe gegeneinander verkippt sind, ist deutlich kleiner als in dem literaturbekannten Komplex $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2][\text{CuBr}_2]^{[51]}$ jedoch größer als derjenige von $[\text{Cu}(\text{Im}^1)_2]\text{BF}_4^{[52]}$. Interessant ist die räumliche Anordnung der Alkylreste bezüglich der Ringebenen. In diesem Zusammenhang sind zunächst zwei Annahmen zu treffen: 1. Die Imidazolringe können als planar betrachtet werden, 2. das Stickstoffatom ist sp²-hybridisiert und somit trigonal-planar umgeben. Für die Alkylketten der vier Imidazoliganden in **37** werden

Diederwinkel $\angle(\text{C2}_{\text{Im}}\text{-N-C-C})$ im Bereich von $76.1(4)^\circ$ bis $85.1(4)^\circ$ bestimmt. Damit befinden sich die Alkylreste deutlich außerhalb der jeweiligen Ringebene, wobei diese Abweichung signifikanter ist als im Falle des Komplexkations $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2]^+$.^[51] Zusätzlich zu den zwei N-Donoren in der Koordinationssphäre eines jeden Cu-Atoms existiert jeweils eine sekundäre Wechselwirkung zu einem Sauerstoffatom eines NTf_2^- -Anions. Dabei betragen die Kupfer-Sauerstoff-Abstände $2.826(3) \text{ \AA}$ für $d(\text{Cu1-O203})$ und $2.823(3) \text{ \AA}$ für $d(\text{Cu2-O301})$, womit sie knapp innerhalb der Summe der relevanten VAN DER WAALS-Radien ($2.9 \text{ \AA}^{[21]}$) liegen. Die Tatsache, dass die Cu-O-Abstände relativ groß sind, zeigt, dass sich die Bindungssituation im Festkörper nicht sehr stark von der in Lösung vorliegenden (siehe oben) unterscheidet.

Während die Kristallpackung von $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2][\text{CuBr}_2]$ durch die VAN DER WAALS-Wechselwirkungen zwischen den antiparallel angeordneten Alkylketten dominiert wird,^[51] erweist sich im Kristall von **37** das in Abbildung 10 dargestellte Strukturmotiv als bestimmend. Nichtsdestotrotz sind auch in der Festkörperstruktur von **37** die Alkylketten benachbarter $\{[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2]\text{NTf}_2\}_2$ -Einheiten antiparallel zueinander angeordnet.

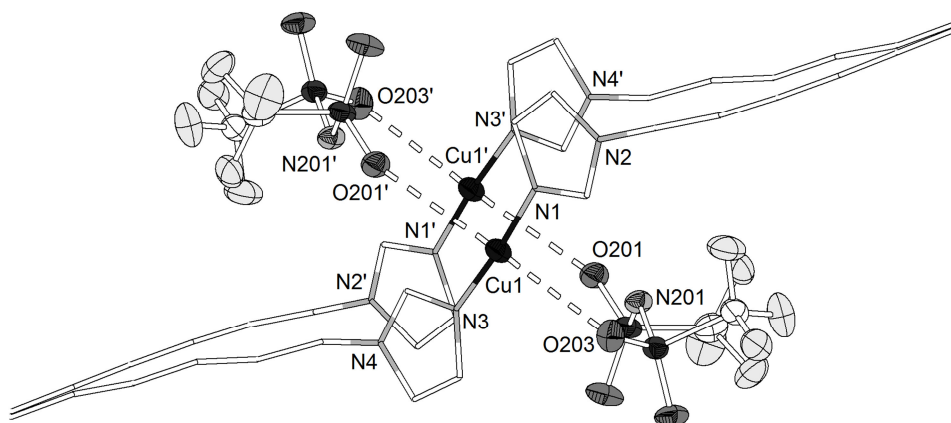


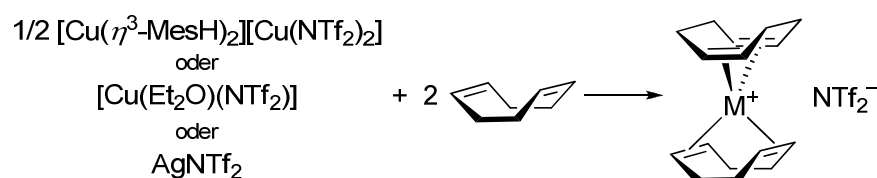
Abbildung 10 Strukturmotiv im Kristall von $[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2]\text{NTf}_2$ (**37**) am Beispiel der Einheit 1, Blick entlang der a -Achse. Mit ' gekennzeichnete Atome sind durch Inversionssymmetrie erzeugt.

Der Einfachheit halber werden im Rahmen der folgenden Beschreibung des Strukturmotives in **37** anstelle der kristallographisch exakten Benennungen Cu1, Cu1', Cu2 und Cu2' die allgemeinen Bezeichnungen Cu und Cu' gewählt. Im Zentrum der Cu-Cu'-Achse befindet sich kristallographisch bedingt ein Inversionszentrum. Die zuvor beschriebene Koordinationsgeometrie an dem Kupferatom wird um das Sauerstoffatom O201' beziehungsweise O303' ergänzt, wobei der Kupfer-Sauerstoff-Abstand mit $d(\text{Cu1-O201}') = 3.011(3) \text{ \AA}$ beziehungsweise $d(\text{Cu2-O303}') = 3.010(3) \text{ \AA}$ jedoch knapp außerhalb der Summe der VAN DER WAALS-Radien liegen. Bedingt durch die Inversionssymmetrie und unter Berücksichtigung der zuletzt genannten, schwachen Wechselwirkungen ergeben sich zwölfgliedrige Ringe als Strukturmotiv in der Festkörperstruktur von **37**. Infolge dieser zusätzlichen attraktiven Cu...O-Interaktion ist das jeweilige Bis(triflyl)imid gezwungen, die cisoiden Konformation einzunehmen, d. h. die CF_3 -Gruppen befinden sich relativ zu der SNS-Ebene auf derselben Seite. Ein Indiz dafür, ob das NTf_2^- -Anion im Festkörper in der cisoiden oder transoiden Konformation vorliegt, liefert der C-C-Abstand. Die statistische Auswertung einer auf diesem Kriterium basierenden Suche in der *Cambridge Structural Database* ergab, dass

für diesen Wert zwei GAUßverteilungen existieren, deren Maxima bei ca. 4 Å (cisoid) und ca. 5 Å (transoid) liegen. Allerdings konnte kein eindeutiger Trend bezüglich der Bevorzugung einer der beiden Konformationen, z. B. in Abhängigkeit vom Koordinationsmodus, ermittelt werden, da auch für nicht koordinierte NTf_2^- -Anionen beide relative Anordnungen der CF_3 -Gruppen beobachtet werden, was vermutlich auf nur geringe Energieunterschiede und Packungseffekte zurückzuführen ist.

2.2.3 Reaktivität gegenüber 1,5-Cyclooctadien

Die Umsetzung von **30**, **31** und **32** mit 2.5 Äquivalenten 1,5-Cyclooctadien (COD) lieferte erwartungsgemäß die analytisch reinen Verbindungen $[\text{M}(\text{COD})_2]\text{NTf}_2$ ($\text{M} = \text{Cu}$ **41**, Ag **42**). Im Falle der Kupfer(I)-Präkursoren wurde als Lösungsmittel Dichlormethan gewählt, im Falle des Silber(I)-Vorläufers wurde Diethylether als Solvens eingesetzt.



Schema 9 Synthese von $[\text{M}(\text{COD})_2]\text{NTf}_2$ ($\text{M} = \text{Cu}$ **41**, Ag **42**), ausgehend von **30**, **31** beziehungsweise **32**.

Verglichen mit dem ^1H -NMR-Spektrum von freiem COD zeigen sowohl das ^1H -NMR-Spektrum von **41** als auch dasjenige von **42** infolge der Komplexbildung geringfügige Tieffeldverschiebungen für die Resonanzen der CH-Gruppen, während die Signale der CH_2 -Gruppen nahezu unbeeinflusst bleiben. Für die olefinischen Protonen des Kupfer(I)-Komplexes **41** beträgt der $\Delta\delta_{\text{H}}$ -Wert ca. 0.3 ppm, für die CH-Protonen des Silber(I)-Komplexes **42** wird ein etwas größerer $\Delta\delta_{\text{H}}$ -Wert von ca. 0.5 ppm bestimmt. Die ^{13}C -NMR-Spektren von **41** und **42** sind bis auf folgende Ausnahme identisch: Im Vergleich zu freiem COD ist das Signal der CH-Gruppen im Falle von **41** um nahezu 6 ppm hochfeldverschoben, während der entsprechende $\Delta\delta_{\text{C}}$ -Wert für **42** nur ca. 2 ppm beträgt. Die ^{13}C -NMR-Resonanzen der Methylengruppen sind nur geringfügig zu höherem Feld verschoben. Verglichen mit den jeweiligen Edukten ist das Signal der CF_3 -Gruppen für **41** und **42** jeweils um ca. 3 ppm hochfeldverschoben. Zusätzlich sind die ^{19}F -NMR-Resonanzen von **41** und **42** sehr ähnlich zu derjenigen, die für $[\text{EMIM}]\text{NTf}_2$ in $[\text{D}_2]\text{CH}_2\text{Cl}_2$ beobachtet wird, was auf den nicht-koordinierenden Charakter des Bis(triflyl)imides in **41** und **42** hindeutet. Zusammenfassend ist zu sagen, dass in Lösung vermutlich dasselbe Komplekkation wie im Festkörper vorliegt, was mit den für $[\text{Cu}(\text{COD})_2]\text{ClO}_4$ und $[\text{Ag}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ in $[\text{D}_6]\text{Aceton}$ ^[53] und für $[\text{Ag}(\text{COD})_2]\text{ClO}_4$ in $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$ berichteten Beobachtungen übereinstimmt.^[54]

Das IR-Spektrum von COD weist zwei Frequenzbereiche auf, die infolge der Koordination an ein Metallion stark beeinflusst werden, nämlich die $\text{C}=\text{C}$ -Streckschwingung des unkoordinierten COD zwischen 1655 cm^{-1} und 1660 cm^{-1} ^[55,56] sowie zwei $\text{C}=\text{C}$ -H-Deformationsschwingungen bei 722 cm^{-1} und 710 cm^{-1} .^[55] Die entsprechenden Daten von **41** und ähnlichen, literaturbekannteren^[55,56]

Komplexe sind in Tabelle 3 angegeben. Die Autoren aller in Tabelle 3 zitierten Studien berichten für die Kupfer(I)-COD-Komplexe eine C=C-Schwingung zwischen ungefähr 1590 cm^{-1} und 1600 cm^{-1} .

Tabelle 3 IR-Frequenzen (in cm^{-1}) von $[\text{Cu}(\text{COD})_2](\text{WCA})$ (WCA = schwach koordinierendes Anion, engl. *weakly coordinating anion*).

	freies COD	BF_4^-	ClO_4^-	NTf_2^- (41) ^a
$\nu(\text{C}=\text{C})$	1656 ^a 1655 ^[55] 1660 ^[56]	1588 ^[55]	1590 ^[55] 1638, 1595 ^[56]	1591
$\delta(\text{C}=\text{C}-\text{H})$	720, 706 ^a 722, 710 ^[55]	770, 740 ^[55]	770, 740 ^[55]	791, 735 ^b

^a Eigene Messungen. ^b Vorläufige Zuordnung der Banden auf Grund eines stark überlagerten Spektralbereiches.

Auf Grund der Absorption des NTf_2^- -Anions zeigt das IR-Spektrum von **41** in dem Bereich, der die Deformationsmoden des COD aufweist, eine gewisse Komplexität (vgl. Tabelle 3). Nichtsdestotrotz gibt das IR-Spektrum von **41** einen Hinweis darauf, dass COD an das Cu(I)-Ion koordiniert ist, da die zu $\nu(\text{C}=\text{C})$ gehörende Absorptionsbande erwartungsgemäß zu kleineren Wellenzahlen verschoben ist. Im Falle von **42** ist lediglich die C=C-Streckfrequenz bei 1602 cm^{-1} zu nennen, da die Deformationsmoden nicht verlässlich identifiziert werden können. Als Vergleichskomponente kann beispielsweise $[\text{Ag}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$ ^[57] mit einer $\nu(\text{C}=\text{C}) = 1603\text{ cm}^{-1}$ herangezogen werden. Insgesamt ist festzuhalten, dass die C=C-Streckschwingung von **41** und **42** im Vergleich zu freiem COD nur um 65 cm^{-1} beziehungsweise 54 cm^{-1} zu niedrigeren Frequenzen verschoben ist. Im Falle von $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ ($\nu(\text{C}=\text{C}) = 1328\text{ cm}^{-1}$ ^[58]) beträgt $\Delta\nu(\text{C}=\text{C})$ dagegen 328 cm^{-1} .

Weiterhin ist erwähnenswert, dass die Natur der Bindung in $[\text{M}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]^+$ ($\text{M} = \text{Cu}, \text{Ag}, \text{Au}$) mittels DFT-Rechnungen (DFT = Dichtefunktionaltheorie) von TAI *et al.* untersucht wurde.^[59] Die quantenchemischen Berechnungen der Autoren ergeben im Gegensatz zu einer zentralen Hypothese in einem Lehrbuch von GERLOCH und CONSTABLE,^[60] dass die Überlappungsintegrale zwischen dem d_{xz} -Orbital des Metalls und den passenden Ligandorbitalen b_{2g} für Cu^+ (3d) und Ag^+ (4d) im Wesentlichen gleich groß sind. Infolge der höheren Energien der 3d-Orbitale in Cu^+ - verglichen mit denen der 4d-Orbitale in Ag^+ - wird jedoch die Elektronendonierung aus den 3d-Orbitalen des Cu(I) zu den Liganden begünstigt, sodass Kupfer(I) ein stärkerer π -Donor als Silber(I) ist.

Im Vergleich zu nullwertigen d^{10} -Metallen wie Nickel(0) zeigt sowohl Cu(I) als auch Ag(I) eine weitaus schwächere π -Donorfähigkeit bezüglich π -Akzeptorliganden wie Olefinen.^[61] Dieser Unterschied lässt sich mit den verschiedenen Promotionsenergien korrelieren,^[62] was durch die oben genannten Werte für $\nu(\text{C}=\text{C})$ bestätigt wird.

Einkristallstrukturen von $[\text{Cu}(\text{COD})_2]\text{NTf}_2$ (**41**) und $[\text{Ag}(\text{COD})_2]\text{NTf}_2$ (**42**)

Komplex **41** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$, Verbindung **42** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit $Z = 4$. Folglich sind **41** und **42** nicht isotyp. In den Festkörperstrukturen von **41** und **42** weisen die COD-Reste die „*twisted boat*“-Konformation auf und nicht die in Gegenwart hochsymmetrischer Anionen, wie z. B. des kubischen ClO_4^- ,^[54,63] beobachtete „*boat*“-Konformation.

Im Gegensatz zu allen anderen in diesem Kapitel präsentierten Festkörperstrukturen sind diejenigen von **41** und **42** die einzigen, die NTf_2^- als nicht-kordinierendes Anion enthalten, und zwar in der transoiden Konformation (vgl. Abschnitt 2.2.2). Abbildung 11 zeigt die Kristallstruktur von **41**.

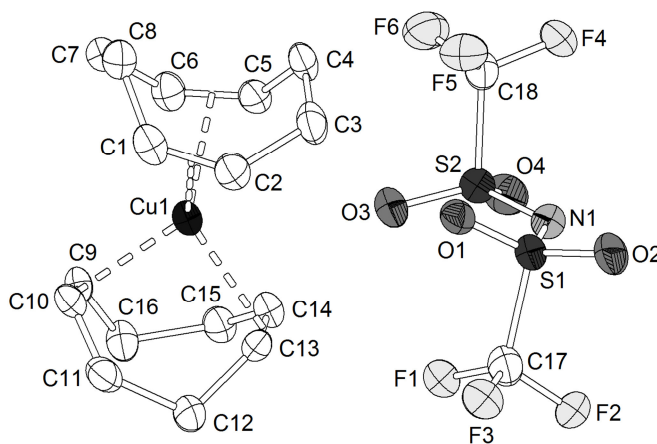


Abbildung 11 Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{COD})_2]\text{NTf}_2$ (**41**). Ausgewählte Bindungslängen d (in Å) und -winkel \angle (in °) des NTf_2^- -Anions: $\text{N1-S1} = 1.564(5)$, $\text{N1-S2} = 1.594(5)$, $\text{S1-O1} = 1.432(4)$, $\text{S1-O2} = 1.439(4)$, $\text{S2-O3} = 1.431(4)$, $\text{S2-O4} = 1.407(5)$; $\text{S1-N1-S2} = 124.7(3)$.

In Tabelle 4 sind ausgewählte Bindungslängen für $[\text{Cu}(\text{COD})_2]\text{NTf}_2$ (**41**) und die Vergleichsverbindung $[\text{Cu}(\text{COD})_2]\text{ClO}_4$ ^[63] zusammengestellt.

Tabelle 4 Ausgewählte Bindungslängen (in Å) von $[\text{Cu}(\text{COD})_2]\text{NTf}_2$ (**41**) und $[\text{Cu}(\text{COD})_2]\text{ClO}_4$ ^[63]

	$[\text{Cu}(\text{COD})_2]\text{NTf}_2$ (41)		$[\text{Cu}(\text{COD})_2]\text{ClO}_4$
Cu1-C1	2.319(7)	Cu-C	2.273(3)
Cu1-C2	2.269(6)		2.273(3)
Cu1-C5	2.305(5)		2.253(3)
Cu1-C6	2.230(5)		2.253(3)
Cu1-C9	2.329(5)		2.271(3)
Cu1-C10	2.250(5)		2.271(3)
Cu1-C13	2.284(5)		2.264(2)
Cu1-C14	2.227(6)		2.264(2)
C1-C2	1.358(8)	C=C	1.331(4)
C5-C6	1.373(7)		1.340(4)
C9-C10	1.346(8)		1.345(4)
C13-C14	1.337(8)		1.345(4)

In Komplex **41** weist das Kupfer(I)-Ion die für Cu(I) am häufigsten gefundene Koordination auf, nämlich die tetraedrische; jedes der beiden COD-Moleküle nimmt den typischen $\eta^2:\eta^2$ -Koordinationsmodus ein. Der Diederwinkel zwischen den Ebenen $(C1-C2)_{\text{Zentroid}}\text{-Cu1-(C5-C6)}_{\text{Zentroid}}$ und $(C9-C10)_{\text{Zentroid}}\text{-Cu1-(C13-C14)}_{\text{Zentroid}}$ beträgt 88.0° und impliziert somit eine geringfügig verzerrte tetraedrische Koordination. Die Abstände zwischen Cu1 und den olefinischen Kohlenstoffatomen liegen im Bereich von $2.227(6)$ Å bis $2.329(5)$ Å und sind damit vergleichbar mit denjenigen von $[\text{Cu}(\text{COD})_2]\text{ClO}_4$, die Werte zwischen $2.253(3)$ Å und $2.273(3)$ Å aufweisen.^[63] Es sei erwähnt, dass es sowohl MUNAKATA *et al.*^[53] als auch KOK *et al.*^[63] gelang, die Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{COD})_2]\text{ClO}_4$ aufzuklären. Die Doppelbindungen in der Kristallstruktur von **41** ($d(\text{C}=\text{C}) = 1.337(8)$ Å - $1.373(7)$ Å) sind zum Teil kürzer als jene der neutralen d^{10} -Komplexe $[\text{Ni}(\text{COD})_2]$ ^[64] ($1.384(11)$ Å - $1.392(13)$ Å; gemessen bei ca. 295 K) und $[\text{Pt}(\text{COD})_2]$ ^[65] ($1.329(8)$ Å - $1.470(9)$ Å; gemessen bei 200 K). Dies steht im Einklang mit den unterschiedlichen π -Rückbindungseigenschaften von Kupfer(I) und den nullwertigen Gruppe-10-Metallen Nickel(0) und Platin(0), quantifiziert durch deren Promotionsenergien (vgl. obige IR-Diskussion).^[62]

Die Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\text{COD})_2]\text{NTf}_2$ (**42**) ist in Abbildung 12 dargestellt.

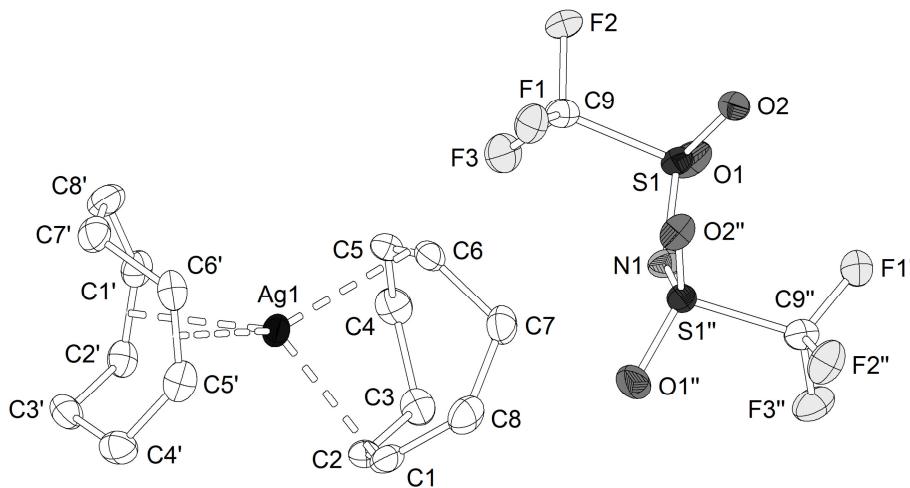


Abbildung 12 Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\text{COD})_2]\text{NTf}_2$ (**42**). Mit ' oder '' markierte Atome sind symmetrieezeugt. Ausgewählte Bindungslängen d (in Å) und -winkel \angle (in $^\circ$) des NTf_2 -Anions: $\text{N1-S1} = 1.5838(12)$, $\text{S1-O1} = 1.4281(14)$, $\text{S1-O2} = 1.4256(15)$; $\text{S1-N1-S1}'' = 123.67(15)$.

In Tabelle 5 sind ausgewählte Bindungslängen für $[\text{Ag}(\text{COD})_2]\text{NTf}_2$ (**42**) und die literaturbekanntesten Verbindungen $[\text{Ag}(\text{COD})_2]\text{BF}_4$,^[57] $[\text{Ag}(\text{COD})_2]\text{ClO}_4$ ^[54] und $[\text{Ag}(\text{COD})_2]\text{PF}_6$ ^[66] aufgelistet.

Tabelle 5 Ausgewählte Bindungslängen (in Å) von [Ag(COD)₂]NTf₂ (**42**) und den Vergleichsverbindungen [Ag(COD)₂]BF₄,^[57] [Ag(COD)₂]ClO₄^[54] und [Ag(COD)₂]PF₆.^[66]

	[Ag(COD) ₂]NTf ₂ (42)		[Ag(COD) ₂]BF ₄	[Ag(COD) ₂]ClO ₄	[Ag(COD) ₂]PF ₆
Ag1-C1	2.4918(18)	Ag-C	2.4933	2.545(4)	2.512(3)
Ag1-C1'	2.4918(18)		2.4933	2.545(4)	2.512(3)
Ag1-C2	2.5405(19)		2.5010	2.457(4)	2.517(3)
Ag1-C2'	2.5405(19)		2.5010	2.457(4)	2.517(3)
Ag1-C5	2.4307(18)		2.4611	2.505(4)	2.500(3)
Ag1-C5'	2.4307(18)		2.4611	2.505(4)	2.500(3)
Ag1-C6	2.5194(18)		2.5241	2.503(5)	2.533(4)
Ag1-C6'	2.5194(18)		2.5241	2.503(5)	2.533(4)
C1-C2	1.345(3)	C=C	1.3431	1.312(7)	1.319(6)
C1'-C2'	1.345(3)		1.3431	1.312(7)	1.319(6)
C5-C6	1.341(3)		1.3451	1.300(7)	1.322(6)
C5'-C6'	1.341(3)		1.4062	1.317(7)	1.314(6)

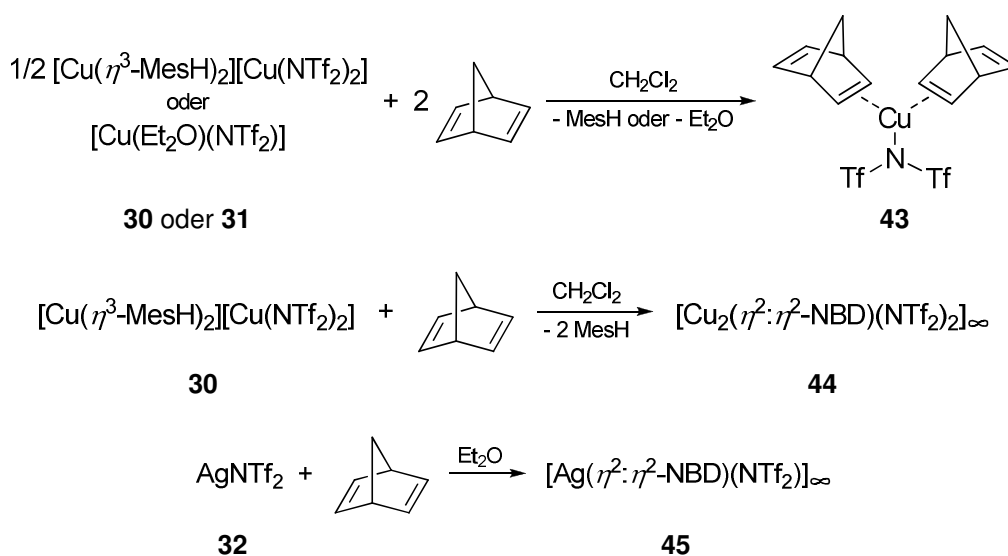
In Verbindung **42** nimmt Silber(I) ebenfalls die tetraedrische Koordination ein. Im Gegensatz zu **41** wird jedoch eine stärkere Verzerrung der Tetraedergeometrie beobachtet, da der relevante Diederwinkel 83.9° beträgt und damit eine größere Abweichung von der im Idealfall vorliegenden Orthogonalität zeigt. Insgesamt liegt hier ein in Richtung der *a*-Achse gedehntes Tetraeder vor (Abbildung 12). Wie zu erwarten sind die vier unterschiedlichen Abstände zwischen Ag1 und den olefinischen Kohlenstoffatomen mit 2.4307(18) Å - 2.5405(19) Å signifikant länger als die entsprechenden Abstände der analogen Cu(I)-Verbindung **41**. Der arithmetische Mittelwert von $d(\text{Ag}-\text{C}_{\text{olefin}})$ (2.496(2) Å) ist vergleichbar mit denjenigen von [Ag(COD)₂](WCA) (WCA = BF₄⁻,^[57] ClO₄⁻,^[54] PF₆⁻^[66]). Die C=C-Abstände in der Festkörperstruktur von **42** sind mit 1.341(3) Å und 1.345(3) Å zum Teil kürzer als die für [Ni(COD)₂]^[64] und [Pt(COD)₂]^[65] bestimmten, wobei die Unterschiede marginal größer sind als im Falle von **41** (siehe oben). Dies stimmt mit der Tatsache überein, dass Ag(I) eine geringfügig höhere Promotionsenergie aufweist als Cu(I).^[62] In der Kristallstruktur von **42** ist der nicht-koordinierende Charakter des NTf₂⁻-Anions noch deutlicher zu erkennen als in der Festkörperstruktur von **41**, was an Hand des Vergleiches der kleinsten $d(\text{M}\dots\text{O})$ - und $d(\text{M}\dots\text{N})$ -Werte mit der Summe der jeweils relevanten VAN DER WAALS-Radien gezeigt werden kann (Tabelle 6).

Tabelle 6 Vergleich der kleinsten $d(\text{M}\dots\text{O})$ - und $d(\text{M}\dots\text{N})$ -Werte (in Å) von **41** und **42** mit der Summe der jeweils relevanten VAN DER WAALS-Radien.^[37]

	[Cu(COD) ₂]NTf ₂ (41)		[Ag(COD) ₂]NTf ₂ (42)	
	gemessen	Σ(vdW-Radien)	gemessen	Σ(vdW-Radien)
$d(\text{M}\dots\text{O})$	4.277(3)	2.9	6.206(2)	3.2
$d(\text{M}\dots\text{N})$	6.253(4)	3.0	7.565(0)	3.3

2.2.4 Reaktivität gegenüber 2,5-Norbornadien

Die Umsetzung von **30**, **31** und **32** mit 2,5-Norbornadien (NBD) hatte den molekularen Kupfer(I)-Komplex $[\text{Cu}(\eta^2\text{-NBD})_2(\text{NTf}_2)]$ (**43**) sowie die polymeren Verbindungen $[\text{Cu}_2(\eta^2:\eta^2\text{-NBD})(\text{NTf}_2)_2]_\infty$ (**44**) und $[\text{Ag}(\eta^2:\eta^2\text{-NBD})(\text{NTf}_2)]_\infty$ (**45**) zum Ergebnis:



Schema 10 Darstellung von $[\text{Cu}(\eta^2\text{-NBD})_2(\text{NTf}_2)]$ (**43**), $[\text{Cu}_2(\eta^2:\eta^2\text{-NBD})(\text{NTf}_2)_2]_\infty$ (**44**) und $[\text{Ag}(\eta^2:\eta^2\text{-NBD})(\text{NTf}_2)]_\infty$ (**45**).

Die zur Synthese der Verbindungen **43** - **45** eingesetzten molaren Olefin : Metall-Verhältnisse sind in Tabelle 7 aufgeführt.

Tabelle 7 Zur Darstellung von **43** - **45** eingesetzte molare Olefin : Metall-Verhältnisse, wobei als Edukte $[\text{Cu}(\eta^3\text{-MesH})_2][\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ (**30**), $[\text{Cu}(\text{Et}_2\text{O})(\text{NTf}_2)]$ (**31**) und AgNTf_2 (**32**) dienen.

	30	31	32
	Olefin : Metall	Olefin : Metall	Olefin : Metall
$[\text{Cu}(\eta^2\text{-NBD})_2(\text{NTf}_2)]$ (43)	2.5 ^a	2.6 ^a	-
$[\text{Cu}_2(\eta^2:\eta^2\text{-NBD})(\text{NTf}_2)_2]_\infty$ (44)	0.5 ^a /2.5 ^b	^d	-
$[\text{Ag}(\eta^2:\eta^2\text{-NBD})(\text{NTf}_2)]_\infty$ (45)	-	-	2.5 ^c

^a Konzentration bezüglich Kupfer: ca. 0.5 mol/L. ^b Konzentration bezüglich Kupfer: ca. 0.2 mol/L.

^c Konzentration bezüglich Silber: ca. 0.5 mol/L. ^d Wurde nicht durchgeführt.

Das Protonen- und Kohlenstoff-NMR-Spektrum von **43** suggerieren C_{2v} -Symmetrie für das NBD-Molekül, obwohl im Festkörper lediglich eine der Doppelbindungen des Diolefins an das Metall koordiniert ist (siehe unten). Im ^1H -NMR-Spektrum ist nur das den Brückenkopfatomen zuzuordnende Signal durch die Koordination an das Cu(I)-Ion beeinflusst, und zwar durch eine geringfügige Tieffeldverschiebung. Das Kohlenstoff-NMR-Spektrum von **43** zeigt die deutlichste Beeinflussung für die olefinischen Kohlenstoffatome, nämlich eine Verschiebung zu höherem Feld um etwa 6 ppm. Die CH_2 -Gruppe ist ebenso hochfeldverschoben, und zwar um ca. 3 ppm. Der

δ_f -Wert von **43** ist vergleichbar mit denjenigen, die für die Ausgangsmaterialien **30** und **31** beobachtet werden.

Hinsichtlich des IR-Spektrums von freiem NBD werden in der Literatur vier relevante Frequenzen genannt:^[55] Die C=C-Streckschwingungen erscheinen bei 1645 cm⁻¹ und 1545 cm⁻¹, die beiden C=C-H-Deformationsmoden werden bei 730 cm⁻¹ und 660 cm⁻¹ beobachtet. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die entsprechenden Schwingungen des freien Diens bei 1641 cm⁻¹, 1543 cm⁻¹, 724 cm⁻¹ und 655 cm⁻¹ ermittelt. Das IR-Spektrum von **43** weist die C=C-Schwingungen bei 1561 cm⁻¹ und 1457 cm⁻¹ mit schwacher beziehungsweise mittlerer Intensität auf. Außerdem erscheint eine Absorptionsbande für $\delta(C=C-H)$ bei 689 cm⁻¹. Diese Beobachtungen für **43** stimmen mit jenen überein, die für Kupfer(I)-NBD-Komplexe mit η^2 -koordinierten NBD-Liganden berichtet werden.^[55,67,68] Des Weiteren weist das IR-Spektrum von **43** eine starke Absorptionsbande bei 793 cm⁻¹ auf. Dies steht in Einklang mit der Anmerkung von COOK *et al.*, dass für koordiniertes NBD stets eine starke Bande bei 790 cm⁻¹ erscheint, welche die Schaukelbewegung (engl. *rocking mode*) der Methylengruppe kennzeichnet.^[55]

Auf Grund ihrer äußerst geringen Löslichkeit in nicht-koordinierenden Lösungsmitteln wie Dichlormethan konnte von der Cu(I)-Verbindung **44** kein Kohlenstoff-NMR-Spektrum erhalten werden. Im Protonen-NMR-Spektrum wird für das Signal der Brückenkopfprotonen eine ähnliche Tieffeldverschiebung wie für **43** beobachtet. Die Resonanz der olefinischen Protonen ist um ca. 0.5 ppm zu höherem Feld verschoben. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum von **44** zeigt eine geringfügige Tieffeldverschiebung im Vergleich zu **30**. Im Gegensatz zu Komplex **43** weist das Infrarotspektrum von **44** bei 1456 cm⁻¹ eine sehr schwache Absorptionsbande für die C=C-Streckschwingung auf, während die zu den C=C-H-Deformationsmoden gehörenden Banden nicht beobachtet werden. Diese Ergebnisse sind charakteristisch für einen $\eta^2:\eta^2$ -gebundenen NBD-Liganden.^[55] Die der Schaukelbewegung der Methylengruppe zuzuordnende Absorptionsbande erscheint nicht.

Die in [D₂]CH₂Cl₂ aufgenommenen Protonen-, Kohlenstoff- und Fluor-NMR-Spektren der polymeren Silber(I)-Verbindung **45** mit $\eta^2:\eta^2$ -gebundenen NBD-Molekülen unterscheiden sich wesentlich von denen des monomeren Kupfer(I)-Komplexes **43**, in dem NBD als η^2 -koordinierter Ligand vorliegt. Allgemein ist zu sagen, dass sowohl im ¹H- als auch im ¹³C-NMR-Spektrum von **45** alle NBD-Resonanzen - bis auf das Signal der CH₂-Protonen - als Folge der Komplexbildung zu tieferem Feld verschoben sind. Dagegen stimmt δ_f - innerhalb der Fehlergrenzen - mit der entsprechenden chemischen Verschiebung des Eduktes **32** überein. Die Protonensignale sind stärker beeinflusst als im Falle von **43**, wobei die olefinischen Protonen mit $\Delta\delta_H \approx 0.5$ ppm die ausgeprägteste Entschirmung erfahren. Dagegen weist das Protonen-NMR-Spektrum von [Ag($\eta^2:\eta^2$ -NBD)(NO₃)]_∞ in [D₃]CH₃CN im Wesentlichen dieselben chemischen Verschiebungen wie unkoordiniertes NBD auf, was darauf hindeutet, dass der Ag(I)-Komplex in Lösung dissoziiert.^[54] Diese Beobachtung ist vermutlich auf die Donoreigenschaften des Acetonitrils zurückzuführen. Im ¹³C-NMR-Spektrum von **45** ist das Signal der CH₂-Gruppe mit $\Delta\delta_C \approx 2$ ppm das am stärksten beeinflusste. Die Verschiebungen der olefinischen Kohlenstoffatome zeigen im Gegensatz zu den Beobachtungen für **43** die geringsten Veränderungen.

Im IR-Spektrum von **45** tritt die C=C-Streckschwingung bei 1485 cm^{-1} auf, was im Einklang mit den entsprechenden Spektren von $[\text{Ag}_2(\eta^2:\eta^2\text{-NBD})(\text{NO}_3)_2]_\infty$ ^[69] und $[\text{Ag}(\eta^2:\eta^2\text{-NBD})(\text{ClO}_4)]_\infty$ ^[70] ist, in denen eine Bande mittlerer Intensität bei 1470 cm^{-1} beziehungsweise 1485 cm^{-1} auftritt. Unter Einbeziehung der Streckschwingungsfrequenz von $[\text{Cu}_2(\eta^2:\eta^2\text{-NBD})(\text{NTf}_2)_2]_\infty$ (**44**) ($\nu(\text{C}=\text{C}) = 1456\text{ cm}^{-1}$) treten die unterschiedlichen π -Rückbindungseigenschaften von Cu(I) und Ag(I) erneut zum Vorschein. COOK *et al.* vermuten, dass die IR-Absorptionsfrequenzen des NBD-Liganden infolge einer $\eta^2:\eta^2$ -Koordination an ein Metallion starken Veränderungen unterliegen.^[55] Es wird sogar das Entfallen der signifikanten Absorptionsbanden angenommen, was für die IR-Spektren von **44** und **45** teilweise zutreffend zu sein scheint, da die Deformationsmoden fehlen.

Einkristallstrukturen von $[\text{Cu}(\eta^2\text{-NBD})_2(\text{NTf}_2)]$ (**43**) und $[\text{Cu}_2(\eta^2:\eta^2\text{-NBD})(\text{NTf}_2)_2]_\infty$ (**44**)

Die Molekülstruktur des Komplexes $[\text{Cu}(\eta^2\text{-NBD})_2(\text{NTf}_2)]$ (**43**), der in der monoklinen Raumgruppe $C2/c$ mit $Z = 4$ kristallisiert, ist in Abbildung 13 gezeigt.

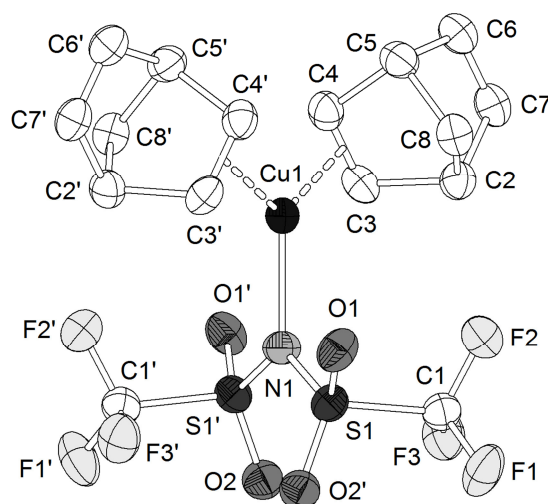


Abbildung 13 Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\eta^2\text{-NBD})_2(\text{NTf}_2)]$ (**43**). Mit ' markierte Atome sind symmetriegeneriert. Ausgewählte Bindungslängen d (in Å) und -winkel \angle (in $^\circ$): $\text{Cu1-N1} = 2.055(3)$, $\text{Cu1-C3} = 2.176(2)$, $\text{Cu1-C4} = 2.166(2)$, $\text{N1-S1} = 1.6194(14)$, $\text{S1-O1} = 1.4285(17)$, $\text{S1-O2} = 1.4216(18)$, $\text{C3-C4} = 1.354(3)$, $\text{C6-C7} = 1.322(3)$; $\text{S1-N1-S1}' = 121.16(17)$.

Verbindung **43** ist das erste Beispiel eines strukturell charakterisierten Kupfer(I)-NBD-Komplexes, der das Münzmetall und das bicyclische Olefin im Verhältnis 1 : 2 enthält. In der Festkörperstruktur von **43** besitzt das Kupferatom zwei η^2 -koordinierte NBD-Moleküle und eine κN -gebundene NTf_2^- -Einheit in seiner Koordinationssphäre. Die Cu1-N1 -Bindungslänge ($2.055(3)\text{ \AA}$) ist vergleichbar mit dem entsprechenden Wert von $[\text{Cu}(\text{CO})_2(\text{NTf}_2)]$ ^[13b] ($d(\text{Cu-N}) = 2.030(4)\text{ \AA}$). Mit Bindungswinkeln von 122.9° ($(\text{C3-C4})_{\text{Zentroid}}\text{-Cu1-(C3'-C4')}_{\text{Zentroid}}$) und 118.6° ($(\text{C3-C4})_{\text{Zentroid}}\text{-Cu1-N1}$) ist die Geometrie um Cu1 als trigonal-planar zu bezeichnen. Im Falle von $[\text{Cu}_2(\eta^2:\eta^2\text{-NBD})(\text{NTf}_2)_2]_\infty$ (**44**) (Abbildung 14) kann die Koordinationsumgebung der beiden kristallographisch verschiedenen Cu(I)-Ionen als verzerrt trigonal-planar beschrieben werden. Einen

Ausschnitt aus der Kristallstruktur der polymeren Kupfer(I)-Verbindung **44**, welche in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/a$ mit $Z = 4$ kristallisiert, zeigt Abbildung 14.

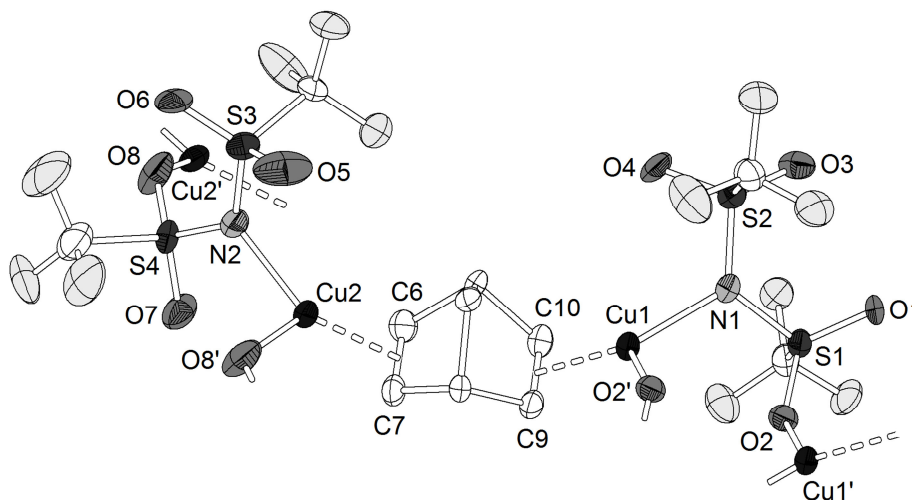


Abbildung 14 Ausschnitt aus der Schichtstruktur von **44**. Die zweite Position der fehlgeordneten SO_2CF_3 -Gruppe um S3 ist der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Ausgewählte Bindungslängen d (in Å) und -winkel \angle (in $^\circ$): N1-Cu1 = 2.012(6), Cu1-O2' = 2.086(5), Cu1-C9 = 2.030(7), Cu1-C10 = 2.076(7), Cu2-N2 = 2.015(7), Cu2-O8' = 2.053(6), Cu(2)-C(6) = 2.069(8), Cu2-C7 = 2.034(7), C9-C10 = 1.365(10), C6-C7 = 1.383(11), N1-S1 = 1.605(6), N1-S2 = 1.615(6), N2-S3 = 1.659(7), N2-S4 = 1.580(7), S1-O1 = 1.421(5), S1-O2 = 1.442(5), S2-O3 = 1.411(5), S2-O4 = 1.414(6), S3-O5 = 1.425(17), S3-O6 = 1.424(9), S4-O7 = 1.411(6), S4-O8 = 1.438(6); S1-N1-S2 = 123.6(4), S3-N2-S4 = 125.0(4).

Die Festkörperstruktur von Verbindung **44** enthält zwei unabhängige Kupfer(I)-bis(trifluormethansulfonyl)imideinheiten. Zum einen existieren zentrosymmetrische, achtgliedrige, aus jeweils zwei CuNTf_2 -Einheiten zusammengesetzte Ringe, in denen die Bis(triflyl)imide den $1\kappa\text{N}:2\kappa\text{O}$ -Koordinationsmodus einnehmen (Abbildung 15). Dieses Strukturmotiv wurde auch für das dem NTf_2^- -Anion verwandte $\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Nf}^-$ -Anion gefunden (Abschnitt 2.1.2). In Verbindung **44** beträgt die Cu1-N1-Bindungslänge 2.012(6) Å, der Cu1-O2'-Abstand 2.086(5) Å. Eine Suche in der *Chemical Structural Database* hinsichtlich der üblichen Wertebereiche für $d(\text{Cu-N})$ und $d(\text{Cu-O})$ im Strukturmotiv CuL_3 ($\text{L}^1 = \text{N}$, $\text{L}^2 = \text{O}$, $\text{L}^3 = \text{Nichtmetall}$) ergab jeweils eine breite Verteilung. Dabei wurde das Maximum für $d(\text{Cu-N})$ bei ca. 1.9 Å ermittelt, während der größte Wert für $d(\text{Cu-O})$ ca. 2.3 Å betrug. Interessanterweise bildet das Triflat, welches üblicherweise ebenso wie das Bis(triflyl)imid als nicht oder schwach koordinierendes Anion bezeichnet wird, in der Festkörperstruktur von $[\text{Cu}_2(\text{PPh}_3)_2\{\eta^2:\eta^2\text{-Isopren}\}(\text{OTf})_2]_\infty$ ein analoges Strukturmotiv, d. h. achtgliedrige $[\text{CuSO}_2]_2$ -Ringe.^[71] Zum anderen trägt das Kupferatom Cu2 in **44** zwei kristallographisch identische NTf_2^- -Liganden in seiner Koordinationssphäre, von denen der eine $\kappa^2\text{N,O}$ -koordiniert und der zweite κO -gebunden ist. Ein zweites Strukturmotiv in der Kristallstruktur von **44** bilden entlang der a -Achse verlaufende CuNTf_2 -Stränge. Der Cu2-N2-Abstand ist mit 2.015(7) Å nahezu identisch mit dem für Cu1-N1 bestimmten Wert. Eine der beiden Cu2-O-Bindungslängen, nämlich $d(\text{Cu2-O8}')$, liegt mit 2.053(6) Å in demselben Bereich wie $d(\text{Cu1-O2}')$. Zwischen dem Kupferatom Cu2 und dem Sauerstoffatom O7 ($d(\text{Cu2-O7}) = 2.871(6)$ Å) existiert eine schwache sekundäre Wechselwirkung ($\Sigma(\text{vdW-Radien}) = 2.9$ Å^[37]). Die der Festkörperstruktur von **44**

zugrundeliegenden Struktur motive, die $[\text{Cu}_2\{(\text{NTf}_2)_2-1\kappa^1\text{N}:2\kappa^1\text{O};1\kappa^1\text{O}:2\kappa^1\text{N}\}]$ -Ringe und die $(\text{NTf}_2-1\kappa^2\text{N},\text{O}:2\kappa^1\text{O})$ -Kupfer(I)-Stränge entlang der a -Achse, sind durch $\eta^2:\eta^2$ -koordinierende NBD-Liganden miteinander verknüpft, wodurch sich eine stark gewellte Schichtstruktur ergibt (Abbildung 15).

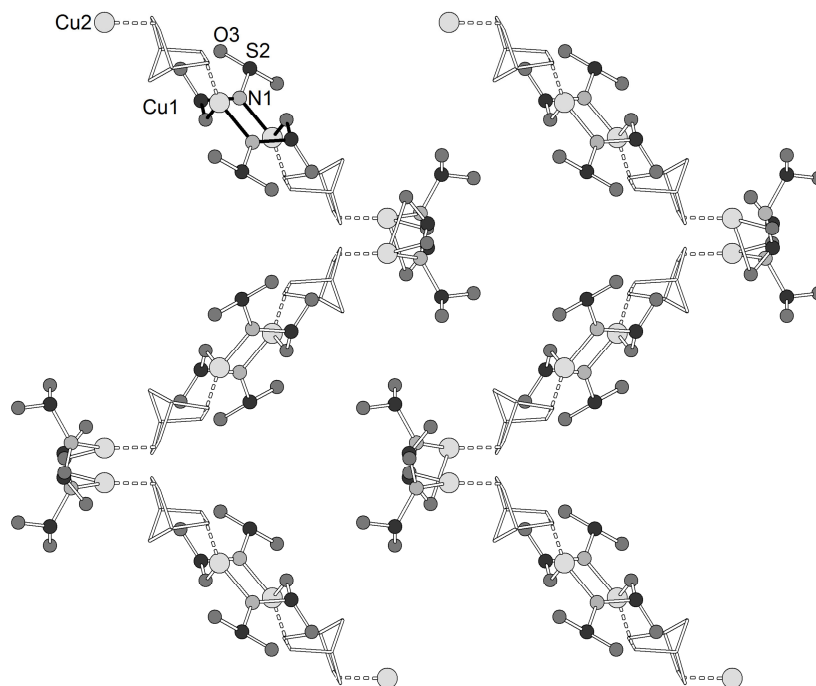


Abbildung 15 Stark gewellte Schichten im Kristall von **44**, Blick entlang der a -Achse. CF_3 -Gruppen sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen. Links oben im Bild ist ein achtgliedriger $[\text{CuNSO}]_2$ -Ring durch schwarze Bindungen hervorgehoben.

Zu Vergleichszwecken sind ausgewählte Bindungslängen von NBD,^[72] **43**, **44** und literaturbekannten Komplexen sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Tabelle 8 Ausgewählte Bindungslängen d (in Å) von NBD,^[72] **43**, **44** und den Vergleichskomplexen $[\text{CuX}(\eta^2\text{-NBD})]_4$ ($X = \text{Cl}$,^[73] Br ^[74]) und $[\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\eta^2:\eta^2\text{-NBD})_2]_\infty$.^[73]

	NBD ^a	43 ^b	44 ^b	$[\text{CuCl}(\text{NBD})]_4$ ^c	$[\text{CuBr}(\text{NBD})]_4$ ^d	$[\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\text{NBD})_2]_\infty$ ^c
Cu-C_{Olefin}	-	2.176(2)	2.030(7)	2.052(8)	2.052(10)	2.021(6)
	-	2.166(2)	2.034(7)	2.072(9)	2.110(11)	2.045(7)
	-	-	2.069(8)	-	-	2.115(7)
	-	-	2.076(7)	-	-	2.135(8)
C=C, koord.	-	1.354(3)	1.365(10)	1.335(12)	1.345(17)	1.332(11)
	-	-	1.383(11)	-	-	1.381(10)
C=C, unkoord.	1.337(1)	1.322(3)	-	1.280(12)	1.333(17)	-

^a Bei ca. 110 K gemessen. ^b Bei 100(2) K gemessen. ^c Bei ca. 298 K gemessen. ^d Bei ca. 138 K gemessen.

Die $\text{Cu-C}_{\text{Olefin}}$ -Abstände in der Kristallstruktur von **43** sind signifikant länger als die für **44** bestimmten. Die $d(\text{Cu-C}_{\text{Olefin}})$ -Werte in der Festkörperstruktur von **44** zeigen eine geringere Streuung als in $[\text{Cu}_4\text{Cl}_4(\eta^2:\eta^2\text{-NBD})_2]_\infty$.^[73] Interessanterweise zeigen die literaturbekannten Cu(I)-NBD-Komplexe, die η^2 -koordiniertes NBD beinhalten, für die $\text{Cu-C}_{\text{Olefin}}$ -Abstände nicht Werte im Bereich

derer von **43**, sondern von **44**, z. B. im Tetramer $[\text{CuCl}(\eta^2\text{-NBD})]_4$,^[73] welches erstmals von der Gruppe um DOYLE strukturell charakterisiert wurde.^[68] In dem isostrukturellen Bromanalogon $[\text{CuBr}(\eta^2\text{-NBD})]_4$ ^[74] unterscheiden sich die relevanten Abstände deutlich voneinander, wobei ein Wert jedoch auch in dem für **44** gefundenen Bereich liegt. Die zwischen den $d(\text{Cu}-\text{C}_{\text{Olefin}})$ -Werten von **43**, **44** und den literaturbekannten Komplexen festgestellte Diskrepanz kann an Hand folgender Tatsache erklärt werden: Das Kupferatom in Verbindung **43** ist von einem σ -Donor und zwei π -Akzeptoren koordiniert, während in allen anderen Fällen bis zu drei Donoratome und nur ein π -Akzeptorligand zugegen sind. Das bedeutet, dass das Kupferatom in **43** im Vergleich zu den anderen hier genannten Verbindungen elektronenärmer und infolgedessen ein schwächerer π -Donor ist.

Sowohl die koordinierte Doppelbindung des η^2 -gebundenen NBD-Liganden in Komplex **43** als auch diejenigen in Verbindung **44** sind länger als die C=C-Bindung freien NBDs im Festkörper. Übereinstimmend mit den Cu-C_{Olefin}-Abständen ist die Verlängerung der C=C-Bindung im Falle von **44** etwas ausgeprägter. Allerdings ergibt der Vergleich mit den literaturbekannten Komplexen keinen simplen Trend.

Einkristallstruktur von $[\text{Ag}(\eta^2:\eta^2\text{-NBD})(\text{NTf}_2)]_\infty$ (**45**)

Vor ungefähr 50 Jahren begann ein wissenschaftlicher Disput bezüglich der Zusammensetzung von AgNO_3 -NBD-Komplexen. Sowohl der Komplex mit einem AgNO_3 : NBD-Verhältnis von 1 : 1^[75] als auch derjenige mit einem AgNO_3 : NBD-Verhältnis von 2 : 1^[69] wurden mittels verschiedener Methoden synthetisiert.^[76] Im Jahre 1966 wurde die Festkörperstruktur der eindimensional polymeren Verbindung $[\text{Ag}_2(\eta^2:\eta^2\text{-NBD})(\text{NO}_3)_2]_\infty$ von DOYLE und Mitarbeitern publiziert,^[77] gefolgt von einer Korrektur^[78] und einer Neubestimmung.^[54] Die Existenz der erst genannten strittigen Verbindung wurde im Jahre 2006 durch die von LIM *et al.*^[54] veröffentlichte Kristallstruktur von $[\text{Ag}(\eta^2:\eta^2\text{-NBD})(\text{NO}_3)]_\infty$ bewiesen, welche planare mäandrierende AgNO_3 -Stränge aufweist, die in einer zweiten Dimension über die Dienmoleküle verknüpft sind.

Die polymere Verbindung $[\text{Ag}(\eta^2:\eta^2\text{-NBD})(\text{NTf}_2)]_\infty$ (**45**) kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1$ mit $Z = 2$. Ein Ausschnitt aus der Kristallstruktur von **45** ist in Abbildung 16 gezeigt, wobei nur die Silberatome und die an diese koordinierten Heteroatome gekennzeichnet sind.

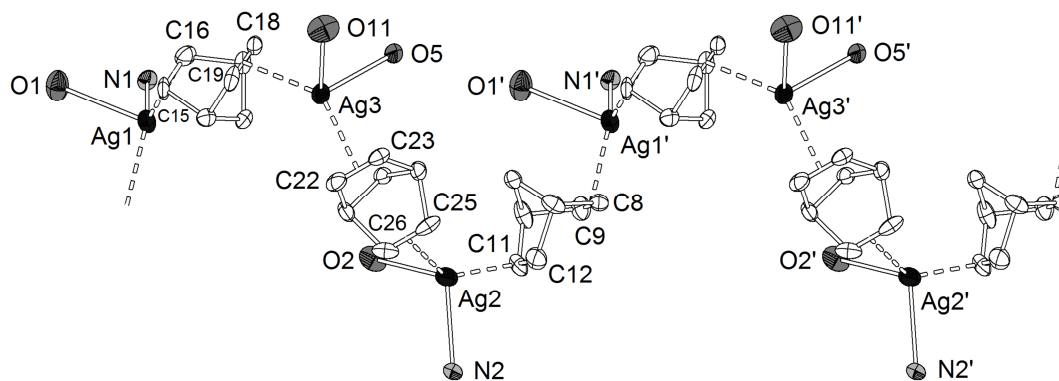


Abbildung 16 Helixartiger $[\text{Ag}(\eta^2:\eta^2\text{-NBD})(\text{NTf}_2)]_\infty$ -Strang im Kristall von **45**, Blick entlang der c -Achse. Unkoordinierte Atome der NTf_2 -Liganden sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Mit ' oder '' markierte Atome sind symmetriegeneriert. Ausgewählte Bindungslängen d (in Å) und -winkel \angle (in °): $\text{Ag1-N1} = 2.298(7)$, $\text{Ag1-O1} = 3.081(7)$, $\text{Ag2-N2} = 2.544(6)$, $\text{Ag3-O5} = 2.482(6)$, $\text{Ag3-O11} = 2.405(7)$, $\text{Ag1-C8} = 2.377(8)$, $\text{Ag1-C9} = 2.488(9)$, $\text{Ag1-C15} = 2.444(9)$, $\text{Ag1-C16} = 2.494(9)$, $\text{Ag2-C25} = 2.453(9)$, $\text{Ag2-C26} = 2.457(9)$, $\text{Ag2-C12} = 2.465(9)$, $\text{Ag2-C11} = 2.490(8)$, $\text{Ag3-C18} = 2.463(8)$, $\text{Ag3-C19} = 2.426(7)$, $\text{Ag3-C22} = 2.443(8)$, $\text{Ag3-C23} = 2.413(8)$, $\text{C15-C16} = 1.295(13)$, $\text{C8-C9} = 1.313(14)$, $\text{C25-C26} = 1.341(13)$, $\text{C11-C12} = 1.308(15)$, $\text{C18-C19} = 1.344(13)$, $\text{C22-C23} = 1.355(12)$, $\text{N1-S1} = 1.607(7)$, $\text{N1-S2} = 1.600(7)$, $\text{N2-S3} = 1.587(7)$, $\text{N2-S4} = 1.610(7)$, $\text{N3-S6} = 1.560(9)$, $\text{N3-S5} = 1.573(8)$, $\text{S1-O1} = 1.409(7)$, $\text{S1-O2} = 1.411(7)$, $\text{S2-O3} = 1.391(8)$, $\text{S2-O4} = 1.420(7)$, $\text{S3-O5} = 1.412(6)$, $\text{S3-O6} = 1.421(6)$, $\text{S4-O7} = 1.417(6)$, $\text{S4-O8} = 1.429(7)$, $\text{S5-O9} = 1.459(8)$, $\text{S5-O10} = 1.416(9)$, $\text{S6-O11} = 1.433(8)$, $\text{S6-O12} = 1.401(7)$; $\text{S1-N1-S2} = 125.5(4)$, $\text{S3-N2-S4} = 123.0(4)$, $\text{S5-N3-S6} = 127.4(6)$.

$[\text{Ag}(\eta^2:\eta^2\text{-NBD})(\text{NTf}_2)]_\infty$ (**45**) stellt das dritte Beispiel einer röntgenographisch charakterisierten Silber(I)-Salz-NBD-Verbindung dar, in welcher die Ausgangsmaterialien in einer 1 : 1-Stöchiometrie vorliegen. Die Kristallstruktur von **45** weist polymere, helixartige Stränge von $[\text{Ag}_3(\text{NBD})_3]^{3+}$ -Einheiten auf (Abbildung 16), wobei die drei unabhängigen Silberatome durch $\eta^2:\eta^2$ -gebundene NBD-Liganden verknüpft sind. Dabei betragen die $\text{Ag-C}_{\text{Olefin}}$ -Abstände zwischen 2.377(8) Å und 2.494(9) Å. Die korrespondierenden Werte von $[\text{Ag}(\eta^2:\eta^2\text{-NBD})(\text{ClO}_4)]_\infty$ variieren zwischen 2.416(7) Å und 2.472(8) Å^[70] und liegen damit in dem für **45** bestimmten Bereich, während die meisten der relevanten Abstände von $[\text{Ag}(\eta^2:\eta^2\text{-NBD})(\text{NO}_3)]_\infty$ (2.496(6) Å - 2.561(6) Å^[54]) größer als in **45** sind. Zwar lassen die hier genannten Wertebereiche für die $\text{Ag-C}_{\text{Olefin}}$ -Abstände eine ähnliche Koordinationsumgebung für die Silberatome in **45** und $[\text{Ag}(\eta^2:\eta^2\text{-NBD})(\text{ClO}_4)]_\infty$ ^[70] vermuten, was mit den in den Festkörperstrukturen gefundenen Bindungssituationen übereinstimmt. Aber in Anbetracht der Tatsache, dass eines der beiden kristallographisch unabhängigen Silberatome in $[\text{Ag}(\eta^2:\eta^2\text{-NBD})(\text{NO}_3)]_\infty$ ^[54] drei σ -Donoren - anstatt zwei wie in **45** und $[\text{Ag}(\eta^2:\eta^2\text{-NBD})(\text{ClO}_4)]_\infty$ ^[70] - in der Koordinationssphäre besitzt, müssten die $\text{Ag-C}_{\text{Olefin}}$ -Abstände infolge der vergleichsweise größeren π -Donorfähigkeit eines der kristallographisch unterschiedlichen Silberatome in dieser Verbindung zumindest teilweise kürzer sein. Diese Beobachtung ist vermutlich auf sterische Gründe zurückzuführen.

In Tabelle 9 sind die C=C-Bindungslängen für NBD, Verbindung **45** sowie für die Vergleichsverbindungen $[\text{Ag}(\eta^2:\eta^2\text{-NBD})(\text{NO}_3)]_\infty$ ^[54] und $[\text{Ag}(\eta^2:\eta^2\text{-NBD})(\text{ClO}_4)]_\infty$ ^[70] aufgeführt.

Tabelle 9 Ausgewählte Bindungslängen d (in Å) von NBD,^[72] **45** und den Vergleichskomplexen $[\text{Ag}(\eta^2\text{-NBD})(\text{NO}_3)]_\infty$ ^[54] und $[\text{Ag}(\eta^2\text{-NBD})(\text{ClO}_4)]_\infty$ ^[70]

	NBD ^a	45 ^b	$[\text{Ag}(\eta^2\text{-NBD})(\text{NO}_3)]_\infty$ ^c	$[\text{Ag}(\eta^2\text{-NBD})(\text{ClO}_4)]_\infty$ ^d
C=C, koord. (Min.) ^e	-	1.295(13)	1.307(10)	1.322(9)
C=C, koord. (Max.) ^e	-	1.355(12)	1.346(13)	1.333(11)
C=C, unkoord.	1.337(1)	-	-	-

^a Bei ca. 110 K gemessen. ^b Bei 193(2) K gemessen. ^c Bei ca. 300 K gemessen. ^d Bei ca. 296 K gemessen. ^e Min. bezeichnet die kürzeste, Max. die längste C=C-Bindungslänge.

Interessanterweise liegt der Wert für die C=C-Bindungslänge in freiem NBD zwischen den beiden für **45** gefundenen Extremwerten. Dies widerspricht der Erwartung, dass die C=C-Bindung im Falle der Koordination an ein Metallkation aufgeweitet wird. Die C=C-Abstände von **45** liegen in den für $[\text{Ag}(\eta^2\text{-NBD})(\text{NO}_3)]_\infty$ ^[54] und $[\text{Ag}(\eta^2\text{-NBD})(\text{ClO}_4)]_\infty$ ^[70] bestimmten Bereichen. Alle C=C-Bindungslängen sind ähnlich, was in Anbetracht der nur geringfügig unterschiedlichen Bindungssituationen der Silberatome (siehe oben) zu erwarten ist.

Neben zwei NBD-Liganden verfügt jedes Ag(I)-Ion in Verbindung **45** über zwei σ -Donoren in seiner Koordinationssphäre, nämlich über zwei Sauerstoffatome (Ag3) oder über ein Sauerstoff- und ein Stickstoffatom (Ag1, Ag2), welche zu ein oder zwei NTf_2^- -Einheiten gehören. Die Ag-N-Abstände werden zu 2.298(7) Å und 2.544(6) Å bestimmt und liegen damit weit unterhalb der Summe der VAN DER WAALS-Radien von Silber und Stickstoff (3.3 Å^[37]). Die zwischen 2.405(7) Å und 3.081(7) Å variierenden Werte für $d(\text{Ag-O})$ befinden sich alle innerhalb der Summe der zugehörigen VAN DER WAALS-Radien (3.2 Å^[37]), decken aber einen weiteren Bereich als im Falle des Eduktes **32** (2.458(4) Å - 2.849(4) Å) ab. Wird anstelle der beiden Kohlenstoffatome der C=C-Doppelbindung des NBD-Moleküls vereinfachend der Zentroid dieser Bindung als Haftatom angenommen, kann die Koordinationsgeometrie von Silber(I) als stark verzerrt tetraedrisch betrachtet werden.

Die helixartigen Stränge in der Festkörperstruktur von **45** sind durch zwei der drei kristallographisch unterschiedlichen NTf_2^- -Liganden miteinander verknüpft, sodass sich ein dreidimensionales Netzwerk ergibt.

2.2.5 Reaktivität gegenüber Isopren

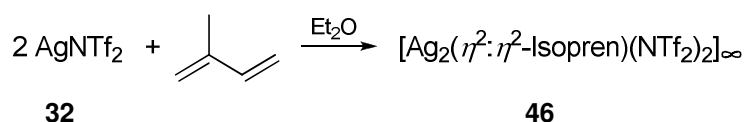
Als Vertreter für niedrigsiedende, nicht-zyklische Diene wurde im Rahmen der hier präsentierten Reaktivitätsstudie Isopren (2-Methylbuta-1,3-dien) gewählt, da es im Gegensatz zu 1,3-Butadien nicht gasförmig, sondern flüssig und damit weniger aufwändig in der Handhabung ist.

Bereits 1934 wurde berichtet, dass Kupfer(I)-chlorid mit 1,3-Butadien einen Komplex bildet, der je nach Synthesbedingungen als Monohydrat ($2 \text{CuCl} \cdot \text{C}_4\text{H}_6 \cdot \text{H}_2\text{O}$) oder wasserfrei vorliegt.^[79] Ende der 30er Jahre des vergangenen Jahrhunderts untersuchten WINSTEIN und LUCAS die Zusammensetzung von Silber(I)-Olefin-Komplexen mit Hilfe von Verteilungsexperimenten,^[80] wobei die Ergebnisse vermuten ließen, dass AgNO_3 mit dem verwandten Diolefin 2,3-Dimethylbutadien einen 2 : 1-Komplex bildet. Mitte bis Ende der 1940er Jahre wurden zahlreiche Patentschriften bezüglich

der Verwendung von Kupfer(I)-^[81] und Silber(I)-Salzen^[82] für Olefin/Paraffin-Separationen eingebracht, welche auch die Abtrennung niedermolekularer, nicht-zyklischer Diene berücksichtigen. Kürzlich berichteten HUANG *et al.* über die Darstellung und Charakterisierung neuer Silber(I)-ILs des Typs [Ag(Olefin)]NTf₂ (Olefin = 1-Penten, 1-Hexen, Isopren) für die Anwendung in neuartigen Flüssigmembranen.^[23] Auch wenn im Rahmen der Synthese AgNO₃ und das jeweilige Olefin im molaren Verhältnis von ungefähr 1 : 1 eingesetzt wurden, ist die 1 : 1-Stöchiometrie des Produktes im Falle des Diolefins Isopren ungewöhnlich. Die Charakterisierung dieser vermeintlichen ionischen Flüssigkeiten erfolgte lediglich durch ¹H-NMR-, ¹³C-NMR- und IR-Spektroskopie; ein Beweis für den ionischen Charakter wurde nicht erbracht.

Obwohl Komplexe von Kupfer(I)- und Silber(I) mit nicht-zyklischen, niedrigsiedenden Diolefinen, wie beispielsweise 1,3-Butadien, seit geraumer Zeit nicht nur Gegenstand der Forschung sind, sondern auch industrielle Anwendung finden, ist die Kristallstruktur nur für drei Komplexe dieses Typs bekannt: Der bisher einzige strukturell charakterisierte 1,3-Butadien-Münzmetallkomplex wurde kürzlich von BAINBRIDGE *et al.* publiziert: [Cu₂L₂(η^2 : η^2 -C₄H₆)](PF₆)₂ (L = (\pm)-N,N'-Bis(2,4,6-trimethylbenzyliden)-1,2-diaminocyclohexan).^[83] Bezüglich des in diesem Abschnitt relevanten Isoprens sind bisher die Kristallstrukturen zweier Kupfer(I)-Komplexe bekannt. Dabei handelt es sich zum einen um die im Jahre 1993 von SONG und TROGLER^[84] publizierte molekulare Verbindung [Cu₂L₂(η^2 : η^2 -Isopren)(OTf)₂] (L = Benzylbis-2-pyridylamin), zum anderen um das im Jahre 2000 von der Arbeitsgruppe um JAGNER^[71] beschriebene eindimensionale Polymer [Cu₂(PPh₃)₂{ η^2 : η^2 -Isopren}(OTf)₂]_∞. Weder für Silber(I) noch für Gold(I) sind Festkörperstrukturen von 1,3-Butadien- oder Isopren-Komplexen bekannt.

Zur Darstellung von Kupfer(I)- und Silber(I)-bis(triflyl)imido-Isopren-Komplexen wurden **30**, **31** und **32** mit Isopren im molaren Verhältnis 1 : 5 unter Verwendung von Dichlormethan (**30** und **31**) beziehungsweise Diethylether (**32**) als Solvens umgesetzt. ¹H- und ¹³C-NMR-spektroskopische Untersuchungen der im Falle von **30** und **31** erhaltenen viskosen Substanzen sowie des aus der Reaktion mit **32** isolierten farblosen Feststoffes ergaben, dass eine selektive Reaktion nur für Ag(I) erzielt wird (Schema 11). Nichtsdestotrotz zeigen die ¹⁹F-NMR-Spektren der drei isolierten Substanzen jeweils nur ein Signal, dessen δ_f -Wert im Rahmen der Messgenauigkeit mit demjenigen des jeweiligen Eduktes übereinstimmt.



Schema 11 Darstellung von [Ag₂(η^2 : η^2 -Isopren)(NTf₂)₂]_∞ (**46**).

Auf Grund der Koordination des Isoprens an das Ag(I)-Ion erscheinen im Protonen-NMR-Spektrum von **46** alle Resonanzen bei etwas tieferem Feld als in dem entsprechenden Spektrum des unkoordinierten Isoprens. Die signifikanteste Beeinflussung infolge der Koordination an das Silber(I)-Ion erfährt das CH-Proton. Während im Falle des freien Isoprens für die olefinischen Protonen vier Signale mit einem Integralverhältnis von 2 : 1 : 1 : 1 erscheinen, werden für **46** drei Resonanzen mit einem Integralverhältnis von 3 : 1 : 1 beobachtet. Die mit Abstand größten

$\Delta\delta_c$ -Werte werden für die Kohlenstoffatome in Nachbarstellung zum quartären C-Atom des Isoprens beobachtet. Die zugehörigen Signale sind um 7.4 ppm (CH_2C_q) und 2.2 ppm (C_qCH) hochfeldverschoben. Für die übrigen Resonanzen wird eine geringfügige Tieffeldverschiebung gefunden. Das Resultat der Elementaranalyse der Ag(I)-Verbindung **46** deutet darauf hin, dass beim Trocknen im Feinvakuum ein Teil des Isoprens entfernt und somit zum Teil das Edukt AgNTf_2 (**32**) zurückgewonnen worden sein könnte. Für eine röntgenographische Untersuchung geeignete Einkristalle wurden durch Umkristallisation des amorphen Feststoffes aus Dichlormethan bei -20°C gewonnen. Trotz mäßiger Qualität des Datensatzes konnte die Konnektivität der Verbindung im Festkörper aufgeklärt werden. Da im Rahmen der Strukturlösung sehr viele *Restraints* erforderlich waren, wird die Kristallstruktur von **46** lediglich qualitativ beschrieben, d. h. es wird nicht auf Bindungslängen und -winkel eingegangen. Abbildung 17 zeigt die asymmetrische Einheit in der zweidimensional polymeren Kristallstruktur von $[\text{Ag}_2(\eta^2:\eta^2\text{-Isopren})(\text{NTf}_2)_2]_\infty$ (**46**).

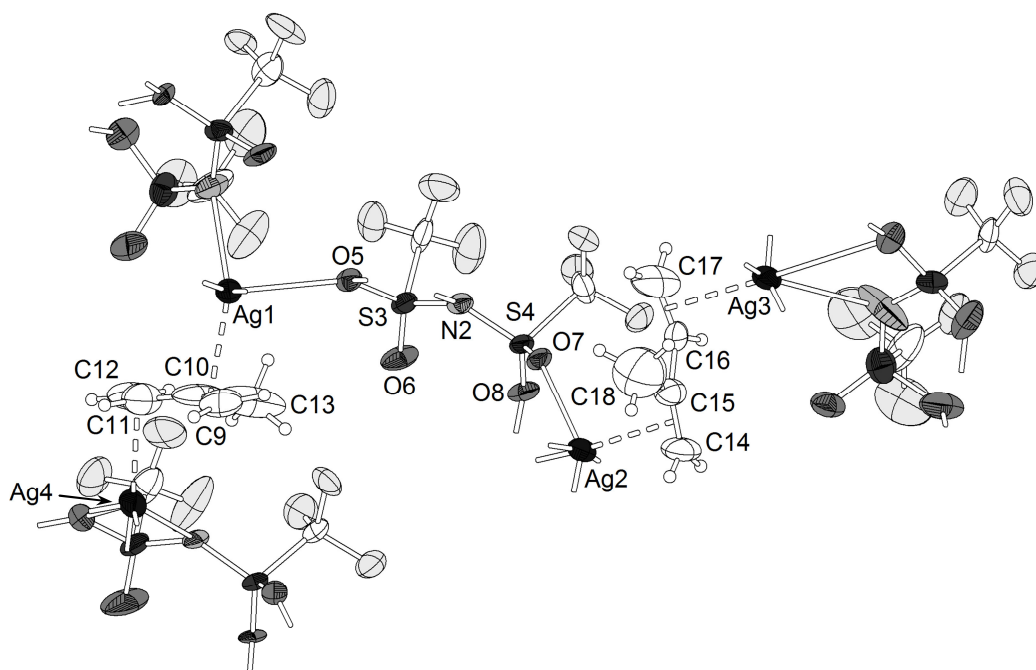


Abbildung 17 Asymmetrische Einheit im Kristall von $[\text{Ag}_2(\eta^2:\eta^2\text{-Isopren})(\text{NTf}_2)_2]_\infty$ (**46**); Ellipsoide sind auf Grund der mäßigen Qualität des Datensatzes nur für 30%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

Verbindung **46** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 4$. Die zweidimensional polymere Festkörperstruktur von **46** weist wie die Schichtstruktur von AgNTf_2 (**32**) (Abschnitt 2.1.3) rhombische $\text{Ag}_2(\mu\text{-O})_2$ -Kerne als Strukturmotiv auf (Abbildung 18), was darauf zurückzuführen ist, dass die Sauerstoffatome O3, O5, O9 und O14 entlang der c -Achse jeweils zwei durch Inversionssymmetrie ineinander überführbare Silberatome miteinander verknüpfen.

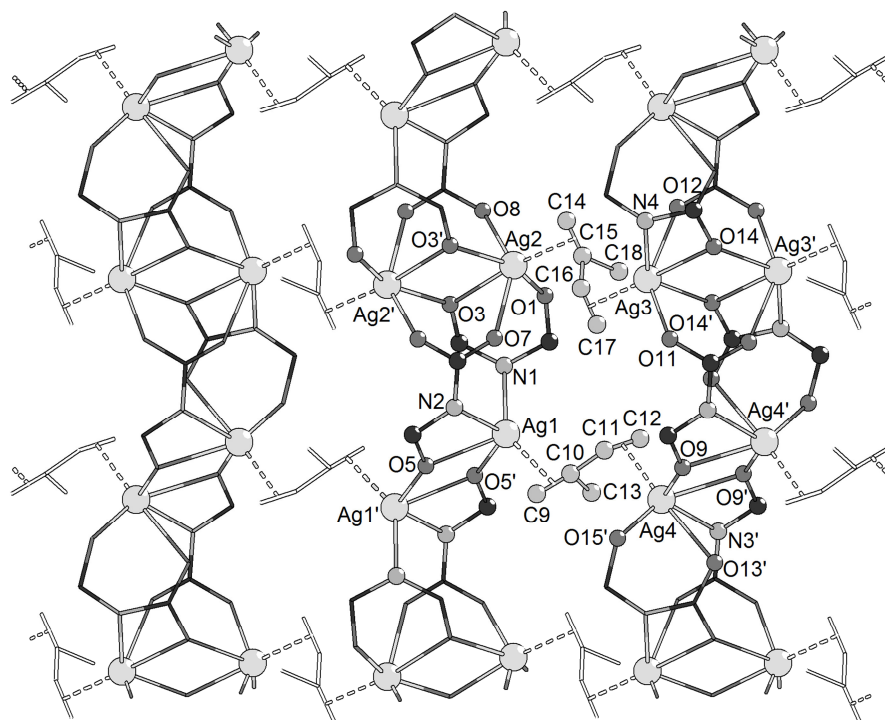


Abbildung 18 Ausschnitt aus der Schichtstruktur von **46**, Blick entlang der *a*-Achse. CF₃-Gruppen sind der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt.

Die Verknüpfung der beiden [AgNTf₂]_∞-Doppelstränge erfolgt über die Isoprenmoleküle. Dabei ist eines der beiden kristallographisch unabhängigen Diolefinmoleküle an die Silberatome Ag2 und Ag3 koordiniert, während das andere Ag1 und Ag4 miteinander verknüpft. Insgesamt ergeben sich aber für die vier kristallographisch verschiedenen Silberatome drei unterschiedliche Bindungssituationen: Jedes Silberatom besitzt ein η²-gebundenes Isoprenmolekül in seiner Koordinationssphäre. Ag1 hat darüber hinaus zwei Sauerstoff- und zwei Stickstoffatome koordiniert, Ag2 ist zusätzlich von fünf Sauerstoffatomen umgeben, an Ag3 und Ag4 koordinieren außerdem jeweils vier Sauerstoffatome und ein Stickstoffatom. Werden nicht die Kohlenstoffatome der C=C-Doppelbindungen, sondern ihre Zentroide als Haftatome betrachtet, ist festzustellen, dass in der Kristallstruktur von **46** die Koordinationszahlen fünf und sechs für Ag(I) existieren, welche für Silber(I) sehr häufig auftreten.^x

2.2.6 Reaktivität gegenüber Ethen

Die Mehrzahl der strukturell charakterisierten Kupfer(I)-Ethen-Komplexe weist bis zu drei *N*-Donorliganden und ein Olefinmolekül in der Koordinationssphäre des Metalls auf.^{xi} Ein Beispiel existiert, in dem zwei Ethenmoleküle sowie ein AlCl₄⁻-Ligand an das Cu(I)-Ion gebunden sind.^[85] Im Jahre 2007 gelang es KROSSING und Mitarbeitern,^[86] das erste homoleptische Cu(I)-Ethen-Komplexkation, nämlich [Cu(C₂H₄)₃]⁺, zu isolieren, und zwar unter Einsatz des WCA (schwach

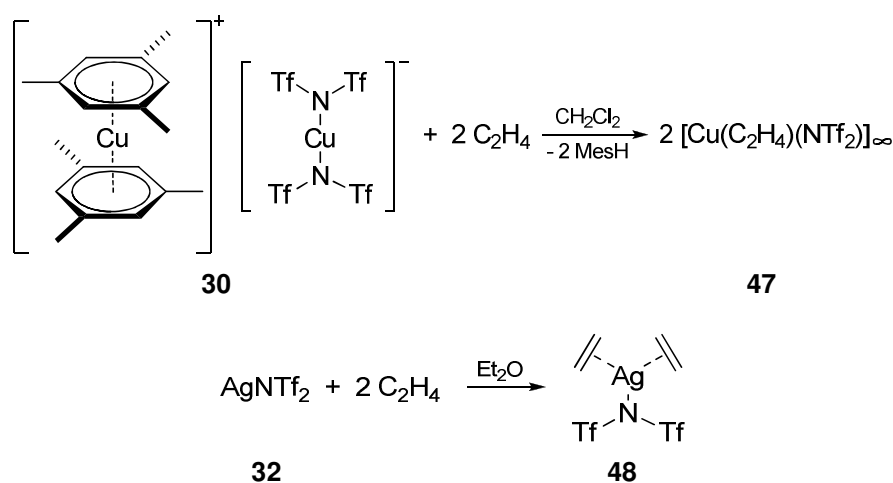
^x Eine Suche hinsichtlich des Strukturmotives AgQ₅ (Koordinationszahl = 5) ergab 255 Treffer. Für das Strukturmotiv AgQ₆ (Koordinationszahl = 6) wurden 170 Treffer ermittelt.

^{xi} Eine Struktursuche bezüglich Cu(C₂H₄)X (X = beliebiger Substituent) ergab 32 Treffer, wobei für die Cu-C-Bindungen und die Cu-X-Bindung die Option *any* gewählt wurde, also Cu---C und Cu---X.

koordinierendes Anion, engl. *weakly coordinating anion*) $[\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^-$. Nur wenige Monate später berichteten DIAS *et al.*^[87] über erste Ergebnisse bezüglich der Synthese eines analogen Kupfer(I)-Ethen-Komplexes mit dem sterisch deutlich weniger anspruchsvollen SbF_6^- -Anion.

Bis dato wurden elf Silber(I)-Ethen-Komplexe röntgenographisch charakterisiert. Die Verbindungen, in denen das jeweilige Anion in der Koordinationssphäre des $\text{Ag}(\text{I})$ -Kations verbleibt, stellen Monoolefinkomplexe dar.^{xiii} Eine Ausnahme bildet dabei die molekulare Verbindung $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\{\text{Al}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_4\}]$,^[88b] die zwei Ethenliganden pro Silber(I)-Ion enthält. Die von der Gruppe um KROSSING publizierte ionischen Verbindungen beinhalten ein bis drei Äquivalente Ethen pro Silber(I)-Ion.^[88a-c]

Zur Darstellung der Ethenkomplexe $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{NTf}_2)]_\infty$ (**47**) und $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{NTf}_2)]$ (**48**) wurde ein Ethengasstrom durch eine 0.5 M Lösung von **30** in Dichlormethan beziehungsweise von **32** in Diethylether geleitet.



Schema 12 Darstellung der Kupfer(I)- und Silber(I)-Ethen-Verbindungen **47** und **48**.

Komplex **47** wurde aus der Reaktionslösung bei -20°C in Form von Einkristallen erhalten, die für eine Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Im Falle der $\text{Ag}(\text{I})$ -Verbindung **48** verdampfte das Lösungsmittel während der Einleitung des gasförmigen Olefins in die etherische Lösung nahezu quantitativ. Der so erhaltene farblose Feststoff löste sich jedoch unter Zugabe von Dichlormethan vollständig, was vermuten ließ, dass die polymere Struktur von **32** durch die Bildung einer $\text{Ag}(\text{I})$ -Ethenspezies aufgebrochen worden war. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{NTf}_2)]$ (**48**) wurden wie für **47** aus einer konzentrierten Lösung in Dichlormethan bei -20°C gewonnen. Sowohl der $\text{Cu}(\text{I})$ -Komplex **47** als auch der $\text{Ag}(\text{I})$ -Komplex **48** kristallisiert in der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$ mit $Z = 2$.

Verglichen mit den Protonen- und Kohlenstoff-NMR-Spektren des freien Ethens ($\delta_{\text{H}} = 5.40 \text{ ppm}$, $\delta_{\text{C}} = 123.20 \text{ ppm}$ ^[50]) zeigt das ^1H -NMR-Spektrum von **47** für das Signal der olefinischen Protonen eine Verschiebung um 0.34 ppm zu höherem Feld, das ^{13}C -NMR-Signal ist sogar um 25 ppm hochfeldverschoben. Demgegenüber wird im Falle von $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4)_3][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]$ ^[86]

^{xiii} Resultat einer Suche betreffend $\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{X}$ (X = beliebiger Substituent), wobei für die $\text{Ag}-\text{C}$ -Bindungen und die $\text{Ag}-\text{X}$ -Bindung die Option *any* gewählt wurde, also $\text{Ag}---\text{C}$ und $\text{Ag}---\text{X}$.

lediglich eine marginale Tieffeldverschiebung für die Ethenprotonen beobachtet, für das korrespondierende Kohlenstoffsignal tritt jedoch eine signifikante Hochfeldverschiebung auf. Das ^{19}F -NMR-Spektrum von **47** zeigt - innerhalb der Fehlergrenzen - dieselbe chemische Verschiebung wie das Edukt **30**. Im Infrarotspektrum von **47** wird eine sehr schwache Absorptionsbande für die C=C-Streckschwingung bei 1544 cm^{-1} beobachtet, was bezogen auf den entsprechenden Wert von freiem Ethen ($\nu(\text{C}=\text{C}) = 1623\text{ cm}^{-1}$ ^[61,88a]) einer Verschiebung von 79 cm^{-1} zu niedrigeren Wellenzahlen entspricht. Die C=C-Streckschwingungen diverser Übergangsmetall-Ethen-Komplexe liegen im Bereich zwischen 1493 cm^{-1} für $\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ und 1584 cm^{-1} für $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)_2]\text{BF}_4$.^[61] Die ausgeprägte Schwächung der Doppelbindung in $\text{CpRh}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ ist auf den synergistischen Effekt der niedrigen Promotionsenergie und der mittleren Elektronenaffinität von Rh(I) zurückzuführen.^[61] Der für **47** ermittelte $\nu(\text{C}=\text{C})$ -Wert lässt sich im Mittelfeld des in der Literatur angegebenen Wertebereiches einreihen.

Ein Ausschnitt aus der Festkörperstruktur der Kupfer(I)-Verbindung **47** ist in Abbildung 19 dargestellt.

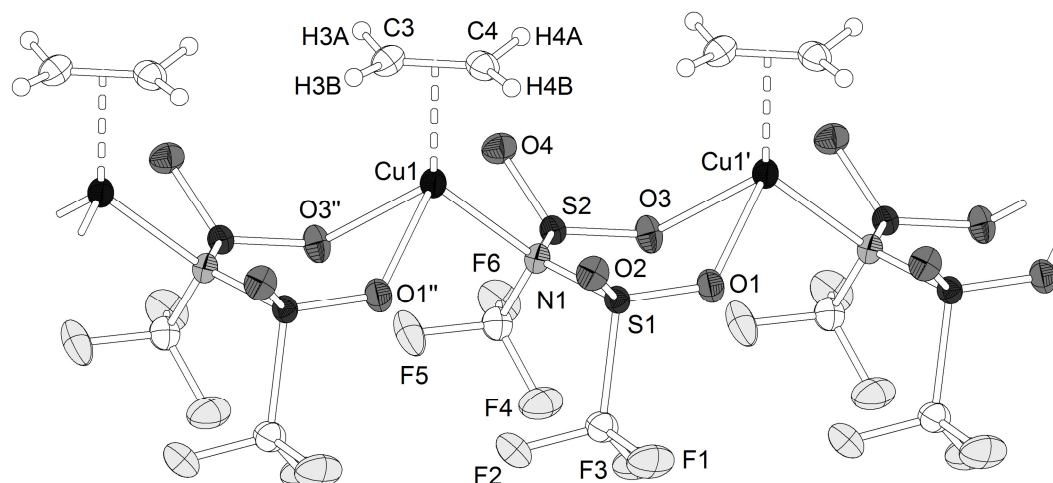


Abbildung 19 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{NTf}_2)]_\infty$ (**47**). Mit ' und '' markierte Atome sind durch Symmetrie erzeugt. Ausgewählte Bindungslängen d (in Å) und -winkel \angle (in $^\circ$): $\text{Cu1-N1} = 2.0572(19)$, $\text{Cu1-O1}'' = 2.4063(17)$, $\text{Cu1-O3}'' = 2.0812(18)$, $\text{Cu1-C3} = 2.043(2)$, $\text{Cu1-C4} = 2.043(2)$, $\text{N1-S1} = 1.615(2)$, $\text{S1-O1} = 1.4337(18)$, $\text{S1-O2} = 1.4267(17)$, $\text{S2-O3} = 1.4431(18)$, $\text{S2-O4} = 1.4275(18)$; $\text{N1-Cu1-O1}'' = 99.89(7)$, $\text{N1-Cu1-O3}'' = 100.25(8)$, $\text{O1}''-\text{Cu1-O3}'' = 74.61(7)$, $\text{S1-N1-S2} = 124.88(12)$.

Verbindung **47** ist erst der dritte strukturell charakterisierte Kupfer(I)-Ethen-Komplex, der eine polymere Struktur aufweist, ohne dass verbrückende Chloroliganden anwesend sind.^{xiii} Die ersten beiden Beispiele wurden 1994^[89a] und 2007^[89b] veröffentlicht. Die Tatsache, dass das NTf_2^- -Anion in **47** an das Kupfer(I)-Ion gebunden bleibt, impliziert, dass sich das Bis(trifluormethansulfonyl)imidanion in Gegenwart schwacher LEWIS-Basen wie Ethen analog zu „typischen“ koordinierenden Gegenanionen des einwertigen Kupfers, z. B. Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , verhält.^[86] Erwartungsgemäß erfolgt die Koordination des NTf_2^- -Anions an Cu1 über das Stickstoffatom, wobei die Cu1-N1 -Bindungslänge $2.0572(19)\text{ \AA}$ beträgt und damit vergleichbar mit den für

^{xiii} Eine Struktursuche bezüglich $\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{X}$ (X = beliebiger Substituent) ergab 32 Treffer, wobei für die Kupfer-Kohlenstoff-Bindungen und die Kupfer-X-Bindung die Option *any* gewählt wurde, also $\text{Cu}\text{---}\text{C}$ und $\text{Cu}\text{---}\text{X}$.

den Kupfer(I)-NBD Komplex **43** (2.055(3) Å) und $[\text{Cu}(\text{CO})_2(\text{NTf}_2)]^{[13b]}$ (2.030(4) Å) bestimmten Werten, jedoch signifikant länger als im Falle von **31** (1.901(2) Å) ist. Darüber hinaus existieren zwei starke Cu-O-Wechselwirkungen zwischen Cu1 und den Sauerstoffatomen einer weiteren NTf_2 -Einheit, nämlich O1" und O3", was zur Ausbildung linearer $[\text{Cu}(\text{NTf}_2-1\kappa\text{N}:2\kappa^2\text{O},\text{O}')]$ -Stränge entlang der *a*-Achse führt. Die relevanten Kupfer-Sauerstoff-Abstände betragen 2.4063(17) Å und 2.0812(18) Å, womit beide weit unterhalb der Summe der VAN DER WAALS-Radien von Kupfer und Sauerstoff (2.9 Å^[37]) liegen. Infolge der Koordination an das Kupfer(I)-Ion ist die C=C-Bindung des η^2 -gebundenen Ethenmoleküls mit 1.362(4) Å (gemessen bei 100(2) K) im Vergleich zu festem Ethen (1.3137 Å; gemessen bei 85 K^[90]) signifikant verlängert. Die Cu-C-Abstände in **47** (2.043(2) Å) befinden sich in demselben Bereich wie die entsprechenden Werte des eindimensionalen Polymers $[\text{Cu}(\text{N-N})(\text{C}_2\text{H}_4)]\text{PF}_6^{[89b]}$ (N-N = 4-(2-Pyridyl)pyrimidin), die 2.032(5) Å und 2.036(6) Å betragen. Die Konfiguration des Kupfer(I)-Ions in Komplex **47** lässt sich am besten beschreiben, wenn als Haftatome lediglich die Atome N1, O3" sowie der Zentroid der C=C-Doppelbindung berücksichtigt werden. Die zusätzlich auftretende Wechselwirkung zwischen den Atomen Cu1 und O1" führt nicht zu einer Pyramidalisierung am Kupferatom. Mit Bindungswinkeln im Bereich zwischen 100.3° und 131.1° kann die Koordination als verzerrt trigonal-planar angesehen werden. Der kürzeste Kontakt zwischen zwei Strängen (2.56(4) Å) ist der H4A-F1-Wechselwirkung zuzuordnen ($\Sigma(\text{vdW-Radien}) = 2.9 \text{ \AA}^{[37]}$).

Die Röntgenstrukturanalyse von Einkristallen, die aus einer Lösung von **47** in $[\text{D}_2]\text{CH}_2\text{Cl}_2$ bei Raumtemperatur erhalten wurden, hatte zum Ergebnis, dass die eindimensional polymere Struktur von **47** in Gegenwart des σ -Donors Wasser aufgebrochen wird, und zwar unter Bildung von $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{H}_2\text{O})(\text{NTf}_2)]$ (**47a**) (Abbildung 20). Da über Diphosphorpentaoxid getrocknetes $[\text{D}_2]\text{CH}_2\text{Cl}_2$ verwendet wurde, wird angenommen, dass Wasser aus der Atmosphäre in das NMR-Röhrchen gelangte.

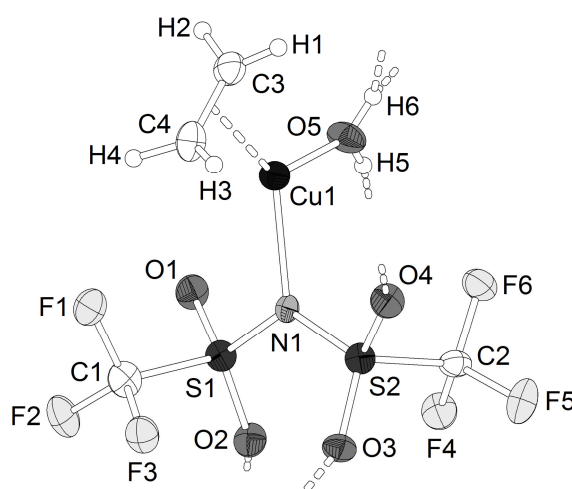
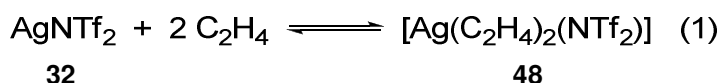


Abbildung 20 Molekülstruktur von $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{H}_2\text{O})(\text{NTf}_2)]$ (**47a**). Ausgewählte Bindungslängen *d* (in Å) und -winkel \angle (in °): Cu1-N1 = 2.050(4), Cu1-O5 = 1.966(4), Cu1-C3 = 2.021(5), Cu1-C4 = 2.028(5), N1-S1 = 1.611(4), N1-S2 = 1.605(4), S1-O1 = 1.425(4), S1-O2 = 1.428(3), S2-O3 = 1.431(4), S2-O4 = 1.425(4); O5-Cu1-N1 = 99.60(15), S1-N1-S2 = 123.9(3).

Die molekulare Verbindung **47a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/n$ mit $Z = 4$. Das Kupferatom trägt ein η^2 -gebundenes Ethenmolekül, einen κN -koordinierten NTf_2^- -Liganden sowie ein Wassermolekül in seiner Koordinationssphäre. Die Geometrie um Cu1 kann mit Bindungswinkeln von 128.1° ($(\text{C3-C4})_{\text{Zentroid-Cu1-O5}}$), 132.3° ($(\text{C3-C4})_{\text{Zentroid-Cu1-N1}}$) und 99.6° (O5-Cu1-N1) als verzerrt trigonal-planar beschrieben werden. Der Cu1-N1-Abstand beträgt $2.050(4)$ Å und ist damit vergleichbar mit den korrespondierenden Bindungslängen in $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{NTf}_2)]_\infty$ (**47**) ($2.0572(19)$ Å), $[\text{Cu}(\eta^2\text{-NBD})_2(\text{NTf}_2)]$ (**43**) ($2.055(3)$ Å) und $[\text{Cu}(\text{CO})_2(\text{NTf}_2)]^{[13b]}$ ($2.030(4)$ Å). Im Vergleich zu dem in Komplex **31** κO -gebundenen Diethylether-Liganden ($d(\text{Cu-O}) = 1.886(2)$ Å) ist die Bindung zwischen dem Sauerstoffatom des vergleichsweise härteren σ -Donors Wasser und dem Kupferatom in Verbindung **47a** erwartungsgemäß signifikant länger ($d(\text{Cu1-O5}) = 1.966(4)$ Å). Mit Werten von $2.021(5)$ Å ($d(\text{Cu1-C3})$) und $2.028(5)$ Å ($d(\text{Cu1-C4})$) sind die Cu- C_{Olefin} -Abstände ähnlich zu den für **47** ($2.043(2)$ Å) ermittelten. Auf Grund der intermolekularen Kontakte zwischen den Sauerstoffatomen O2, O3 sowie O4 der Bis(triflyl)imidanionen und den Protonen H5 und H6 der Wassermoleküle, die weit unterhalb der Summe der entsprechenden VAN DER WAALS-Radien (2.9 Å^[37]) liegen, kommt es zur Ausbildung eines Wasserstoffbrückennetzwerkes. Relevant sind dabei folgende Wechselwirkungen: $d(\text{O2...H6}) = 2.35(5)$ Å, $d(\text{O3...H6}) = 2.34(5)$ Å und $d(\text{O4...H5}) = 2.16(5)$ Å.

Im Falle des Silber(I)-Komplexes **48** wurden zwecks Identifizierung und Charakterisierung Röntgenstrukturanalyse sowie NMR-Spektroskopie angewendet. Während der Probenvorbereitung für die Elementaranalyse kam es zur Freisetzung von Ethen, was durch eine IR-spektroskopische Untersuchung des zurückgebliebenen Feststoffes bestätigt wurde, da im Infrarotspektrum keine C=C-Streckschwingung auftrat. Daher wird angenommen, dass sich das Gleichgewicht von Reaktion (1) (Schema 13) zugunsten der Edukte verschiebt, wenn Komplex **48** als Feststoff bei Raumtemperatur gehandhabt wird. Folglich ist die Langzeitstabilität von **48** vermutlich nur in Lösung und/oder bei tieferen Temperaturen zu gewährleisten.



Schema 13 Gleichgewicht zwischen Silber(I)-bis(triflyl)imid und dem korrespondierenden Diethenkomplex **48**.

Gestützt werden diese Vermutungen durch die Tatsache, dass der im Ethengasstrom getrocknete Feststoff in Dichlormethan schlecht löslich war, was darauf hindeutet, dass zum Großteil das in diesem Solvens nahezu unlösliche Ausgangsmaterial **32** vorlag. Bezüglich der $^1\text{H-NMR}$ -Resonanz des freien Ethens zeigt das Protonen-NMR-Spektrum von **48** eine Tieffeldverschiebung von 0.37 ppm, während für δ_c eine Hochfeldverschiebung von 8.1 ppm beobachtet wird, was eine in Lösung existierende Wechselwirkung zwischen dem Silber(I)-Ion und Ethen anzeigt. Interessanterweise befinden sich die entsprechenden chemischen Verschiebungen, die für Lösungen von $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)_3][\text{Al}(\text{OC}(\text{CF}_3)_3)_4]^{[88a]}$ und $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)_2\{\text{Al}(\text{OCH}(\text{CF}_3)_2)_4\}]^{[88b]}$ in $[\text{D}_2]\text{CH}_2\text{Cl}_2$ berichtet wurden, in den für **48** beobachteten Bereichen. Dies legt die Vermutung nahe, dass in allen genannten Fällen ähnliche Spezies in Lösung vorliegen. Jedoch weichen neuere NMR-Daten von

[Ag(C₂H₄)₃][Al(OC(CF₃)₃)₄] in demselben Lösungsmittel signifikant von den vormals berichteten ab, besonders in Hinblick auf δ_c .^[88b] Das ¹⁹F-NMR-Spektrum von **48** zeigt für das Signal der CF₃-Gruppe - im Rahmen der Messgenauigkeit - dieselbe chemische Verschiebung wie im Falle von **32**.

Die Festkörperstruktur der monomeren Silber(I)-Verbindung **48** ist in Abbildung 21 dargestellt.

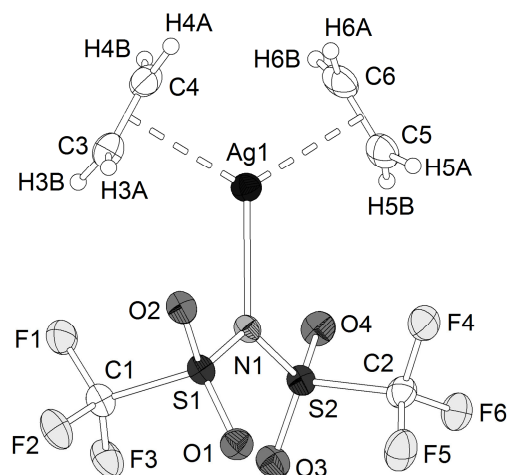


Abbildung 21 Molekülstruktur von [Ag(C₂H₄)₂(NTf₂)] (**48**). Ausgewählte Bindungslängen d (in Å) und -winkel \angle (in °): Ag1-N1 = 2.343(2), Ag1-C3 = 2.413(3), Ag1-C4 = 2.415(3), Ag1-C5 = 2.414(3), Ag1-C6 = 2.431(3), N1-S1 = 1.594(2), N1-S2 = 1.608(2), S1-O1 = 1.429(2), S1-O2 = 1.425(2), S2-O3 = 1.425(2), S2-O4 = 1.424(2); S1-N1-S2 = 122.56(14).

Verbindung **48** stellt erst das zweite Beispiel eines nicht-ionischen Silber(I)-Diethen-Komplexes dar. Das Silberatom in Komplex **48** ist im Wesentlichen trigonal-planar koordiniert, und zwar durch das Stickstoffatom des N(Tf)₂⁻-Liganden und zwei η^2 -gebundene Ethenmoleküle. Der Wert für die Ag1-N1-Bindungslänge (2.343(2) Å) befindet sich im erwarteten Bereich.^{xiv} Des Weiteren existieren zwei intermolekulare Ag...O-Kontakte innerhalb der Summe der relevanten VAN DER WAALS-Radien (3.2 Å^[37]), einer oberhalb und einer unterhalb der (C3-C4)_{zentroid}-Ag1-N1-Ebene, mit einem kürzesten Abstand von 2.8509(18) Å. Als Folge der Koordination des Ethens an Silber(I) wird eine Verlängerung der C=C-Bindung (1.332(5) Å; gemessen bei 100(2) K) im Vergleich zu kristallinem Ethen (1.3137 Å; gemessen bei 85 K^[90]) beobachtet. Wie erwartet ist dieser Effekt kleiner als im Falle des Kupfer(I)-Ethen-Komplexes **47**. Die C=C-Bindungen in [Ag(C₂H₄)₂{Al(OCH(CF₃)₂)₄}]^[88b] sind mit 1.344(3) Å und 1.345(3) Å (gemessen bei 100 K) geringfügig länger als die für **48** gefundenen. Entsprechend sind die für letztere, literaturbekannte Verbindung bestimmten Ag-C-Abstände, die im Bereich von 2.355(2) Å bis 2.413(2) Å variieren, kürzer als diejenigen von **48** (2.413(3) Å - 2.431(3) Å).

2.2.7 Reaktivität gegenüber Kohlenmonoxid

Die Existenz der Komplexe [Cu(CO)_{*n*}(NTf₂)] ($n = 1 - 3$) wurde 1999 von STRAUSS *et al.* berichtet, wobei der Dicarbonylkomplex das erste Beispiel eines strukturell charakterisierten Kupfer(I)-

^{xiv} Eine Struktursuche zu dem Fragment Q₂-Ag-N(SO₂)₂ (Q = Nichtmetall; Koordinationszahl = 3) ergab fünf Treffer, wobei $d(\text{Ag-N})$ zwischen 2.234 Å und 2.423 Å beträgt.

Polycarbonyls darstellt.^[13b] STRAUSS und Mitarbeiter setzten im Rahmen ihrer Experimente Dichlormethanlösungen ein, die äquimolare Mengen von $[\text{Cu}(\text{Mes})]$ und HNTf_2 enthielten. Auf Grund der in Kapitel 2.1.1 vorgestellten Ergebnisse ist davon auszugehen, dass dabei *in situ* $[\text{Cu}(\eta^3\text{-MesH})_2][\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ (**30**) erzeugt wurde. Um die Reaktivität von **30** und $[\text{Cu}(\text{Et}_2\text{O})(\text{NTf}_2)_2]$ (**31**) gegenüber Kohlenmonoxid zu vergleichen, wurde in eine 0.5 M Lösung von **31** in Dichlormethan mittels einer Metallkanüle etwa 1 min lang Kohlenmonoxidgas eingeleitet.^[91] Aus der Reaktionslösung fiel innerhalb kurzer Zeit ein farbloser, kristalliner Niederschlag aus. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle wurden erhalten, indem die überstehende Lösung im CO-Gegenstrom in ein weiteres SCHLENK-Rohr überführt und bei Raumtemperatur aufbewahrt wurde. Die Bestimmung der Zellkonstanten hatte zum Ergebnis, dass es sich um die literaturbekannte Verbindung $[\text{Cu}(\text{CO})_2(\text{NTf}_2)]$ ^[13b] handelte. Nachdem der zuvor zurückgebliebene kristalline Feststoff 30 Minuten lang im Feinvakuum getrocknet worden war, wurde er IR-spektroskopisch untersucht. Dabei wurde eine Absorptionsbande bei 2160 cm^{-1} beobachtet. Dieser Wert stimmt gut mit demjenigen überein, der von STRAUSS *et al.* für den Monocarbonylkomplex angegeben wurde (2162 cm^{-1}).^[13b]

Des Weiteren wurde Kohlenmonoxid für etwa 2 min in eine 1 M Lösung von AgNTf_2 (**32**) in Diethylether eingeleitet.^[91] Nachdem bei Raumtemperatur über Nacht nur eine geringe Menge eines farblosen Feststoffes ausgefallen war, wurde das Lösungsmittel im Argonstrom vollständig entfernt. Das IR-Spektrum des so erhaltenen farblosen Feststoffes weist keine $\text{C}\equiv\text{O}$ -Streckschwingung auf. Eine Wiederholung des Experimentes unter Kühlung der Reaktionslösung auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ könnte möglicherweise zum Erfolg führen.

2.3 NMR-Studie zur Stabilität *in situ* erzeugter Cu(I)- und Ag(I)-Ethen-Spezies

Das Potential der Verbindungen **30**, **31**, **32**, **35** und **36** als reversible Ethenabsorber wurde mit Hilfe von NMR-Experimenten unter Einsatz von NMR-Röhrchen mit J. YOUNG[®]-Ventilen untersucht.

Im Falle von **30**, **31** und **32**, wurden ca. 50 mg der jeweiligen Verbindung in ein NMR-Röhrchen eingewogen. In das evakuierte und auf $-120\text{ }^\circ\text{C}$ ($\text{THF}/\text{Et}_2\text{O}/\text{N}_{20}$) gekühlte NMR-Röhrchen wurde Ethen einkondensiert. Nach Entweichen des überschüssigen Ethens über ein Überdruckventil wurde das Röhrchen verschlossen und verblieb über Nacht im Kältebad, welches am nächsten Tag eine Temperatur von etwa $-5\text{ }^\circ\text{C}$ erreicht hatte. Im Falle von **30** bildeten sich zwei flüssige Phasen, von denen eine vermutlich unkoordiniertes Mesitylen enthielt, während im Falle von **31** und **32** weiterhin Feststoffe vorlagen. ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren der Reaktionsprodukte wurden in $[\text{D}_2]\text{CH}_2\text{Cl}_2$ aufgenommen. Anschließend wurden die Proben bis zur Trockne eingengt und für 1 h bei Raumtemperatur im Feinvakuum ($5 \times 10^{-2}\text{ mbar}$) belassen. Danach wurden wiederum ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren unter Verwendung von $[\text{D}_2]\text{CH}_2\text{Cl}_2$ aufgenommen.

Die Komplexe **35** und **36** wurden *in situ* generiert und in $[\text{D}_2]\text{CH}_2\text{Cl}_2$ gelöst. Durch die jeweilige auf $-78\text{ }^\circ\text{C}$ gekühlte Lösung wurde für ca. 1 min ein Ethengasstrom geleitet. Das Kältebad wurde

entfernt und das NMR-Röhrchen verschlossen, nachdem überschüssiges Olefin über ein Überdruckventil aus der Reaktionsmischung entwichen war. Im Anschluss daran wurden die Proben wie zuvor beschrieben behandelt.

Die chemischen Verschiebungen der isolierten (**47**, **48**) und *in situ* generierten Ethenkomplexe sowie die nach dem Evakuieren der Proben beobachteten Signale sind in Tabelle 10 aufgelistet.

Tabelle 10 Chemische Verschiebungen (in ppm) für $[D_2]CH_2Cl_2$ -Lösungen von freiem Ethen,^[50] **47**, **48** und den *in situ* generierten Komplexen $\{X + C_2H_4\}$ ($X = \mathbf{30}, \mathbf{31}, \mathbf{32}, \mathbf{35}$ und **36**). Darüber hinaus sind für $\{X + C_2H_4\}$ die δ_C - und δ_H -Werte nach Evakuierung der Proben aufgeführt.^a Für δ_H ist unabhängig von der Signalform jeweils nur der Mittelwert angegeben.

	Metall	δ_H	δ_C
C_2H_4 , frei		5.40	123.2
$[Cu(C_2H_4)(NTf_2)]_\infty$ (47)	Cu	5.06	98.2
30 + C_2H_4	Cu	5.26	107.1
30 + C_2H_4 , nach Evakuierung ^b	Cu	5.04	97.9
31 + C_2H_4	Cu	5.05	101.0
31 + C_2H_4 , nach Evakuierung	Cu	5.02	96.6
35 + C_2H_4	Cu	5.19	108.6
35 + C_2H_4 , nach Evakuierung	Cu	4.91	95.8
$[Ag(C_2H_4)_2(NTf_2)]$ (48)	Ag	5.77	115.1
32 + C_2H_4	Ag	5.67	116.7
32 + C_2H_4 , nach Evakuierung ^c	Ag	5.58 ^d	-
36 + C_2H_4	Ag	5.62	117.4
36 + C_2H_4 , nach Evakuierung	Ag	5.74 ^e	-

^a Sofern nicht anders angegeben, erfolgte die Evakuierung der Proben für 1 h bei 25 °C/10⁻² mbar. ^b Die Evakuierung der Probe wurde zunächst für 1 h bei 25 °C/5 × 10⁻² mbar durchgeführt und anschließend für 1 h bei 50 °C/5 × 10⁻² mbar. ^c Auf Grund schlechter Löslichkeit in $[D_2]CH_2Cl_2$ wurden die NMR-Spektren in $[D_2]CH_2Cl_2/[D_8]THF$ aufgenommen. ^d Sehr geringe Signalintensität beobachtet. ^e Signalfläche < 1% derjenigen vor der Evakuierung.

Im Vergleich zu dem ¹H-NMR-Spektrum des freien Ethens werden in den entsprechenden NMR-Spektren der Kupfer(I)-Ethen-Komplexe Hochfeldverschiebungen beobachtet. Im Falle der Silber(I)-Ethen-Verbindungen ist das relevante Signal hingegen jeweils stärker entschirmt als in dem Protonen-NMR-Spektrum von freiem Ethen. Sowohl die Cu(I)- als auch die Ag(I)-Ethen-Spezies zeigen jeweils lediglich ein etwas verbreitertes oder leicht strukturiertes Signal für die Ethenprotonen, was darauf hindeutet, dass die Resonanzen für koordiniertes und unkoordiniertes Ethen koaleszieren. Aus diesem Grund wurde ein ¹H-NMR-Spektrum von $\{\mathbf{32} + C_2H_4\}$ (vgl. Tabelle 10) bei 193 K aufgenommen. Das erhaltene NMR-Spektrum weist jedoch kein Signal im erwarteten Bereich auf, was vermutlich auf eine verringerte Löslichkeit des Komplexes zurückzuführen ist. Ähnliche Ergebnisse wurden von der Gruppe um KROSSING berichtet.^[88b] Bezüglich freien Ethens zeigen sowohl die Cu(I)-Ethen-Spezies als auch die Ag(I)-Ethen-Komplexe eine Hochfeldverschiebung der olefinischen Kohlenstoffatome um mehrere ppm; die Verschiebungen sind im Falle von Kupfer(I) deutlich größer.

Durch die Evakuierung der Proben wird δ_{H} der Ethenreste in den meisten Fällen nur marginal beeinflusst, und zwar unabhängig vom Münzmetall. Im Falle der Silber(I)-Ethen-Komplexe scheint das Olefin im Feinvakuum vollständig entfernt zu werden, was an Hand der sehr schwachen Ethensignale in den ^1H -NMR-Spektren und des Fehlens der entsprechenden Signale in den ^{13}C -NMR-Spektren deutlich wird. Nach Evakuierung der Cu(I) enthaltenden Proben wird eine weitere Hochfeldverschiebung für die ^{13}C -NMR-Resonanzen der Ethenreste beobachtet. Die Kohlenstoff-NMR-Spektren dieser Proben zeigen chemische Verschiebungen in demselben Bereich wie der isolierte Komplex **47**. Diese Beobachtungen lassen zwei mögliche Interpretationen zu: Auf der einen Seite könnte es sich bei den δ_{C} -Werten der *in situ* erzeugten Kupfer(I)-Ethen-Komplexe um gemittelte Werte handeln. Mit anderen Worten: Die ^{13}C -NMR-Resonanzen des freien Ethens und der *in situ* generierten Komplexe, vermutlich ähnlich zu **47**, koaleszieren (siehe oben). Folglich wäre lediglich überschüssiges Ethen durch die Evakuierung der Cu(I) enthaltenden Proben entfernt worden. Auf der anderen Seite sollte die Verschiebung zu höherem Feld mit abnehmender Anzahl der an das Kupfer(I)-Ion koordinierten Olefinliganden zunehmen, und zwar auf Grund der Verstärkung der Metall-Olefin-Wechselwirkung. Möglicherweise interagiert also in mit Ethen gesättigten Lösungen von $\{\mathbf{X} + \text{C}_2\text{H}_4\}$ ($\mathbf{X} = \mathbf{30}, \mathbf{31}, \mathbf{35}$) (Tabelle 10) mehr als ein Ethenmolekül mit einem Kupfer(I)-Ion, so dass auch kationische Spezies der Zusammensetzung $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4)_n]^+$ ($n = 2, 3$) vorliegen könnten. In diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, dass KROSSING und Mitarbeiter auch berichteten, dass die Hochfeldverschiebung des ^{13}C -NMR-Signals von $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)_n]^+$ ($n = 1 - 3$) nicht nur von der Anzahl der Liganden abhängig, sondern auch für molekulare Spezies größer ist.^[88b]

Wie zu erwarten, können die Silber(I) enthaltenden Verbindungen **32** und **36** als reversible Ethenabsorber dienen. Eine Anwendung in membranbasierten Prozessen wäre interessant.

2.4 Versuche zur Darstellung von Au(I)- und Au(III)-bis(trifluormethansulfonyl)imiden

Bisher sind zwar diverse Addukte von AuNTf₂ kristallographisch charakterisiert worden, aber kein Vertreter mit einem vergleichsweise einfach zu substituierenden Liganden, wie zum Beispiel SMe₂. Vielmehr wurden bisher vor allem Phosphine und *N*-heterozyklische Carbene (NHCs) zur Stabilisierung der einwertigen Oxidationsstufe des Goldes verwendet. Von den insgesamt zehn in der *Cambridge Structural Database* gelisteten AuNTf₂-Komplexen stellen sechs Phosphinaddukte dar,^[41a,c-e,g] tragen drei einen NHC-Liganden^[41b] und einer enthält einen Bis(amino)methylidensubstituenten.^[41f] Einkristallstrukturen, die Au(III)-bis(triflyl)imid enthalten, sind nicht bekannt. Eine Suche in der Datenbank *SciFinder*[®] bezüglich der Substruktur AuNTf₂ ergab ausschließlich Treffer für Gold(I).^{xv}

Auf Grund dieser Rechercheergebnisse wurde im Rahmen einer explorativen Studie versucht, Gold(I)- und Gold(III)-bis(triflyl)imide mit vergleichsweise einfach zu verdrängenden Solvens-

^{xv} Die Recherche wurde am 29.07.2011 um 09:23 Uhr durchgeführt.

liganden zu synthetisieren, die, wie im Falle von Cu(I) (Abschnitt 2.1.1), komfortable Präkursoren für weitere Umsetzungen darstellen sollten.

Versuche, die Gold(I)-Verbindung $[\text{Au}(\text{SMe}_2)(\text{NTf}_2)]$ analog zu der literaturbekannten Synthese von $[\text{Au}(\text{PPh}_3)(\text{NTf}_2)]^{[41a]}$ darzustellen, d. h. ausgehend von $[\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}]$ und dem Bis(triflyl)imid-Überträger AgNTf_2 , führten zu keinem einheitlichen Produkt. Es wurde ein braungrauer, in konzentriertem Ammoniak unlöslicher Feststoff erhalten. Es handelte sich folglich nicht um Silberchlorid. Nach Abtrennen des Feststoffes durch Filtration und vollständigem Entfernen des Lösungsmittels wurde ein viskoser Rückstand erhalten, dessen NMR-spektroskopische Untersuchung ergab, dass es sich um ein Produktgemisch handelte. Das ^{19}F -NMR-Spektrum zeigt jedoch nur ein Signal, dessen chemische Verschiebung im Rahmen der Messgenauigkeit identisch mit der des Eduktes HNTf_2 ist. In dem im negativen Modus aufgenommenen APCI-Massenspektrum besitzt das dem NTf_2^- -Anion zuzuordnende Signal die höchste Intensität.

Beim Einsatz von LiNTf_2 als NTf_2^- -Transferreagenz kam es je nach Lösungsmittelwahl zur Bildung elementaren Goldes oder Kristallisation des eingesetzten Goldvorläufers $[\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}]$.

Die Verwendung der BRØNSTED-Säure HNTf_2 hatte einen schmutzig gelben Feststoff zum Ergebnis, der von der Lösung durch Filtration abgetrennt wurde. Die im ^1H -NMR-Spektrum für den gelben Feststoff beobachteten Signale können nicht zugeordnet werden. Das ^{13}C -NMR-Spektrum des Feststoffes zeigt eine im Vergleich zum Edukt $[\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}]$ um 0.7 ppm hochfeldverschobene Resonanz sowie das für die CF_3 -Gruppe des Bis(triflyl)imids erwartete Quartett. Im ^{19}F -NMR-Spektrum erscheint das Signal für die CF_3 -Gruppe im Vergleich zu dem Edukt HNTf_2 um 3.6 ppm hochfeldverschoben. Das nach dem Einengen des Filtrats zurückgebliebene zweiphasige System wurde ebenfalls NMR-spektroskopisch untersucht. Das ^1H -NMR-Spektrum lässt vermuten, dass es sich um den eingesetzten Goldpräkursor handelt, das ^{19}F -NMR-Spektrum deutet auf das Vorliegen von HNTf_2 hin. Durch Kühlen des zweiphasigen Systems auf $-20\text{ }^\circ\text{C}$ wurden farblose Kristalle erhalten, wobei es sich vermutlich wiederum um $[\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}]$ handelte (siehe oben), was aber nicht mittels Röntgenstrukturanalyse überprüft wurde.

Auch die Umsetzung des basischen Gold(I)-Präkursors $[\text{Au}(\text{Mes})_3] \cdot 2\text{ THF}^{[35]}$ mit HNTf_2 , wie sie analog für Cu(I) und Ag(I) durchgeführt wurde (Abschnitte 2.1.1 und 2.1.3), führte nicht zu dem gewünschten Erfolg, sondern zur Bildung kolloidalen Goldes (CASSIUScher Goldpurpur^{xvi, [92]}). Erfolgte die Umsetzung dieser Edukte nicht bei Raumtemperatur, sondern bei $-78\text{ }^\circ\text{C}$ und in Gegenwart des potentiell stabilisierenden Liganden NBD, wurde die Bildung elementaren Goldes beobachtet.

Dass die Versuche zur Darstellung von $[\text{Au}(\text{SMe}_2)(\text{NTf}_2)]$ im Vergleich zu den für Kupfer(I) und Silber(I) erzielten Ergebnissen (Abschnitte 2.1.1 und 2.1.3) ausnahmslos scheiterten, ist vermutlich auf folgende Tatsache zurückzuführen: Gold und seine Verbindungen weisen nicht nur innerhalb der Gruppe der Münzmetalle, sondern auch unter den benachbarten Elementen der 6. Periode (Ir, Pt, Hg, Tl), außergewöhnliche Eigenschaften auf. Unter anderem lässt sich dies damit begründen, dass die Außenelektronen des Goldes besonders hohen relativistischen Effekten unterliegen, was

^{xvi} Benannt nach dem Arzt A. CASSIUS aus Leiden. Es handelt sich dabei um eine Adsorptionsverbindung von kolloidalem Gold und kolloidalem Zinndioxid.

eine deutliche 6s- und eine schwächere 6p-Orbitalkontraktion sowie eine 5d-Orbitalexpansion zur Folge hat.^[92] Im Gegensatz zu Silber(I) neigt Gold(I) zur Disproportionierung in Gold(III) und elementares Gold, sofern weiche, π -acide Liganden fehlen.

Des Weiteren konnten auch die gewünschten Solvensaddukte des Gold(III)-bis(triflyl)imids nicht isoliert werden. Bei dem Versuch, Au_2O_3 mit HNTf_2 in dem potentiell koordinierenden Solvens Tetrahydrofuran umzusetzen, erfolgte die ringöffnende Polymerisation des zyklischen Ethers. Wurde Acetonitril als Lösungsmittel gewählt, so wurde eine geringe Menge eines metallisch glänzenden Feststoffes erhalten, dessen Zusammensetzung nicht aufgeklärt werden konnte. Ein Grund dafür war die für massenspektrometrische Untersuchungen zu geringe Löslichkeit in Dichlormethan.

Das Digerieren eines Gemisches aus $\text{Au}(\text{OH})_3$ und HNTf_2 in Diethylether sowie die Umsetzung von AuCl_3 mit AgNTf_2 in Diethylether führten ebenfalls nicht zu definierten Produkten. In letzterem Falle wurde ein brauner Feststoff erhalten, der mittels Filtration von der gelben Lösung abgetrennt wurde. Sowohl von dem braunen Feststoff als auch von dem viskosen, braunen Rückstand, welcher durch Einengen des Filtrates erhalten wurde, wurden NMR-Spektren aufgenommen. Das ^1H -NMR-Spektrum des Feststoffes und des Öles zeigen tieffeldverschobene Diethylether-Signale, wobei im Falle des Feststoffes zwei Signalsätze für koordinierten Diethylether beobachtet werden. Die ^{19}F -NMR-Spektren beider Substanzen zeigen jeweils zwei Signale mit einem Integralverhältnis von 99.5 : 0.5 beziehungsweise 97.8 : 2.2. Dabei sind die δ_{F} -Werte im Rahmen der Messgenauigkeit für beide Substanzen identisch. Die chemische Verschiebung des Signals mit der größeren Fläche ist nahezu identisch mit derjenigen von HNTf_2 . Das braune Öl wurde außerdem mit Hilfe von ESI- und APCI-Massenspektrometrie untersucht, was jedoch lediglich die Identifizierung des NTf_2^- -Anions zuließ.

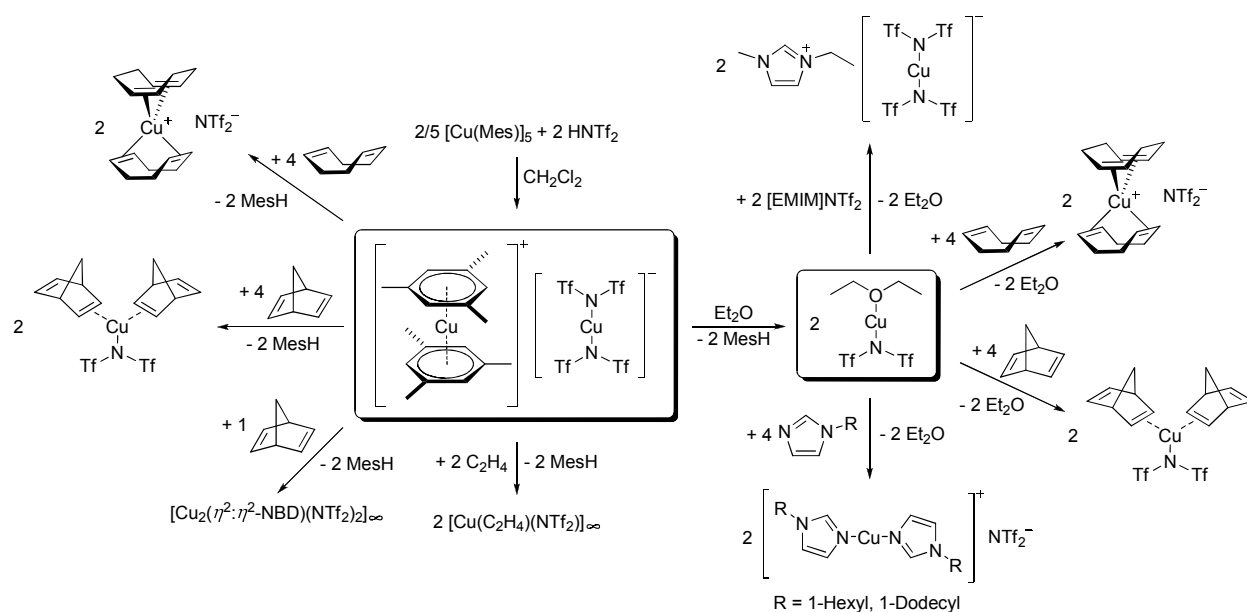
Details zu den durchgeführten Versuchen sind sowohl für Gold(I) als auch für Gold(III) in tabellarischer Form im Experimentellen Teil zu finden.

3 Fazit

Die bisher sehr geringe Anzahl an literaturbekannten, strukturell charakterisierten Verbindungen der Bis(trifluormethansulfonyl)imide der einwertigen Münzmetallkationen Cu^+ und Ag^+ konnte um einige Vertreter ergänzt werden. Im Falle des Kupfer(I)-bis(triflyl)imids (CuNTf_2) sind die Festkörperstrukturen von $[\text{Cu}(\text{CO})_2(\text{NTf}_2)]$, $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{NTf}_2$, $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2]\text{NTf}_2$ und $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{NTf}_2)]$ (IPr = 1,3-Bis(diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden) in der Literatur beschrieben. In der *Cambridge Crystallographic Database* sind aktuell fünf Datensätze von Kristallstrukturen hinterlegt, in denen zugleich Silber(I) und Bis(triflyl)imid enthalten sind.

Die Synthese und Charakterisierung dieser beiden Münzmetall-Bis(triflyl)imide als Edukte für die sich anschließenden Reaktivitätsstudien stand zunächst im Fokus des Interesses. Bei dem Versuch, reines CuNTf_2 gemäß den Literaturangaben ausgehend von Mesitylkupfer und Bis(trifluormethan-

sulfonyl)imid (HNTf₂) darzustellen, wurde davon abweichend gefunden, dass das bei der Reaktion entstehende Nebenprodukt Mesitylen in der Koordinationssphäre des Kupfers verbleibt. Die ionisch aufgebaute Verbindung [Cu(η^3 -MesH)₂][Cu(NTf₂)₂] (**30**) konnte in Reinform reproduzierbar dargestellt werden. Um reines CuNTf₂ herzustellen, wurde versucht **30** aus Diethylether umzukristallisieren. Dabei wurde allerdings erneut ein Solvensaddukt von CuNTf₂, nämlich [Cu(Et₂O)(NTf₂)] (**31**), isoliert. Die Darstellung von reinem CuNTf₂ gelang zwar nicht, aber das Etherat **31**, welches ebenfalls in guter Reinheit reproduzierbar dargestellt werden konnte, erwies sich in den folgenden Umsetzungen mit [EMIM]NTf₂, 1-Alkylimidazolen sowie verschiedenen Olefinen (Schema 14) als sehr gutes Ausgangsmaterial, zumal sich der für das weiche Kupfer(I) vergleichsweise harte Donorligand Diethylether leicht durch eine Reihe von *N*-Donorliganden und olefinischen Liganden verdrängen und einfach im Vakuum entfernen ließ. Aber auch ausgehend von [Cu(η^3 -MesH)₂][Cu(NTf₂)₂] (**30**) ließ sich eine Vielzahl von wohldefinierten Verbindungen isolieren (Schema 14).

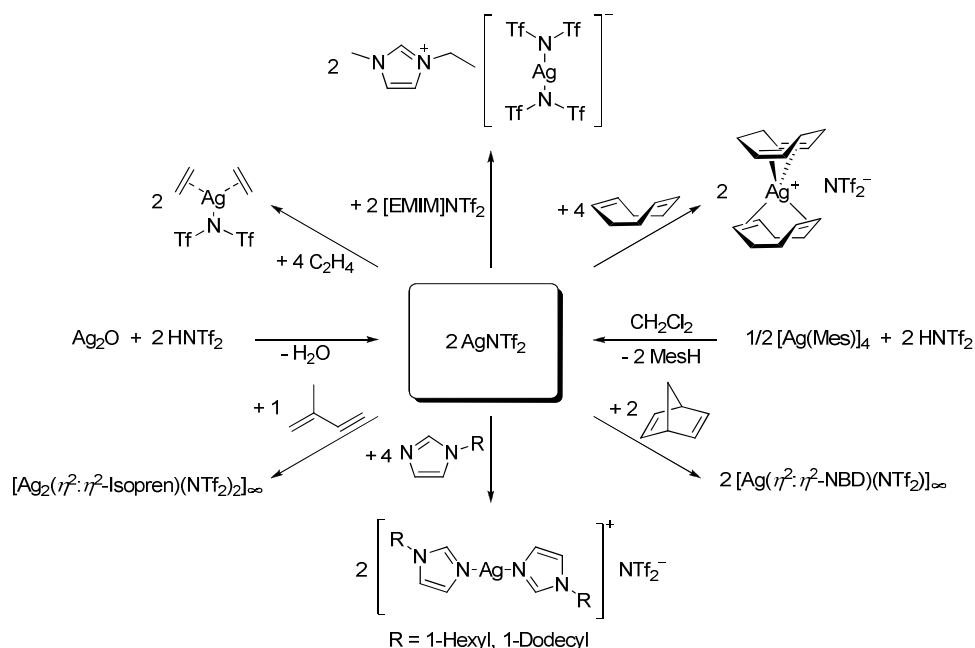


Schema 14 Darstellung von [Cu(η^3 -MesH)₂][Cu(NTf₂)₂] (**30**), Umsetzung von **30** zu [Cu(Et₂O)(NTf₂)] (**31**) und erfolgreiche Umsetzungen von **30** und **31** mit der RTIL [EMIM]NTf₂, 1-Alkylimidazolen und diversen Olefinen.

Außerdem wurde ein Beitrag zur Aufklärung der bisher kaum untersuchten molekularen Interaktionen zwischen den genannten Bis(trifluormethansulfonyl)imiden und bei Raumtemperatur flüssigen ILs geleistet. Im Falle des Kupfer(I)-bis(triflyl)imid gelang nicht nur die Reindarstellung, sondern auch die strukturelle Charakterisierung von [EMIM][Cu(NTf₂)₂] (**35**).

Für Silber(I)-bis(triflyl)imid sind die Darstellung, z. B. ausgehend von Ag₂O und HNTf₂, sowie dessen Charakterisierung in der Literatur gut beschrieben. Obwohl dieses Metallsalz vielfältige Anwendung findet, vom Einsatz als Transferreagenz zur Einführung des NTf₂-Liganden, über die Verwendung in elektrochemischen Studien bis hin zur Anwendung in membranbasierten Olefin/Paraffin-Separationsprozessen, erfolgte die Aufklärung der Einkristallstruktur dieser

Verbindung bisher nicht. Letztere gelang jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit. Die Tatsache, dass AgNTf_2 (**32**) im Festkörper als Polymer vorliegt, erklärt die schlechte Löslichkeit dieser Verbindung in nicht-koordinierenden Solventien wie Dichlormethan und die gute Löslichkeit in potentiell koordinierenden Lösungsmitteln wie beispielsweise Diethylether. Schema 15 gibt einen Überblick über die erfolgreich durchgeführten Reaktionen von AgNTf_2 (**32**) mit der RTIL $[\text{EMIM}]\text{NTf}_2$, 1-Alkylimidazolen und diversen Olefinen.



Schema 15 Darstellung von AgNTf_2 (**32**) ausgehend von Ag_2O beziehungsweise $[\text{Ag}(\text{Mes})_4]$ sowie Reaktivität von **32** gegenüber der RTIL $[\text{EMIM}]\text{NTf}_2$, 1-Alkylimidazolen und verschiedenen Olefinen.

Während in der Literatur beispielsweise die ionischen Spezies $[\text{Ag}(\text{Olefin})]\text{NTf}_2$ (Olefin = 1-Penten, 1-Hexen, Isopren) und $[\text{Ag}(\text{Propen})_x]\text{NTf}_2$ ($x \approx 1.7$, $p_{\text{Propen}} = 1$ bar) formuliert werden, gelang es im Rahmen dieser Arbeit mittels Röntgenstrukturanalyse, die Neutralkomplexe $[\text{Ag}_2(\eta^2:\eta^2\text{-Isopren})(\text{NTf}_2)_2]_\infty$ (**46**) und $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{NTf}_2)]$ (**48**) nachzuweisen. Somit ist eine ionische Struktur der in der Literatur postulierten Verbindungen in Frage zu stellen.

Ausgehend von $[\text{Cu}(\eta^3\text{-MesH})_2][\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ (**30**) konnte der Ethenkomplex $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{NTf}_2)]_\infty$ (**47**) in Form von Einkristallen gewonnen werden. Außerdem wurden die beiden neuen ionisch aufgebauten Komplexe $[\text{EMIM}][\text{M}(\text{NTf}_2)_2]$ ($\text{M} = \text{Cu}$ **35**, Ag **36**) als potentielle Chemisorber für Ethen getestet. In einer NMR-Studie zur Stabilität von Cu(I)- und Ag(I)-Ethen-Spezies erwiesen sich die Silber(I) enthaltenden Verbindungen **32** und **36** erwartungsgemäß als reversible Ethenabsorber.

An Hand der Kristallstrukturen der Lösungsmitteladdukte zweier neuer Kupfer(I)-perfluorphenylperfluoralkylsulfonylimide, $[\text{Cu}(\text{Et}_2\text{O})(\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Tf})]$ (**33**) und $[\text{Cu}(\eta^3\text{-MesH})(\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Nf})_2]$ (**34**), die mit dem NTf_2^- -Anion verwandte Sulfonylimide enthalten, konnte kein Trend hinsichtlich der Beeinflussung der Koordinationssphäre des Kupferatoms infolge der unterschiedlichen Gruppenelektro negativitäten (qualitativ: $\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Tf}^- \approx \text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Nf}^- \ll \text{NTf}_2^-$) der drei verwendeten Sulfonylimide ermittelt werden.

Abschließend kann festgestellt werden, dass das NTf_2^- -Anion in nahezu allen in diesem Kapitel präsentierten Verbindungen nicht als schwach koordinierendes Anion fungiert, sondern als Ligand. Wie für die weichen einwertigen Münzmetallionen zu erwarten, treten dabei stets starke Bindungen über das Stickstoffatom des Bis(triflyl)imids auf. Zusätzlich gehen die Sauerstoffatome der NTf_2^- -Liganden in vielen Fällen starke Bindungen und/oder sekundäre Wechselwirkungen mit dem jeweiligen Münzmetall ein.

4 Experimenteller Teil

4.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Sofern erforderlich, wurde unter Anwendung von SCHLENK-Techniken gearbeitet. Lösungsmittel wurden nach Trocknung und Reinigung gemäß den allgemein üblichen Methoden^[93] unter Inertgasatmosphäre in Absorptionssäulen über Al_2O_3 /Molekularsieb 3 Å/R3-11G Katalysator (BASF SE) aufbewahrt. Bei IOLITEC GmbH erworbenes $[\text{EMIM}]\text{NTf}_2$ wurde ohne weitere Reinigung verwendet. 1,5-Cyclooctadien (COD) (99%) und 2,5-Norbornadien (NBD) (stabilisiert, $\geq 97\%$) wurden bei den Firmen ALDRICH beziehungsweise MERCK KGaA gekauft und ebenso wie Isopren (2-Methylbuta-1,3-dien) mittels Vakuumdestillation gereinigt. Ethen (AIR LIQUIDE, 99.9%) wurde getrocknet (Molekularsieb 3 Å) und deoxygeniert (R3-11G Katalysator, BASF SE). Kohlenmonoxid (MESSER GRIESHEIM, 99.95%) wurde zwecks Trocknung durch eine mit P_4O_{10} gefüllte Säule geleitet. Sämtliche Reaktionen, an denen Silber(I)-, Gold(I)- oder Gold(III)-haltige Verbindungen beteiligt waren, wurden unter Lichtausschluss durchgeführt.

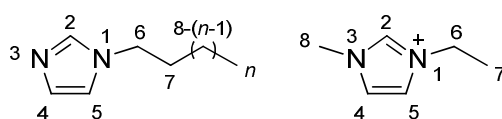
Einige Chargen der in der eigenen Arbeitsgruppe von T. LINDER^[45,94] hergestellten Pentafluorphenylperfluoralkylsulfonylimide $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Tf}$ und $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Nf}$ waren mit H_2SO_4 verunreinigt. Sie wurden daher vor dem Gebrauch gereinigt, indem sie in Diethylether gelöst und H_2SO_4 -Reste mit Wasser extrahiert wurden. Nach Trocknen der vereinigten organischen Phasen über Na_2SO_4 und Entfernen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer wurde eine Sublimation des jeweiligen Feststoffes durchgeführt, wobei jeweils ein kristalliner, farbloser Feststoff erhalten wurde.

Die Herstellung von Bis(trifluormethansulfonyl)imid (HNTf_2) erfolgte analog zu der Methode von DESMARTEAU *et al.*,^[3] jedoch ausgehend von Lithiumbis(trifluormethansulfonyl)imid (LiNTf_2 , MERCK KGaA, 99%). Da das Reaktionsprodukt mit H_2SO_4 verunreinigt war, wurde eine zweite Sublimation aus einem Gemisch dieses Rohproduktes (ca. 100 g) und $(\text{HPO}_3)_\infty$ ^{xvii} durchgeführt. HNTf_2 wurde auch direkt ausgehend von LiNTf_2 und $(\text{HPO}_3)_\infty$ dargestellt. $[\text{Cu}(\text{Mes})]_5$, $[\text{Ag}(\text{Mes})]_4$, $[\text{Au}(\text{Mes})]_5 \cdot 2 \text{ THF}$ und $[\text{Au}(\text{CO})\text{Cl}]$ wurden entsprechend literaturbekannter Synthesevorschriften dargestellt.^[35] 1-Hexylimidazol (Im^6) und 1-Dodecylimidazol (Im^{12}) wurden gemäß der in **Kapitel I** beschriebenen Synthesevorschrift dargestellt. AuCl wurde durch Erhitzen von $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{ H}_2\text{O}$

^{xvii} Es wurde ein Gemisch aus 100 g 85%iger H_3PO_4 und 100 g P_4O_{10} eingesetzt.

(CHEMPUR) unter Entstehung von Chlor- und Chlorwasserstoffgas erhalten,^[95a] die Herstellung von $[\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}]$ erfolgte analog zu einer Literatursynthese,^[96] aber ausgehend von $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$. Durch Umsetzung mit überschüssigem Na_2CO_3 in wässriger Lösung wurde in Anlehnung an eine literaturbekannte Synthesevorschrift, jedoch unter Verwendung von $\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$ anstelle von KAuCl_4 , $\text{Au}(\text{OH})_3$ synthetisiert.^[97] AuCl_3 wurde bei ALFA AESAR erworben, Au_2O_3 bei ALDRICH.

^1H -, ^{13}C - und ^{19}F -NMR-Spektren wurden an einem BRUKER DPX-250-, AV-300-, DRX-400-, DRX-500- oder AV-500-Spektrometer bei 300 K aufgenommen. Die Multiplizitäten der Signale werden durch folgende Abkürzungen angegeben: s = Singulett, d = Dublett, dd = Dublett vom Dublett, t = Triplett, q = Quartett, quin = Quintett, sept = Septett, m = Multipllett, br = breites Signal, p = pseudo. Für die Zuordnung der Signale werden folgende Atomnummierungen verwendet:



Schema 16 Atomnummierung für ein 1-Alkylimidazol (Im^n , $n = 6, 12$) und für das 1-Ethyl-3-methylimidazoliumkation.

APCI- und ESI-Massenspektren wurden unter Einsatz von Dichlormethan oder Acetonitril als Solvens aufgenommen.

Die Abbildungen der Kristallstrukturen wurden mit dem Programm DIAMOND 3.2g generiert.^[98] Sofern nicht anders angegeben, sind die Ellipsoide für 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. In den meisten Fällen sind die Wasserstoffatome aus Gründen der Übersichtlichkeit nicht gezeigt. Alle Recherchen hinsichtlich Festkörperstrukturen beziehungsweise Strukturmotiven wurden unter Verwendung der *Cambridge Structural Database* (Version 5.32, letzte Aktualisierung: Mai 2011) durchgeführt.

4.2 Synthesen

Die im Folgenden mit # gekennzeichneten Synthesen wurden erstmals im Rahmen der von ROSENAU angefertigten Bachelorarbeit durchgeführt,^[91] welche die Autorin der vorliegenden Arbeit betreute. Sofern zum Zeitpunkt der Abgabe der Bachelorarbeit noch nicht erschöpfend erfolgt, führte die Autorin dieser Arbeit die Reindarstellung und/oder Charakterisierung der Verbindungen durch. Darüber hinaus wurden in Einzelfällen alternative Syntheserouten getestet.

Modifizierte Darstellung von HNTf₂^{xviii,[99]}

Auf Grund der Tatsache, dass analog zu DESMARTEAU *et al.*^[3] hergestelltes Bis(trifluormethansulfonyl)imid durch H₂SO₄ verunreinigt war (vgl. Abschnitt 4.1), wurde eine alternative Syntheseroute entwickelt, und zwar unter Verwendung von (HPO₃)_∞. Während im Falle von DESMARTEAU *et al.*^[3] die Bildung von Na₂SO₄ die Triebkraft der Reaktion darstellt, entsteht bei der im Folgenden beschriebenen Darstellungsmethode Li₃PO₄.

Unter Eiskühlung wurden 85%ige H₃PO₄ (10.00 g, 102.04 mmol) und P₄O₁₀ (26.50 g, 93.35 mmol) miteinander gemischt. Anschließend wurde die hochviskose Masse auf 50 °C erwärmt und für ca. 30 min bei dieser Temperatur belassen. Zu der auf diese Weise *in situ* hergestellten (HPO₃)_∞ wurde LiNTf₂ (8.62 g, 30.03 mmol) gegeben und eine Sublimation (2.5 h, 65 °C - 70 °C/1.0 - 1.5 × 10⁻² mbar) des Reaktionsgemisches durchgeführt. Das Produkt wurde in Form eines farblosen, kristallinen Feststoffes isoliert. **Ausbeute:** 5.74 g (68%).

Anmerkung: Um Verunreinigungen durch Phosphat auszuschließen, wurde eine wässrige Lösung von HNTf₂ mit einer wässrigen Lösung von Zirkonylchlorid versetzt. Da das Ausfallen eines Niederschlages ausblieb, wurden derartige Verunreinigungen ausgeschlossen.

[Cu(η^3 -MesH)₂][Cu(NTf₂)₂] (30)

In einem SCHLENK-Rohr wurde zu [Cu(Mes)]₅ (1.83 g, 2.00 mmol) bei Raumtemperatur eine Lösung von HNTf₂ (2.81 g, 10.00 mmol) in CH₂Cl₂ (20 mL) gegeben, woraufhin das Lösungsmittel sofort zu sieden begann. Die Farbe der Reaktionsmischung änderte sich von rot über gelb zu farblos. Es wurde über einen Spritzenfilter filtriert und das Lösungsmittel vollständig im Feinvakuum entfernt, woraufhin **30** als feinkristalliner, farbloser Feststoff erhalten wurde. **Ausbeute:** 4.42 g (95%).

¹H-NMR (250.1 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = 2.32-2.52 (m, 18 H; CH₃), 6.97-7.15 (m, 6 H; CH) ppm.

¹³C-NMR (62.9 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = 21.2 (CH₃), 119.6 (q, ¹J_{CF} = 323 Hz; CF₃), 121.3 (CH), 136.2 (CCH₃) ppm. ¹⁹F-NMR (282.4 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = -74.8 (CF₃) ppm. **IR** (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3054 (vw), 2965 (vw), 2931 (vw), 2864 (vw), 1816 (vw), 1590 (w), 1573 (w), 1500 (vw), 1464 (w), 1388 (s), 1376 (s), 1323 (w), 1299 (w), 1217 (s), 1194 (vs), 1130 (vs), 1039 (m), 1022 (m), 967 (vs), 861 (m), 839 (m), 765 (w), 690 (w), 660 (m), 606 (vs), 566 (vs), 534 (w), 507 (vs) cm⁻¹. **APCI-MS (negativer Modus):** m/z (%) = 279.9171 (35, [NTf₂]⁻; berechnet für C₂F₆NO₄S₂: 279.9178), 337.8755 (100, [NTf₂+NaCl]⁻; berechnet für C₂ClF₆NNaO₄S₂: 337.8765), 416 (16). **Elementaranalyse** berechnet für C₂₂H₂₄Cu₂F₁₂N₂O₈S₄ (927.78 g/mol): C 28.48, H 2.61, N 3.02%; gefunden: C 28.08, H 2.42, N 3.34%. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **30** wurden aus CH₂Cl₂ bei -20 °C erhalten.

^{xviii} Der Versuch wurde unter Anleitung der Autorin der vorliegenden Dissertation von S. HELMSTETTER durchgeführt.^[99a] T. BERGHOLZ aus der eigenen Arbeitsgruppe verwendete ebenfalls (HPO₃)_∞ im Rahmen der Darstellung von HNTf₂, isolierte das Produkt nach Sublimation (52 h, 90 °C, 2.0 × 10⁻² mbar) allerdings in 91%iger Ausbeute.^[99b]

[Cu(Et₂O)(NTf₂)] (31)

Um Komplex **31** zu synthetisieren, wurde **30** (2.25 g, 2.43 mmol) in einem Überschuss an Et₂O (25 mL) gelöst. Durch Lagerung der erhaltenen Lösung bei –30 °C über Nacht wurden farblose nadelförmige Kristalle erhalten. Die überstehende Lösung wurde mittels einer Spritze bei –35 °C entfernt und der farblose, kristalline Feststoff mit auf –35 °C gekühltem Ether gewaschen. Nach Entfernen des Lösungsmittels wurde der Feststoff im Feinvakuum getrocknet und **31** in Form farbloser Nadeln isoliert. **Ausbeute:** 1.12 g (55%). **¹H-NMR** (300.1 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = 1.46 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6 H; CH₃), 3.87 (q, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 4 H; CH₂) ppm. **¹³C-NMR** (62.9 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = 16.2 (CH₃), 72.5 (CH₂), 119.7 (q, ¹J_{CF} = 322 Hz; CF₃) ppm. **¹⁹F-NMR** (282.4 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = –75.1 (CF₃) ppm. **IR** (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 2981 (w), 2955 (vw), 2937 (vw), 2909 (w), 2876 (vw), 1813 (vw), 1490 (vw), 1458 (w), 1448 (w), 1378 (s), 1365 (s), 1301 (w), 1235 (m), 1195 (vs), 1150 (m), 1124 (s), 1085 (m), 1049 (m), 1038 (m), 970 (vs), 926 (m), 850 (m), 834 (m), 763 (w), 656 (m), 601 (vs), 567 (vs), 534 (m), 508 (vs) cm⁻¹. **APCI-MS (negativer Modus):** m/z (%) = 279.9172 (35, [NTf₂]⁻; berechnet für C₂F₆NO₄S₂: 279.9178), 337.8756 (100, [NTf₂+NaCl]⁻; berechnet für C₂ClF₆NNaO₄S₂: 337.8765). **Elementaranalyse** berechnet für C₆H₁₀CuF₆NO₅S₂ (417.82 g/mol): C 17.25, H 2.41, N 3.45%; gefunden: C 17.12, H 2.32, N 3.62%. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **31** wurden aus etherischer Lösung bei –20 °C erhalten.

Anmerkung: Bei dem Versuch, Verbindung **31** in Methanol zu lösen, wurde nach kurzer Zeit die Bildung elementaren Kupfers, d. h. Disproportionierung, beobachtet. Nach Filtration über einen Spritzenfilter und Einengen des farblosen Filtrats wurde eine Elementaranalyse des grünen Feststoffes durchgeführt. Cu(NTf₂)₂ · H₂O wird in der Literatur als blassblauer Feststoff beschrieben.^[100] **Elementaranalyse** berechnet für Cu(NTf₂)₂ · MeOH (655.89 g/mol): C 9.16, H 0.61, N 4.27, S 19.56%; gefunden: C 12.77, H 1.95, N 4.40, S 19.37%.

AgNTf₂ (32)

Silber(I)-bis(trifluormethansulfonyl)imid wurde mittels zweier unterschiedlicher Methoden dargestellt, wobei es sich bei *Methode A* um eine geringfügig modifizierte Literaturvorschrift handelt.

Methode A:^[22] Zu einer Lösung von AgNO₃ (15.55 g, 91.54 mmol) in Wasser (275 mL) wurde tropfenweise eine Lösung von NaOH (5.49 g, 137.25 mmol) in Wasser (230 mL) gegeben. Der Niederschlag wurde abfiltriert und mit Wasser bis zur pH-Neutralität der Waschflüssigkeit gewaschen. Anschließend wurde eine Lösung von HNTf₂ (18.00 g, 64.02 mmol) in Wasser (260 mL) hinzugefügt. Die Reaktionsmischung wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Nicht umgesetztes Silbersalz wurde durch Filtration abgetrennt und das Wasser am Rotationsverdampfer entfernt. Der farblose Feststoff wurde aus CH₂Cl₂ umkristallisiert und im Feinvakuum getrocknet, woraufhin **32** als farbloser, feinkristalliner Feststoff erhalten wurde. **Ausbeute:** 12.83 g (52%).

Methode B:[#] Eine Lösung von HNTf₂ (141 mg, 0.50 mmol) in CH₂Cl₂ (4 mL) wurde zu [Ag(Mes)]₄ (114 mg, 0.13 mmol) gegeben. Während der Zugabe änderte sich die Farbe der Reaktionsmischung von gelb zu farblos. Nachdem über Nacht bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde die

Reaktionslösung über einen Spritzenfilter filtriert und das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt, woraufhin **32** in Form eines farblosen, feinkristallinen Feststoffes erhalten wurde. **Ausbeute:** 145 mg (75%).

$^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, $[\text{D}_2]\text{CH}_2\text{Cl}_2/[\text{D}_8]\text{THF}$ (11 : 1)): $\delta = 24.9$ ($[\text{D}_8]\text{THF}$), 67.8 ($[\text{D}_8]\text{THF}$), 120.2 (q, $^1J_{\text{CF}} = 322$ Hz; CF_3) ppm. $^{19}\text{F-NMR}$ (282.4 MHz, $[\text{D}_2]\text{CH}_2\text{Cl}_2/[\text{D}_8]\text{THF}$ (11 : 1)): $\delta = -75.7$ (CF_3) ppm. $^{19}\text{F-NMR}$ (282.4 MHz, $[\text{D}_2]\text{CH}_2\text{Cl}_2$): $\delta = -74.8$ (CF_3) ppm. **IR** (Substanz): $\tilde{\nu} = 1758$ (vw), 1329 (m), 1306 (m), 1196 (vs), 1098 (vs), 1020 (vs), 822 (w), 791 (s), 771 (w), 732 (s), 636 (m), 582 (vs), 567 (vs), 533 (m), 502 (vs), 425 (m), 403 (w) cm^{-1} . **APCI-MS (positiver Modus):** m/z (%) = 106.9044 (100, $[\text{Ag}]^+$; berechnet für Ag: 106.9045), 123 (26), 132 (19), 139 (91), 148 (70), 155 (14), 164 (12), 171 (78), 180 (73), 189 (45), 416 (43), 425 (32), 434 (13). **APCI-MS (negativer Modus):** m/z (%) = 279.9172 (100, $[\text{NTf}_2]^-$; berechnet für $\text{C}_2\text{F}_6\text{NO}_4\text{S}_2$: 279.9178), 337.8758 (47, $[\text{NTf}_2+\text{NaCl}]^-$; berechnet für $\text{C}_2\text{ClF}_6\text{NNaO}_4\text{S}_2$: 337.8765), 422 (65), 424 (85). **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_2\text{AgF}_6\text{NO}_4\text{S}_2$ (388.02 g/mol): C 6.19, N 3.61, S 16.53%; gefunden: C 6.54, N 3.97, S 16.74%. Für eine Röntgenkristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **32** wurden aus CH_2Cl_2 bei -20 °C erhalten, und zwar bei dem Versuch, $[\text{EMIM}][\text{Ag}(\text{NTf}_2)_2]$ (**36**) zu kristallisieren.

Anmerkung: Bei dem Versuch, Verbindung **32** in $[\text{D}_4]\text{MeOH}$ zu lösen, fiel elementares Silber aus, d. h. das Lösungsmittel wurde oxidiert.

Umsetzungen von $[\text{Cu}(\text{Mes})]_5$ mit $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Tf}$

a) Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel

Zu einem Gemisch der Feststoffe $[\text{Cu}(\text{Mes})]_5$ (60 mg, 0.07 mmol) und $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Tf}$ (103 mg, 0.33 mmol) wurde CH_2Cl_2 (5 mL) gegeben, woraufhin eine gelbe Lösung erhalten wurde. Nachdem die Reaktionslösung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde auf 2 mL Lösungsvolumen eingengt und die Lösung mit *n*-Pentan (1 mL) überschichtet. Da bei -20 °C kein Feststoff ausgefallen war, wurde das Lösungsmittelgemisch im Feinvakuum entfernt und der viskose, gelbe Rückstand gefriergetrocknet. Innerhalb einiger Wochen fiel bei Raumtemperatur ein farbloser, kristalliner Feststoff aus dem zunächst erhaltenen Öl aus. Vermutlich wurde bei dieser Reaktion $[\text{Cu}(\text{MesH})(\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Tf})]$ in verunreinigter Form erhalten. $^1\text{H-NMR}$ (250.1 MHz, $[\text{D}_2]\text{CH}_2\text{Cl}_2$): $\delta = 2.29$ -2.46 (m, 9 H; CH_3), 6.89-7.04 (m, 3 H; CH) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (62.9 MHz, $[\text{D}_2]\text{CH}_2\text{Cl}_2$): $\delta = 21.4$ (CH_3), 122.7 (CH), 136.6 (CCH_3) ppm. $^{19}\text{F-NMR}$ (282.4 MHz, $[\text{D}_2]\text{CH}_2\text{Cl}_2$, ohne C_6F_6 -Standard gemessen): $\delta = -164.7$ (t, $^3J_{\text{FF}} = 20$ Hz, 2 F; CF_{meta}), -160.0 (t, $^3J_{\text{FF}} = 21$ Hz, 1 F; CF_{para}), -147.2 (d, $^3J_{\text{FF}} = 20$ Hz, 2 F; CF_{ortho}), -77.5 (s, 3 F; CF_3) ppm. **ESI-MS (negativer Modus):** m/z (%) = 313.9527 (100, $[\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Tf}]^-$; berechnet für $\text{C}_7\text{F}_8\text{NO}_2\text{S}$: 313.9527), 395.8809 (1, $[\text{Cu}(\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Tf})+\text{F}]^-$; berechnet für $\text{C}_7\text{CuF}_9\text{NO}_2\text{S}$: 395.8797), 557.8779 (< 1, $[\text{Cu}(\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Tf})+\text{N}(\text{C}_6\text{F}_5)]^-$; berechnet für $\text{C}_{13}\text{CuF}_{13}\text{N}_2\text{O}_2\text{S}$: 557.8763), 651 (27).

b) Verwendung von Diethylether als Lösungsmittel

Ein Gemisch der Feststoffe $[\text{Cu}(\text{Mes})]_5$ (51 mg, 0.06 mmol) und $\text{HN}(\text{C}_6\text{F}_5)\text{Tf}$ (88 mg, 0.28 mmol) wurde in Et_2O (5 mL) gelöst. Nachdem die farblose Reaktionslösung 1 h lang bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde das Reaktionsgefäß über Nacht bei -20 °C

aufbewahrt, woraufhin ein farbloser Feststoff ausfiel. Unter Kühlung wurde mittels einer Spritze die überstehende Lösung entfernt. Der Feststoff wurde mit kaltem Et₂O bei -40 °C gewaschen. Nach Umkristallisation aus etherischer Lösung (2 mL Et₂O) bei -20 °C wurde der kristalline, farblose Feststoff durch Dekantieren der überstehenden Lösung isoliert und im Feinvakuum getrocknet. **Ausbeute:** ca. 60%. **¹H-NMR** (250.1 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = 1.41 (t, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 6 H; OCH₂CH₃), 3.80 (q, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 4 H; OCH₂CH₃) ppm. **¹³C-NMR** (62.9 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = 16.1 (OCH₂CH₃), 71.4 (OCH₂CH₃) ppm. **¹⁹F-NMR** (282.4 MHz, [D₂]CH₂Cl₂, ohne C₆F₆-Standard gemessen): δ = (-164.7)-(-165.1) (m, 2 F; CF_{meta}), -160.4 (t, ³J_{FF} = 21 Hz, 1 F; CF_{para}), -147.2 (d, ³J_{FF} = 22 Hz, 2 F; CF_{ortho}), -77.9 (s, 3 F; CF₃) ppm. **ESI-MS (negativer Modus):** m/z (%) = 181 (5), 313.9531 (100, [N(C₆F₅)Tf]⁻; berechnet für C₇F₈NO₂S: 313.9527). **Elementaranalyse** berechnet für CuN(C₆F₅)Tf · Et₂O (C₁₁H₁₀CuF₈NO₃S, 451.80 g/mol): C 29.24, H 2.23, N 3.10, S 7.10%; berechnet für CuN(C₆F₅)Tf: C 22.26, N 3.71, S 8.49%; gefunden: C 20.84, H 0.92, N 3.54, S 7.44%. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von [Cu(Et₂O)(N(C₆F₅)Tf)] (**33**) wurden aus Et₂O bei -20 °C erhalten.

Anmerkung: Das Ergebnis der Elementaranalyse könnte ein Hinweis darauf sein, dass das Diethylether-Addukt und das solvensfreie Kupfer(I)-Salz nebeneinander vorliegen.

Umsetzungen von [Cu(Mes)]₅ mit HN(C₆F₅)Nf

a) Verwendung von Dichlormethan als Lösungsmittel

Ein Gemisch der Feststoffe [Cu(Mes)]₅ (52 mg, 0.06 mmol) und HN(C₆F₅)Nf (132 mg, 0.28 mmol) wurde mit CH₂Cl₂ (5 mL) versetzt. Nach einstündigem Rühren der blassgelben Reaktionslösung bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel vollständig im Feinvakuum entfernt und der viskose, gelbe Rückstand gefriergetrocknet. Nach Aufbewahrung des viskosen Rückstandes für einige Wochen bei Raumtemperatur wurde neben dem gelben Öl ein farbloser kristalliner Feststoff beobachtet, der auf Grund seines Löslichkeitsverhaltens jedoch nicht isoliert werden konnte. Vermutlich wurde bei dieser Reaktion [Cu(MesH)(N(C₆F₅)Nf)] in verunreinigter Form erhalten. **¹H-NMR** (250.1 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = 2.38 (br s, 9 H; CH₃), 6.96 (br s, 3 H; CH) ppm. **¹³C-NMR** (62.9 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = 21.3 (CH₃), 123.0 (CH), 136.7 (CCH₃) ppm. **¹⁹F-NMR** (282.4 MHz, [D₂]CH₂Cl₂, ohne C₆F₆-Standard gemessen): δ = -164.1 (t, ³J_{FF} = 18 Hz, 2 F; CF_{meta}), -159.5 (t, ³J_{FF} = 19 Hz, 1 F; CF_{para}), -145.9 (d, ³J_{FF} = 17 Hz, 2 F; CF_{ortho}), -126.4 (t, ³J_{FF} = 14 Hz, 2 F; SO₂CF₂), -121.2 (br s, 2 F; CF₂CF₂CF₃), -112.2 (br s, 2 F; CF₂CF₃), -81.2 (t, ³J_{FF} = 8 Hz, 3 F; CF₃) ppm. **ESI-MS (negativer Modus):** m/z (%) = 463.9433 (48, [N(C₆F₅)Nf]⁻; berechnet für C₁₀F₁₄NO₂S: 463.9432), 545.8716 (< 1, [Cu(N(C₆F₅)Nf)+F]⁻; berechnet für C₁₀CuF₁₅NO₂S: 545.8712), 707.8684 (2, [Cu(N(C₆F₅)Nf)+N(C₆F₅)]⁻; berechnet für C₁₆CuF₁₉N₂O₂S: 707.8679), 951 (12).

b) Verwendung von Diethylether als Lösungsmittel

Zu einem Gemisch der Feststoffe [Cu(Mes)]₅ (50 mg, 0.05 mmol) und HN(C₆F₅)Nf (127 mg, 0.27 mmol) wurde Et₂O (5 mL) gegeben. Die zunächst orangefarbene Reaktionslösung wurde für 1 h bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die Lösung innerhalb weniger Minuten entfärbte.

Das Lösungsmittel wurde vollständig im Feinvakuum entfernt und der viskose, gelbe Rückstand gefriergetrocknet. Nach Aufbewahren des viskosen Rückstandes für einige Wochen bei Raumtemperatur wurde ein farbloser, kristalliner Feststoff neben dem gelben Öl beobachtet, der jedoch auf Grund seines Löslichkeitsverhaltens nicht isoliert werden konnte. Die folgenden NMR-spektroskopischen und massenspektrometrischen Daten wurden für das Produktgemisch erhalten: **¹H-NMR** (250.1 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = 1.41 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.0 Hz, 1.1 H; OCH₂CH₃), 2.38 (br s, 9 H; CH₃), 3.80 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.0 Hz, 0.7 H; OCH₂CH₃), 6.97 (br s, 3 H; CH) ppm. **¹³C-NMR** (62.9 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = 16.0 (OCH₂CH₃), 21.3 (CH₃), 71.2 (OCH₂CH₃), 122.8 (CH), 136.6 (CCH₃) ppm. **¹⁹F-NMR** (282.4 MHz, [D₂]CH₂Cl₂, ohne C₆F₆-Standard gemessen): δ = -162.2 (t, $^3J_{\text{FF}}$ = 17 Hz, 2 F; CF_{meta}), -151.9 (t, $^3J_{\text{FF}}$ = 19 Hz, 1 F; CF_{para}), -144.0 (br s, 2 F; CF_{ortho}), -127.3 (t, $^3J_{\text{FF}}$ = 15 Hz, 2 F; SO₂CF₂), -122.2 (br s, 2 F; CF₂CF₂CF₃), -112.7 (br s, 2 F; CF₂CF₃), -82.1 (t, $^3J_{\text{FF}}$ = 9 Hz, 3 F; CF₃) ppm. **ESI-MS (negativer Modus):** m/z (%) = 463.9433 (100, [N(C₆F₅)Nf]⁻; berechnet für C₁₀F₁₄NO₂S: 463.9432), 545.8727 (8, [Cu(N(C₆F₅)Nf)+F]⁻; berechnet für C₁₀CuF₁₅NO₂S: 545.8712), 707.8688 (95, [Cu(N(C₆F₅)Nf)+N(C₆F₅)]⁻; berechnet für C₁₆CuF₁₉N₂O₂S: 707.8679).

Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von [Cu(η^3 -MesH)(N(C₆F₅)Nf)]₂ (**34**) wurden aus einer konzentrierten Lösung des viskosen, gelben Rückstandes in Dichlormethan (oder Diethylether) bei -20 °C erhalten.

Anmerkung: Es ist nicht sicher, ob Dichlormethan oder Diethylether zur Kristallisation von **34** gewählt wurde.

[EMIM][Cu(NTf₂)₂] (**35**)

Zu einer Mischung von **31** (106 mg, 0.25 mmol) und [EMIM]NTf₂ (99 mg, 0.25 mmol) wurde CH₂Cl₂ (5 mL) gegeben. Nach einstündigem Rühren der Reaktionsmischung bei Raumtemperatur wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt und der farblose Feststoff im Feinvakuum getrocknet. **Ausbeute:** 182 mg (99%). **¹H-NMR** (250.1 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = 1.56 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.4 Hz, 3 H; CH₂CH₃), 3.91 (s, 3 H; CH₃), 4.21 (q, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.4 Hz, 2 H; CH₂CH₃), 7.18-7.40 (m, 2 H; CH(4,5)), 8.26 (br s, 1 H; C2-H) ppm. **¹³C-NMR** (62.9 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = 15.3 (CH₂CH₃), 37.0 (CH₃), 46.1 (CH₂CH₃), 119.7 (q, $^1J_{\text{CF}}$ = 323 Hz; CF₃), 122.7 (CH(4,5)), 124.4 (CH(4,5)), 134.8 (CH(2)) ppm. **¹⁹F-NMR** (282.4 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = -75.2 (CF₃) ppm. **IR** (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3164 (w), 3110 (w), 3000 (vw), 2962 (w), 1814 (vw), 1608 (w), 1568 (m), 1472 (vw), 1454 (vw), 1427 (vw), 1389 (s), 1372 (m), 1339 (m), 1323 (w), 1300 (vw), 1260 (m), 1192 (vs), 1167 (s), 1123 (vs), 1031 (m), 1022 (m), 965 (vs), 840 (s), 802 (m), 765 (m), 745 (m), 703 (m), 658 (m), 601 (vs), 567 (vs), 536 (m), 508 (vs), 433 (m), 422 (m) cm⁻¹. **ESI-MS (positiver Modus):** m/z (%) = 111.0915 (100, [EMIM]⁺; berechnet für C₆H₁₁N₂: 111.0917). **APCI-MS (negativer Modus):** m/z (%) = 279.9174 (44, [NTf₂]⁻; berechnet für C₂F₆NO₄S₂: 279.9178), 337.8759 (100, [NTf₂+NaCl]⁻; berechnet für C₂ClF₆NNaO₄S₂: 337.8765). **Elementaranalyse** berechnet für C₁₀H₁₁CuF₁₂N₄O₈S₄ (735.01 g/mol): C 16.34, H 1.51, N 7.62%; gefunden: C 16.65, H 1.73, N 7.89%. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **35** wurden aus einer konzentrierten Lösung in CH₂Cl₂ bei -20 °C erhalten.

[EMIM][Ag(NTf₂)₂] (36)

In ein mit **32** (204 mg, 0.53 mmol) und [EMIM]NTf₂ (206 mg, 0.53 mmol) befülltes SCHLENK-Rohr wurde CH₂Cl₂ (10 mL) gegeben. Nachdem für 1 h bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde das Lösungsmittel im Feinvakuum entfernt und der farblose, viskose Rückstand gefriergetrocknet, woraufhin **36** als halb feste, farblose Substanz erhalten wurde. **Ausbeute:** 410 mg (99%). **¹H-NMR** (250.1 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = 1.55 (t, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 3 H; CH₂CH₃), 3.91 (s, 3 H; CH₃), 4.21 (q, ³J_{HH} = 7.4 Hz, 2 H; CH₂CH₃), 7.27 (pt, ^{3,4}J_{HH} = 1.7 Hz, 2 H; CH(4,5)), 7.31 (pt, ^{3,4}J_{HH} = 1.8 Hz, 2 H; CH(4,5)), 8.40 (br s, 1 H; C2-H) ppm. **¹³C-NMR** (62.9 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = 15.3 (CH₂CH₃), 36.9 (CH₃), 46.0 (CH₂CH₃), 120.0 (q, ¹J_{CF} = 322 Hz; CF₃), 122.5 (CH(4,5)), 124.2 (CH(4,5)), 135.2 (CH(2)) ppm. **¹⁹F-NMR** (282.4 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = -76.1 (CF₃) ppm. **IR** (Substanz): ν̃ = 3162 (w), 3123 (vw), 2990 (vw), 1572 (w), 1471 (vw), 1457 (vw), 1431 (vw), 1370 (m), 1350 (m), 1181 (vs), 1124 (vs), 1058 (m), 998 (vs), 840 (w), 791 (m), 743 (m), 702 (w), 649 (m), 609 (vs), 595 (s), 568 (s), 533 (w), 508 (s), 403 (vw) cm⁻¹. **ESI-MS (positiver Modus):** m/z (%) = 83 (40), 106.9046 (39, [Ag]⁺; berechnet für Ag: 106.9045), 111.0917 (100, [EMIM]⁺; berechnet für C₆H₁₁N₂: 111.0917), 148 (26), 188 (89). **APCI-MS (negativer Modus):** m/z (%) = 279.9180 (89, [NTf₂]⁻; berechnet für C₂F₆NO₄S₂: 279.9178), 582.8255 (56, [2×NTf₂+Na]⁻; berechnet für C₄F₁₂N₂NaO₈S₄: 582.8249), 598.7995 (53, [2×NTf₂+K]⁻; berechnet für C₄F₁₂KN₂O₈S₄: 598.7988), 668.7395 (100, [Ag(NTf₂)₂]⁻; berechnet für C₄AgF₁₂N₂O₈S₄: 668.7383). **Elementaranalyse** berechnet für C₁₀H₁₁AgF₁₂N₄O₈S₄ (779.33 g/mol): C 15.41, H 1.42, N 7.19, S 16.46%; gefunden: C 15.84, H 1.55, N 7.46, S 16.54%.

[Cu(Im⁶)₂]NTf₂ (37)

In einem SCHLENK-Rohr wurden zu **31** (75 mg, 0.18 mmol) Im⁶ (55 mg, 0.36 mmol) und CH₂Cl₂ (5 mL) gegeben. Nachdem die Reaktionsmischung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde das Lösungsmittel vollständig im Feinvakuum entfernt. Der so erhaltene farblose Feststoff wurde im Feinvakuum getrocknet. **Ausbeute:** quantitativ. **¹H-NMR** (250.1 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = 0.88 (t, ³J_{HH} = 6.1 Hz, 6 H; CH₃), 1.16-1.46 (m, 12 H; CH₂(8-10)), 1.64-2.00 (m, 4 H; CH₂(7)), 3.84-4.29 (m, 4 H; CH₂(6)), 7.16 (br s, 4 H; CH(4,5)), 7.96 (br s, 2 H; C2-H) ppm. **¹³C-NMR** (62.9 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = 14.1 (CH₃), 22.8, 26.5, 30.8, 31.5 (CH₂(7-10)), 120.3 (q, ¹J_{CF} = 322 Hz; CF₃) ppm; **¹⁹F-NMR** (282.4 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = -77.9 (CF₃) ppm. **IR** (Substanz): ν̃ = 3133 (w), 2957 (w), 2934 (w), 2874 (w), 2863 (w), 1692 (vw), 1625 (vw), 1596 (vw), 1534 (m), 1523 (m), 1467 (w), 1449 (w), 1405 (vw), 1377 (w), 1341 (m), 1329 (m), 1297 (w), 1261 (w), 1237 (m), 1177 (vs), 1133 (s), 1111 (m), 1102 (m), 1095 (m), 1054 (m), 1033 (m), 966 (w), 893 (vw), 863 (w), 844 (w), 828 (m), 786 (m), 764 (w), 738 (m), 652 (m), 634 (m), 616 (m), 595 (m), 569 (m), 532 (m), 506 (m), 462 (w), 430 (w), 406 (m) cm⁻¹. **ESI-MS (positiver Modus):** m/z (%) = 256 (24, [Cu(CH₃CN)(Im⁶)⁺], 367.1914 (100, [Cu(Im⁶)₂]⁺; berechnet für C₁₈H₃₂CuN₄: 367.1917). **ESI-MS (negativer Modus):** m/z (%) = 279.9181 (100, [NTf₂]⁻; berechnet für C₂F₆NO₄S₂: 279.9178). **Elementaranalyse** berechnet für C₂₀H₃₂CuF₆N₅O₄S₂ (648.17 g/mol): C 37.06, H 4.98, N 10.80, S 9.89%; gefunden: C 37.52, H 5.19, N 11.15, S 12.22%. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **37** wurden aus CH₂Cl₂/Et₂O bei -20 °C erhalten.

[Ag(Im⁶)₂]NTf₂ (38)[#]

Ein Gemisch aus **32** (194 mg, 0.5 mmol) und Im⁶ (152 mg, 1.00 mmol) wurde in CH₂Cl₂ (5 mL) gelöst. Nachdem die Lösung für 1 h bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde das Lösungsmittel vollständig im Feinvakuum entfernt und der zurückgebliebene farblose Feststoff im Feinvakuum getrocknet. **Ausbeute:** quantitativ. **¹H-NMR** (300.1 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = 0.89 (t, ³J_{HH} = 6.9 Hz, 6 H; CH₃), 1.21-1.41 (m, 12 H; CH₂(8-10)), 1.82 (quin, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 4 H; CH₂(7)), 4.03 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 4 H; CH₂(6)), 7.11 (pt, ^{3,4}J_{HH} = 1.3 Hz, 2 H; CH(4,5)), 7.13 (pt, ^{3,4}J_{HH} = 1.3 Hz, 2 H; CH(4,5)), 7.78-7.88 (m, 2 H; C2-H) ppm. **¹³C-NMR** (75.5 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = 14.1 (CH₃), 22.8, 26.4, 31.0, 31.5 (CH₂(7-10)), 48.7 (CH₂(6)), 120.5 (CH(4,5)), 129.8 (CH(4,5)), 139.6 (CH(2)) ppm. **¹⁹F-NMR** (282.4 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = -77.6 (CF₃) ppm. **IR** (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3143 (w), 3129 (w), 2959 (w), 2935 (w), 2874 (w), 2863 (w), 1692 (vw), 1622 (vw), 1597 (vw), 1530 (m), 1520 (m), 1466 (w), 1449 (w), 1413 (vw), 1378 (w), 1341 (m), 1329 (m), 1297 (w), 1260 (m), 1238 (m), 1224 (m), 1178 (vs), 1133 (s), 1112 (m), 1098 (m), 1092 (m), 1053 (m), 1032 (m), 1018 (m), 952 (w), 863 (w), 853 (w), 843 (m), 823 (m), 798 (m), 786 (m), 768 (m), 749 (m), 738 (m), 652 (m), 633 (m), 616 (m), 595 (m), 579 (m), 569 (m), 532 (m), 506 (m), 460 (w), 429 (w), 405 (m) cm⁻¹. **ESI-MS (positiver Modus):** m/z (%) = 153 (40, [Im⁶+H]⁺), 411 (100, [Ag(Im⁶)₂]⁺), 586 (7, [2×Im⁶+2×H+NTf₂]⁺). **ESI-MS (negativer Modus):** m/z (%) = 280 (100, [NTf₂]⁻), 583 (8, [2×NTf₂+Na]⁻), 713 (7, [2×NTf₂+Im⁶+H]⁻). **Elementaranalyse** berechnet für C₂₀H₃₂AgF₆N₅O₄S₂ (692.50 g/mol): C 34.69, H 4.66, N 10.11, S 9.26%; gefunden: C 33.71, H 4.59, N 9.89, S 9.84%.

[Cu(Im¹²)₂]NTf₂ (39)

In einem SCHLENK-Rohr wurde zu einer Mischung aus **31** (75 mg, 0.18 mmol) und Im¹² (85 mg, 36 mmol) CH₂Cl₂ (5 mL) gegeben und das Reaktionsgemisch für 1 h bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösungsmittel wurde vollständig im Feinvakuum entfernt und der so erhaltene farblose Feststoff im Feinvakuum getrocknet. **Ausbeute:** quantitativ. **¹H-NMR** (250.1 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = 0.87 (t, ³J_{HH} = 6.5 Hz, 6 H; CH₃), 1.11-1.45 (m, 36 H; CH₂(8-16)), 1.85 (br s, 4 H; CH₂(7)), 4.06 (br s, 4 H; CH₂(6)), 7.12 (br s, 4 H; CH(4,5)), 7.95 (br s, 4 H; C2-H) ppm. **¹³C-NMR** (62.9 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = 14.3 (CH₃), 23.1, 26.8, 29.4, 29.7, 29.8, 29.9, 30.0, 30.8, 32.3 (CH₂(7-16)), 120.3 (q, ¹J_{CF} = 321 Hz; CF₃) ppm. **¹⁹F-NMR** (282.4 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = -78.3 (CF₃) ppm. **IR** (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3146 (w), 3131 (w), 2953 (w), 2918 (m), 2848 (m), 1693 (vw), 1626 (vw), 1596 (vw), 1534 (m), 1523 (m), 1466 (m), 1449 (vw), 1377 (w), 1346 (m), 1329 (m), 1293 (w), 1261 (w), 1237 (m), 1178 (vs), 1135 (s), 1111 (m), 1102 (m), 1095 (m), 1055 (m), 965 (w), 893 (vw), 863 (w), 845 (w), 829 (m), 786 (m), 764 (w), 738 (m), 726 (m), 653 (m), 635 (m), 616 (m), 595 (m), 581 (m), 569 (m), 533 (w), 507 (m), 426 (w), 406 (m) cm⁻¹. **ESI-MS (positiver Modus):** m/z (%) = 237.2324 (100, [Im¹²+H]⁺; berechnet für C₁₅H₂₉N₂: 237.2325), 535.3800 (<1, [Cu(Im¹²)₂]⁺; berechnet für C₃₀H₅₆CuN₄: 535.3796). **ESI-MS (negativer Modus):** m/z (%) = 279.9182 ([NTf₂]⁻, 100; berechnet für C₂F₆NO₄S₂: 279.9178). **Elementaranalyse** berechnet für C₃₂H₅₆CuF₆N₅O₄S₂ (816.50 g/mol): C 47.07, H 6.91, N 8.58, S 7.85%; gefunden: C 47.60, H 7.20, N 8.80, S 10.60%.

[Ag(Im¹²)₂]NTf₂ (40)[#]

Zu einem Gemisch aus **32** (194 mg, 0.50 mmol) und Im¹² (236 mg, 1.00 mmol) wurde CH₂Cl₂ (5 mL) gegeben. Nach einstündigem Rühren bei Raumtemperatur wurde die Reaktionslösung bis zur Trockne eingedunstet und der so erhaltene farblose Feststoff im Feinvakuum getrocknet. **Ausbeute:** 426 mg (99%). **¹H-NMR** (250.1 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = 0.88 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 6 H; CH₃), 1.13-1.42 (m, 36 H; CH₂(8-16)), 1.81 (quin, ³J_{HH} = 7.0 Hz, 4 H; CH₂(7)), 4.03 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz, 4 H; CH₂(6)), 7.04-7.18 (m, 4 H; CH(4,5)), 7.79-7.89 (m, 2 H; CH(2)) ppm. **¹³C-NMR** (62.9 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = 14.3 (CH₃), 23.1, 26.8, 29.4, 29.7, 29.8, 29.9, 30.0, 31.0, 32.3 (CH₂(7-16)), 48.6 (CH₂(6)), 120.3 (q, ¹J_{CF} = 322 Hz; CF₃), 120.4 (CH(4,5)), 129.8 (CH(4,5)), 139.5 (CH(2)) ppm. **¹⁹F-NMR** (282.4 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = -77.7 (CF₃) ppm. **IR** (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3145 (vw), 3127 (vw), 2957 (w), 2919 (m), 2848 (m), 1694 (vw), 1620 (vw), 1597 (vw), 1531 (w), 1520 (w), 1466 (m), 1449 (w), 1412 (vw), 1377 (w), 1343 (m), 1330 (m), 1293 (w), 1260 (m), 1247 (m), 1238 (m), 1226 (w), 1179 (vs), 1136 (s), 1112 (m), 1098 (m), 1091 (m), 1052 (s), 1022 (m), 952 (w), 855 (w), 844 (w), 797 (m), 786 (m), 767 (m), 747 (m), 738 (m), 726 (m), 704 (w), 687 (w), 653 (m), 633 (m), 616 (w), 595 (m), 582 (m), 569 (m), 532 (m), 506 (m), 405 (m) cm⁻¹. **ESI-MS (positiver Modus):** m/z (%) = 237.2323 (100, [Im¹²+H]⁺; berechnet für C₁₅H₂₉N₂: 237.2325); **ESI-MS (negativer Modus):** m/z (%) = 279.9179 (100, [NTf₂]⁻; berechnet für C₂F₆NO₄S₂: 279.9178). **Elementaranalyse** berechnet für C₃₂H₅₆AgF₆N₅O₄S₂ (860.82 g/mol): C 44.65, H 6.56, N 8.14%; gefunden: C 44.49, H 6.38, N 8.08%.

[Cu(COD)₂]NTf₂ (41)[#]

Zu einer Lösung von **31** (417 mg, 1.00 mmol) in CH₂Cl₂ (2 mL) wurde bei Raumtemperatur COD (0.3 mL, 270 mg, 2.50 mmol) gegeben, wobei das Lösungsmittel sofort zu sieden begann. Nach Beendigung der Zugabe wurde für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Während des Übersichtens der farblosen Lösung mit *n*-Hexan (1 mL) fiel sofort ein farbloser, kristalliner Feststoff aus. Durch Entfernen der überstehenden Lösung mittels einer Spritze und Trocknen des Feststoffes im Feinvakuum wurde **41** isoliert. **Ausbeute:** 476 mg (85%). **¹H-NMR** (300.1 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = 2.53 (br s, 16 H; CH₂), 5.75-6.10 (m, 8 H; CH) ppm. **¹³C-NMR** (62.9 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = 28.3 (CH₂), 120.3 (q, ¹J_{CF} = 322 Hz; CF₃), 123.3 (CH) ppm. **¹⁹F-NMR** (282.4 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = -77.8 (CF₃) ppm. **IR** (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3038 (vw), 3010 (w), 2958 (w), 2901 (m), 2846 (w), 1841 (w), 1791 (w), 1591 (w), 1486 (m), 1452 (w), 1432 (m), 1394 (vw), 1355 (s), 1335 (s), 1238 (m), 1180 (vs), 1164 (vs), 1134 (vs), 1083 (m), 1045 (s), 1032 (s), 1001 (m), 988 (m), 907 (m), 872 (m), 852 (m), 825 (m), 791 (m), 761 (s), 735 (m), 683 (vw), 664 (m), 610 (vs), 566 (s), 510 (s), 406 (m) cm⁻¹. **ESI-MS (negativer Modus):** m/z (%) = 279.9174 (100, [NTf₂]⁻; berechnet für C₂F₆NO₄S₂: 279.9178), 582.8233 (18, [2×NTf₂+Na]⁻; berechnet für C₄F₁₂N₂NaO₈S₄: 582.8249), 885.7296 (3, [3×NTf₂+2×Na]⁻; berechnet für C₆F₁₈N₃Na₂O₁₂S₆: 885.7320). **Elementaranalyse** berechnet für C₁₈H₂₄CuF₆NO₄S₂ (560.06 g/mol): C 38.60, H 4.32, N 2.50, S 11.45%; gefunden: C 38.62, H 4.30, N 2.52, S 11.58%. Auf analoge Art und Weise wurde **41** ebenfalls ausgehend von **30** synthetisiert. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **41** wurden ausgehend von **31** aus einem CH₂Cl₂/*n*-Hexan-Gemisch bei Raumtemperatur gewonnen.

[Ag(COD)₂]NTf₂ (42)[#]

Zu einer etherischen Lösung (2.5 mL Et₂O) von **32** (412 mg, 1.06 mmol) wurde bei Raumtemperatur COD (0.3 mL, 287 mg, 2.65 mmol) gegeben, woraufhin das Lösungsmittel sofort zu sieden begann und ein kristalliner Feststoff ausfiel. Nach Dekantieren der überstehenden Lösung und Trocknen des Feststoffes im Feinvakuum wurde **42** als feinkristalliner, farbloser Feststoff erhalten. **Ausbeute:** ca. 80%. **¹H-NMR** (250.1 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = 2.37-2.65 (m, 16 H; CH₂), 5.95-6.22 (m, 8 H; CH) ppm. **¹³C-NMR** (62.9 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = 28.3 (CH₂), 120.3 (q, ¹J_{CF} = 322 Hz; CF₃), 126.8 (CH) ppm. **¹⁹F-NMR** (282.4 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = -77.4 (CF₃) ppm. **IR** (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3032 (vw), 3003 (vw), 2959 (w), 2935 (w), 2900 (w), 2845 (w), 1839 (vw), 1790 (vw), 1602 (w), 1488 (m), 1452 (w), 1430 (m), 1395 (vw), 1354 (s), 1337 (s), 1296 (w), 1262 (m), 1239 (m), 1165 (vs), 1135 (vs), 1084 (m), 1045 (vs), 1031 (vs), 986 (m), 909 (m), 883 (w), 845 (m), 821 (s), 792 (m), 749 (s), 739 (m), 725 (m), 674 (w), 660 (m), 610 (vs), 566 (vs), 510 (s), 436 (w) cm⁻¹. **APCI-MS (negativer Modus):** m/z (%) = 227 (28), 279.9180 (31, [NTf₂]⁻; berechnet für C₂F₆NO₄S₂: 279.9178), 338 (92, [NTf₂+NaCl]⁻), 416 (67). **Elementaranalyse** berechnet für C₁₈H₂₄AgF₆NO₄S₂ (604.39 g/mol): C 35.77, H 4.00, N 2.32%; gefunden: C 35.43, H 3.98, N 2.65%. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **42** wurden aus einem CH₂Cl₂/*n*-Hexan-Gemisch bei Raumtemperatur erhalten.

[Cu(η^2 -NBD)₂(NTf₂)] (43)[#]

Zu einer Lösung von **31** (320 mg, 0.77 mmol) in CH₂Cl₂ (1.5 mL) wurde NBD (0.2 mL, 182 mg, 1.98 mmol) gegeben. Über Nacht fiel bei Raumtemperatur aus der Reaktionslösung ein farbloser kristalliner Feststoff aus. Die überstehende Lösung wurde mittels einer Spritze entfernt und der erhaltene Feststoff im Feinvakuum getrocknet. **43** wurde in Form eines farblosen Feststoffes isoliert. **Ausbeute:** ca. 85%. **¹H-NMR** (300.1 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = 2.00 (t, ³J_{HHH} = 1.5 Hz, 4 H; CH₂), 3.86 (sept, ^{3,4}J_{HHH} = 1.6 Hz, 4 H; CH), 6.77 (t, ³J_{HHH} = 1.7 Hz, 8 H; CH_{olef}) ppm. **¹³C-NMR** (62.9 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = 51.7 (CH), 72.7 (CH₂), 119.9 (q, ¹J_{CF} = 323 Hz; CF₃), 137.5 (CH_{olef}) ppm. **¹⁹F-NMR** (282.4 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = -74.6 (CF₃) ppm. **IR** (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3493 (vw), 3083 (vw), 3063 (vw), 3027 (w), 2990 (w), 2927 (m), 2864 (m), 1781 (vw), 1597 (vw), 1561 (w), 1481 (vw), 1457 (m), 1384 (s), 1364 (m), 1312 (m), 1272 (w), 1234 (m), 1192 (vs), 1128 (vs), 1010 (m), 964 (vs), 941 (m), 882 (m), 850 (m), 813 (m), 801 (s), 793 (s), 772 (m), 756 (m), 710 (m), 689 (vs), 649 (m), 612 (vs), 566 (vs), 540 (m), 507 (vs), 471 (m), 433 (m), 421 (m) cm⁻¹. **APCI-MS (negativer Modus):** m/z (%) = 279.9181 (34, [NTf₂]⁻; berechnet für C₂F₆NO₄S₂: 279.9178), 337.8765 (100, [NTf₂+NaCl]⁻; berechnet für C₂ClF₆NNaO₄S₂: 337.8765), 416 (16). **Elementaranalyse** berechnet für C₁₆H₁₆CuF₆NO₄S₂ (527.98 g/mol): C 36.40, H 3.05, N 2.65%; gefunden: C 36.04, H 2.94, N 2.57%. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **43** wurden aus CH₂Cl₂ bei Raumtemperatur erhalten. Verbindung **43** wurde außerdem unter Verwendung einer 0.5 M Lösung (in Bezug auf Kupfer) von **30** in CH₂Cl₂ dargestellt, wobei **30** und NBD in einem molaren Verhältnis von 1 : 5 eingesetzt wurden. Nach Überschichten der rötlichen Reaktionslösung mit

n-Hexan wurde **43** durch Dekantieren der überstehenden Lösung isoliert und im Feinvakuum getrocknet.

[Cu₂(η^2 : η^2 -NBD)(NTf₂)₂]_∞ (**44**)[#]

Bei der Zugabe von NBD (0.03 mL, 23 mg, 0.25 mmol) zu einer Lösung von **30** (232 mg, 0.25 mmol) in CH₂Cl₂ (1 mL) fiel sofort ein farbloser Niederschlag aus. Die überstehende Lösung wurde dekantiert, der zurückgebliebene Feststoff drei Mal mit CH₂Cl₂ gewaschen und im Feinvakuum getrocknet. **Ausbeute:** 164 mg (84%). **¹H-NMR** (250.1 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = 2.03 (br s, 2 H; CH₂), 3.86-3.92 (m, 2 H; CH), 6.36 (br s, 4 H; CH_{olef}) ppm. **¹⁹F-NMR** (282.4 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = -74.6 (CF₃) ppm. **IR** (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3504 (w), 3493 (w), 2943 (vw), 1600 (vw), 1471 (vw), 1456 (vw), 1387 (s), 1353 (m), 1344 (m), 1327 (m), 1303 (m), 1285 (w), 1208 (s), 1193 (vs), 1129 (m), 1120 (m), 1104 (s), 1061 (m), 989 (vs), 921 (m), 895 (w), 859 (w), 811 (m), 789 (m), 759 (m), 664 (m), 646 (m), 607 (vs), 594 (s), 569 (s), 540 (m), 507 (vs), 415 (m) cm⁻¹. **ESI-MS (negativer Modus):** m/z (%) = 279.9181 (49, [NTf₂]⁻; berechnet für C₂F₆NO₄S₂: 279.9178), 337.8766 (100, [NTf₂+NaCl]⁻; berechnet für C₂ClF₆NNaO₄S₂: 337.8765), 416 (17). **Elementaranalyse** berechnet für C₁₁H₈Cu₂F₁₂N₂O₈S₄ (779.53 g/mol): C 16.95, H 1.03, N 3.59, S 16.45%; gefunden: C 16.88, H 1.42, N 3.88, S 16.75%.

[Ag(η^2 : η^2 -NBD)(NTf₂)₂]_∞ (**45**)[#]

Zu einer etherischen Lösung (2 mL Et₂O) von **32** (388 mg, 1.00 mmol) wurde NBD (0.3 mL, 230 mg, 2.50 mmol) gegeben, woraufhin fast unmittelbar ein farbloser kristalliner Feststoff ausfiel. Verbindung **45** wurde durch Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Feinvakuum erhalten. **Ausbeute:** ca. 80%. **¹H-NMR** (250.1 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = 2.14 (t, ³J_{HH} = 1.5 Hz, 2 H; CH₂), 3.96 (sept, ^{3,4}J_{HH} = 1.8 Hz, 2 H; CH), 7.30 (t, ³J_{HH} = 1.9 Hz, 4 H; CH_{olef}) ppm. **¹³C-NMR** (62.9 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = 51.9 (CH), 77.9 (CH₂), 120.0 (q, ¹J_{CF} = 323 Hz; CF₃), 144.5 (CH_{olef}) ppm. **¹⁹F-NMR** (282.4 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = -74.9 (CF₃) ppm. **IR** (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3093 (vw), 3068 (vw), 3023 (vw), 2961 (vw), 2926 (vw), 2856 (vw), 1658 (vw), 1521 (vw), 1485 (w), 1460 (w), 1366 (m), 1355 (m), 1343 (m), 1329 (m), 1311 (m), 1261 (w), 1238 (m), 1182 (vs), 1127 (s), 1056 (m), 1009 (s), 980 (m), 953 (m), 926 (m), 887 (m), 791 (m), 771 (m), 731 (m), 670 (m), 634 (m), 608 (vs), 568 (s), 511 (s), 432 (m), 406 (m) cm⁻¹. **APCI-MS (negativer Modus):** m/z (%) = 279.9180 (36, [NTf₂]⁻; berechnet für C₂F₆NO₄S₂: 279.9178), 337.8766 (100, [NTf₂+NaCl]⁻; berechnet für C₂ClF₆NNaO₄S₂: 337.8765), 416 (14). **Elementaranalyse** berechnet für C₂₇H₂₄Ag₃F₁₈N₃O₁₂S₆ (1440.48 g/mol): C 22.51, H 1.68, N 2.92, S 13.36%; gefunden: C 22.76, H 1.83, N 3.10, S 13.22%. Für eine Röntgenstrukturanalyse von **45** geeignete Einkristalle wurden aus etherischer Lösung bei Raumtemperatur erhalten.

Versuche zur Darstellung von $[\text{Cu}_2(\text{Isopren})(\text{NTf}_2)_2]$

- a) Zu einer Lösung von **30** (232 mg, 0.25 mmol) in CH_2Cl_2 (1 mL) wurde Isopren (0.1 mL, 85 mg, 1.25 mmol) gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt und anschließend mit *n*-Hexan (0.5 mL) überschichtet. Die Grenzphasendiffusion erfolgte bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ und hatte eine bräunliche Lösung zum Resultat. Nach vollständigem Entfernen der Lösungsmittel im Feinvakuum und Gefriertrocknen wurde eine gräuliche viskose Substanz erhalten. Im Folgenden sind die Hauptsignale des ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrums aufgeführt. Eine Zuordnung der Signale ist jedoch nicht möglich. **$^1\text{H-NMR}$** (250.1 MHz, $[\text{D}_2]\text{CH}_2\text{Cl}_2$): 0.70-1.04 (m), 1.06-1.12 (m), 1.72 (br s), 1.81 (br s), 1.85-2.03 (m), 2.20-2.40 (m), 2.62-3.11 (m), 3.25-3.50 (m), 4.69-4.82 (m), 4.92-5.09 (m), 5.16-5.30 (m), 5.77-5.95 (m), 6.75-7.00 (m), 7.12-7.19 (m) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (62.9 MHz, $[\text{D}_2]\text{CH}_2\text{Cl}_2$): 15.9, 16.4, 18.3, 18.4, 20.0, 20.1, 20.2, 20.9, 21.3, 24.3, 25.8, 25.9, 27.5, 28.5, 28.8, 29.5, 29.6, 30.1, 33.1, 37.6, 38.3, 98.2, 117.2, 117.8, 121.0, 122.4, 128.5, 133.2, 135.0, 135.1, 136.2, 136.3 ppm. **$^{19}\text{F-NMR}$** (282.4 MHz, $[\text{D}_2]\text{CH}_2\text{Cl}_2$): $\delta = -74.9$ (CF_3) ppm.
- b) Eine Lösung von **31** (208 mg, 0.50 mmol) in CH_2Cl_2 wurde mit Isopren (0.1 mL, 85 mg, 1.25 mmol) versetzt. Die weitere Vorgehensweise entsprach der unter a) beschriebenen; es wurde ebenfalls eine viskose Substanz erhalten. Im Folgenden sind die Hauptsignale des ^1H - und ^{13}C -NMR-Spektrums aufgeführt. Eine Zuordnung der Signale ist jedoch nicht möglich. **$^1\text{H-NMR}$** (250.1 MHz, $[\text{D}_2]\text{CH}_2\text{Cl}_2$): 1.16 (br s), 1.76-2.00 (m), 2.21-2.62 (m), 5.20-5.31 (m), 5.74-5.98, 7.13 (br s) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (62.9 MHz, $[\text{D}_2]\text{CH}_2\text{Cl}_2$): 23.8, 24.2, 25.1, 28.5, 29.5, 31.5, 33.1, 37.6, 38.3, 39.2, 42.8, 97.6, 98.2, 112.1, 113.4, 117.2, 117.8, 122.4, 127.5, 134.7, 134.9, 137.5, 141.1 ppm. **$^{19}\text{F-NMR}$** (282.4 MHz, $[\text{D}_2]\text{CH}_2\text{Cl}_2$): $\delta = -75.0$ (CF_3) ppm.

 $[\text{Ag}_2(\eta^2:\eta^2\text{-Isopren})(\text{NTf}_2)_2]_\infty$ (46**)**

Eine Lösung von **32** (196 mg, 0.51 mmol) in Et_2O (2 mL) wurde mit Isopren (0.3 mL, 170 mg, 2.50 mmol) versetzt. Nachdem das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt worden war, wurde über einen Spritzenfilter filtriert und das Filtrat bis zur Trockne eingeeengt. Der farblose Feststoff wurde gefriergetrocknet. **Ausbeute:** ca. 70%. **$^1\text{H-NMR}$** (250.1 MHz, $[\text{D}_2]\text{CH}_2\text{Cl}_2$): $\delta = 2.02$ (br s, 3 H; CH_3), 5.34-5.43 (m, 3 H; C_qCH_2 , CHCH_2), 5.46 (br s, 1 H; CHCH_2), 6.92 (dd, $^3J_{\text{HH}} = 10.0$ Hz, 17.1 Hz, 1 H; CH) ppm. **$^{13}\text{C-NMR}$** (62.9 MHz, $[\text{D}_2]\text{CH}_2\text{Cl}_2$): $\delta = 18.3$ (CH_3), 106.5 (C_qCH_2), 117.1 (CHCH_2), 120.0 (q, $^1J_{\text{CF}} = 322$ Hz; CF_3), 137.8 (CHCH_2), 143.4 (C_q) ppm. **$^{19}\text{F-NMR}$** (282.4 MHz, $[\text{D}_2]\text{CH}_2\text{Cl}_2$): $\delta = -74.9$ (CF_3) ppm. **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_9\text{H}_8\text{Ag}_2\text{F}_{12}\text{N}_2\text{O}_8\text{S}_4$ (844.16 g/mol): C 12.81, H 0.96, N 3.32, S 15.19%; berechnet für $\text{C}_2\text{AgF}_6\text{NO}_4\text{S}_2$ (**32**): C 6.19, H 0.00, N 3.61, S 16.53%; gefunden: C 8.29, H 0.51, N 3.79, S 16.24%. Für eine Kristallstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **46** wurden aus CH_2Cl_2 bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten.

[Cu(C₂H₄)(NTf₂)]_∞ (47)

Bei Raumtemperatur wurde für 1 min Ethen durch eine Lösung von **30** (232 mg, 0.25 mmol) in CH₂Cl₂ (1 mL) geleitet. Der Komplex **47** fiel bei -20 °C in Form farbloser, für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle aus. Die Isolierung von **47** erfolgte, indem die überstehende Lösung mittels einer Spritze entfernt und der farblose kristalline Feststoff im Ethengasstrom getrocknet wurde. **Ausbeute:** ca. 60%. **¹H-NMR** (250.1 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = 5.06 (br s, 4 H; CH₂) ppm. **¹³C-NMR** (62.9 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = 98.2 (CH₂), 119.6 (q, ¹J_{CF} = 322 Hz; CF₃). **¹⁹F-NMR** (282.4 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = -74.9 (CF₃) ppm. **IR** (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3097 (vw), 2988 (vw), 1785 (vw), 1738 (vw), 1544 (vw), 1421 (w), 1390 (m), 1357 (m), 1340 (m), 1306 (w), 1285 (w), 1191 (vs), 1112 (vs), 1060 (m), 980 (s), 963 (vs), 836 (w), 819 (m), 794 (m), 770 (w), 750 (m), 701 (vw), 660 (m), 588 (vs), 568 (vs), 533 (m), 501 (vs), 420 (m) cm⁻¹. **APCI-MS (negativer Modus):** m/z (%) = 279.9178 (21, [NTf₂]⁻; berechnet für C₂F₆NO₄S₂: 279.9178), 337.8767 (100, [NTf₂+NaCl]⁻; berechnet für C₂ClF₆NNaO₄S₂: 337.8765). **Elementaranalyse** berechnet für C₄H₄CuF₆NO₄S₂ (371.75 g/mol): C 12.92, H 1.08, N 3.77%; gefunden: C 12.59, H 1.06, N 4.04, S 11.58%. Beim Einsatz einer (bezüglich Cu(I)) 0.5 M Lösung von **31** wurde eine blausviolette Lösung erhalten, aus der **47** nicht isoliert werden konnte. Einkristalle von **47** zerfließen im Ethengasstrom. Allerdings rekristallisiert **47**, sobald überschüssiges Ethen aus dem Gleichgewicht entweicht.

[Ag(C₂H₄)₂(NTf₂)] (48)

Bei Raumtemperatur wurde für etwa 30 s ein Ethengasstrom in eine Lösung von **32** (194 mg, 0.50 mmol) in Et₂O (1 mL) eingeleitet. Dabei verdampfte das Lösungsmittel nahezu vollständig. Nach Zugabe von CH₂Cl₂ (1 mL) wurde eine farblose Lösung erhalten, aus der **48** bei -20 °C in Form farbloser, für eine Kristallstrukturanalyse geeigneter Einkristalle ausfiel. **Ausbeute:** nicht bestimmt. **¹H-NMR** (250.1 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = 5.77 (br s, 8 H; CH₂) ppm. **¹³C-NMR** (62.9 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = 115.1 (CH₂), 120.0 (q, ¹J_{CF} = 322 Hz; CF₃) ppm. **¹⁹F-NMR** (282.4 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = -74.8 (CF₃) ppm.

Anmerkung: Während der Probenvorbereitung für die Elementaranalyse kam es zur Freisetzung von Ethen, was durch eine IR-spektroskopische Untersuchung des zurückgebliebenen Feststoffes bestätigt wurde (vgl. Abschnitt 2.2.6).

Tabelle 11 Versuche zur Darstellung von $[\text{Au}(\text{Solvens})(\text{NTf}_2)]$. Alle Reaktionen, ausgenommen Eintrag 6 ($T = -78\text{ }^\circ\text{C}$), wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Nr.	Reaktanden	$n(\text{A})/$ mmol	$n(\text{B})/$ mmol	Solvens (V/mL)	Durchführung/Beobachtung/Auswertung
1	$[\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}] + \text{AgNTf}_2$	1.01	1.01	CH_2Cl_2 (10)	Gelbe Lösung, grauer Feststoff; nach Einengen des Filtrates viskoser, gelbbrauner Rückstand; braungrauer Feststoff unlöslich in konz. NH_3 , also kein AgCl . Für NMR- und APCI-Massenspektren siehe unten.
2	$[\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}] + \text{LiNTf}_2$	0.50	0.55	$\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{H}_2\text{O}$ (10/10)	Nach Rühren für 1 h kein farbloser Feststoff mehr vorhanden, jedoch elementares Gold an der Phasengrenze.
3	$[\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}] + \text{LiNTf}_2$	0.51	0.52	CH_2Cl_2 (10)	Gelbe Lösung, grauer Feststoff; nach Rühren über Nacht Filtration über Spritzenfilter; Filtrat auf die Hälfte des Volumens eingengt, bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ aufbewahrt; farblose, nadelförmige Einkristalle: Zellkonstanten identisch mit denjenigen von $[\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}]$. ^[101]
4	$[\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}] + \text{HNTf}_2$	0.64	0.64	Et_2O (5)	Feststoffe reagieren im Handschuhkasten zu einem gelben Feststoff; bei Zugabe von Diethylether stechender Geruch wahrnehmbar; nach Ultraschallbehandlung schmutzig gelber Feststoff; Filtration; nach geringfügigem Einengen des gelben, an der Luft rauchenden Filtrates Vorliegen zweier Phasen; nach ca. 1 h bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ farblose Kristalle, vermutlich $[\text{Au}(\text{SMe}_2)\text{Cl}]$.
5	$[\text{Au}(\text{Mes})_3]_5 \cdot 2\text{ THF} + 5\text{ HNTf}_2$	0.05	0.25	Et_2O (5)	Violette Lösung, gelber sowie violetter Feststoff; nach kurzzeitigem Erhitzen bis zum Sieden wiederum bei RT gerührt; rote Lösung, violetter Feststoff (CASSIUSscher Goldpurpur ^{xix, [92]}); nach einiger Zeit farblose Lösung, grün-schwarzer Feststoff.
6	$[\text{Au}(\text{Mes})_3]_5 \cdot 2\text{ THF} + 5\text{ HNTf}_2 + 12.5\text{ NBD}$	0.029	0.145	Et_2O (5)	1. NBD zu einer Suspension von $[\text{Au}(\text{Mes})_3]_5 \cdot 2\text{ THF}$ in Diethylether gegeben, 2. HNTf_2 hinzugefügt; im Kältebad auf RT erwärmen lassen; grün-brauner Feststoff, elementares Gold.

^{xix} Benannt nach dem Arzt A. CASSIUS aus Leiden. Es handelt sich dabei um eine Adsorptionsverbindung von kolloidem Gold und kolloidem Zinndioxid.

Tabelle 12 Versuche zur Darstellung von $[\text{Au}(\text{Solvens})(\text{NTf}_2)_3]$. Alle Reaktionen wurden bei Raumtemperatur durchgeführt.

Nr.	Reaktanden	$n(\text{A})/$ mmol	$n(\text{B})/$ mmol	Solvens (V/mL)	Durchführung/Beobachtung/Auswertung
1	$\text{Au}_2\text{O}_3 + 6 \text{HNTf}_2$	0.11	0.69	THF (30)	Polymerisation des Lösungsmittels.
2	$\text{Au}_2\text{O}_3 + 6 \text{HNTf}_2$	0.11	0.69	CH_3CN (30)	Au_2O_3 war suspendiert, HNTf_2 gelöst; keine Veränderung nach Behandlung der Reaktionslösung mit Ultraschall; nach einiger Zeit zudem metallisch glänzender, schwarz-violetter Feststoff; braune Suspension mittels Spritze von metallisch glänzendem Feststoff abgetrennt und mehrere Stunden lang zum Sieden erhitzt, wobei keine Veränderung zu beobachten war; metallisch glänzenden Feststoff im Feinvakuum getrocknet, Löslichkeit in Dichlormethan nicht ausreichend für ESI- oder APCI-Massenspektrometrie.
3	$\text{Au}(\text{OH})_3 + 3 \text{HNTf}_2$	0.093	0.288	Et_2O	Eduktgemisch mit Diethylether digeriert; nach Dekantieren des Ethers im Feinvakuum getrocknet. In ESI-/APCI-Massenspektren (in Acetonitril) konnte nur das NTf_2^- -Anion identifiziert werden.
4	$\text{AuCl}_3 + 3 \text{AgNTf}_2$	0.168	0.50	Et_2O (5)	Ein Teil des AuCl_3 löste sich in Diethylether, hellbrauner Feststoff fiel aus; nach Zugabe von AgNTf_2 weiterhin gelbe Lösung und brauner Feststoff; nach Rühren über Nacht Filtration; Einengen des gelben Filtrates ergab viskosen, braunen Rückstand.

Falls in Tabelle 11 und Tabelle 12 nicht anders erwähnt, wurden, sofern es sinnvoll erschien, im Anschluss an die Experimente zur Identifizierung möglicher Produkte die massenspektrometrischen Methoden ESI und APCI sowie NMR-Spektroskopie eingesetzt. Im Falle des Eintrages 4 in Tabelle 11 wurde zudem eine Elementaranalyse des schmutzig gelben Feststoffes durchgeführt, welche jedoch keinen Hinweis auf die Zusammensetzung des Feststoffes lieferte.

Spektrenauswertung zu Tabelle 11 und Tabelle 12

Es werden im Folgenden die Hauptsignale beziehungsweise Signale, die eventuell dem gewünschten Produkt zuzuordnen sind, angegeben.

Tabelle 11, Eintrag 1 (Filtrat)

¹H-NMR (300.1 MHz, [D₆]DMSO): δ = 2.31 (br s), 2.54 (br s), 2.68 (br s), 2.87 (br s), 4.61 (br s), 9.55 (br s), 13.7 (br s; *nicht* HNTf₂) ppm. **¹³C-NMR** (75.5 MHz, [D₆]DMSO): δ = 16.2, 21.5, 23.9, 48.3, 119.5 (q, ¹J_{CF} = 322 Hz; CF₃). **¹⁹F-NMR** (282.4 MHz, [D₆]DMSO): δ = -79.6 (CF₃) ppm. **APCI-MS (positiver Modus)**: m/z (%) = 279 (100), 500 (90). **APCI-MS (negativer Modus)**: m/z (%) = 279.9175 (100, [NTf₂]⁻; berechnet für C₂F₆NO₄S₂: 279.9178).

Tabelle 11, Eintrag 4

a) schmutzig gelber Feststoff

¹H-NMR (300.1 MHz, [D]CHCl₃): δ = 2.77 (br s), 2.90 (br s), 2.99 (br s) ppm. **¹³C-NMR** (75.5 MHz, [D]CHCl₃): δ = 23.9 (S(CH₃)₂), 120.0 (q, ¹J_{CF} = 322 Hz; CF₃). **¹⁹F-NMR** (282.4 MHz, [D]CHCl₃): δ = -79.6 (CF₃) ppm.

b) Zweiphasensystem nach Einengen des Filtrates

¹H-NMR (300.1 MHz, [D₆]DMSO): δ = 2.66 (br s, 6H; S(CH₃)₂), 11.06 (br s; *nicht* HNTf₂) ppm. **¹⁹F-NMR** (282.4 MHz, [D₆]DMSO): δ = -79.6 (CF₃) ppm.

Tabelle 12, Eintrag 4

a) brauner Feststoff

¹H-NMR (300.1 MHz, [D]CHCl₃): δ = 0.83-0.96 (m), 1.23 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz; OCH₂CH₃), 1.29 (t, ³J_{HH} = 7.2 Hz; OCH₂CH₃), 3.57 (q, ³J_{HH} = 7.0 Hz; OCH₂CH₃), 3.81 (q, ³J_{HH} = 7.2 Hz; OCH₂CH₃), 3.87-4.08 (m) ppm. **¹⁹F-NMR** (282.4 MHz, [D]CHCl₃): δ = -76.8, -73.3 ppm.

b) braunes Öl

¹H-NMR (300.1 MHz, [D]CHCl₃): δ = 1.27 (t, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 6 H; OCH₂CH₃), 3.69 (q, ³J_{HH} = 7.1 Hz, 4 H; OCH₂CH₃), 7.62-7.77 (m), 7.78-7.87 (m), 10.5 (br s; *nicht* HNTf₂) ppm. **¹³C-NMR** (75.5 MHz, [D]CHCl₃): δ = 14.5 (OCH₂CH₃), 66.3 (OCH₂CH₃). **¹⁹F-NMR** (282.4 MHz, [D]CHCl₃): δ = -76.8, -73.3 ppm.

5 Literaturverzeichnis

- [1] H. Niederprüm, J. N. Meußdoerffer, *Chem. Z.* **1972**, *96*, 582-583.
- [2] J. Foropoulos, Jr., D. DesMarteau, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 3720-3723.
- [3] D. D. DesMarteau, M. Witz, *J. Fluorine Chem.* **1991**, *52*, 7-12.
- [4] zum Beispiel: R. J. Gillespie, T. E. Peel, *Adv. Phys. Org. Chem.* **1971**, *9*, 1-24; zitiert in: [7].
- [5] R. Arvai, F. Toulgoat, B. R. Langlois, J.-Y. Sanchez, M. Médebielle, *Tetrahedron* **2009**, *65*, 5361-5368 und darin zitierte Referenzen.
- [6] A. Babai, A.-V. Mudring, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 3249-3255 und darin zitierte Referenzen.
- [7] S. Antoniotti, V. Dalla, E. Duñach, *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 8032-8060; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 7860-7888 und darin zitierte Referenzen.
- [8] zum Beispiel: a) S. Singh, D. D. DesMarteau, S. S. Zuberi, M. Witz, H.-N. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **1987**, *109*, 7194-7196; b) G. S. Lal, G. P. Pez, R. G. Syvret, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1737-1755; c) J. Zhang, D. D. DesMarteau, *J. Fluorine Chem.* **2001**, *11*, 253-257.
- [9] a) K. Xu, *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 4303-4417; b) J.-M. Tarascon, M. Armand, *Nature* **2001**, *414*, 359-367.
- [10] zum Beispiel: M. A. B. H. Susan, A. Noda, S. Mitsushima, M. Watanabe, *Chem. Commun.* **2003**, 938-939.
- [11] zum Beispiel: H. Xue, R. Verma, J. M. Shreeve, *J. Fluorine Chem.* **2006**, *127*, 159-176.
- [12] D. B. Williams, M. E. Stoll, B. L. Scott, D. A. Costa, W. J. Oldham, Jr., *Chem. Commun.* **2005**, 1438-1440.
- [13] a) S. H. Strauss, O. G. Polyakov, J. W. Hammel, S. M. Ivanova, S. V. Ivanov, M. D. Havighurst, *US 6 114 266*, **1999**; b) O. G. Polyakov, S. M. Ivanova, C. M. Gaudinski, S. M. Miller, O. P. Anderson, S. H. Strauss, *Organometallics* **1999**, *18*, 3769-3771.
- [14] A. Vij, Y. Y. Zheng, R. L. Kirchmeier, J. M. Shreeve, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 3281-3288.
- [15] N. R. Brooks, S. Schaltin, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, K. Binnemans, J. Fransaer, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 5054-5059.
- [16] C. Fehr, M. Vuagnoux, A. Buzas, J. Arpagaus, H. Sommer, *Chem. Eur. J.* **2011**, *17*, 6214-6220.
- [17] K. Binnemans, N. R. Brooks, J. Fransaer, S. Schaltin, *WO 2011/109 878*, **2011**.
- [18] G. C. Fortman, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, *Organometallics* **2010**, *29*, 3966-3972.
- [19] E. I. Rogers, D. S. Silvester, S. E. Ward Jones, L. Aldous, C. Hardacre, A. J. Russell, S. G. Davies, R. G. Compton, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 13957-13966.
- [20] N. Serizawa, Y. Katayama, T. Miura, *Electrochim. Acta* **2010**, *56*, 346-351.
- [21] L. M. Galán Sánchez, G. W. Meindersma, A. B. de Haan, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2009**, *48*, 10650-10656.
- [22] F. Agel, F. Pitsch, F. F. Krull, P. Schulz, M. Wessling, T. Melin, P. Wasserscheid, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 725-731.
- [23] J.-F. Huang, H. Luo, C. Liang, D.-e. Jiang, S. Dai, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 881-888.
- [24] D. J. Tempel, P. B. Henderson, J. R. Brzozowski, R. M. Pearlstein, T. R. Gaffney, *US 0 276 733*, **2005**.
- [25] a) M. Berthelot, *Ann. Chim. Phys.* **1901**, *23*, 32-39; b) W. Manchot, W. Brandt, *Liebigs Ann.* **1909**, *370*, 286-296; c) E. R. Gilliland, J. E. Seebold, J. R. FitzHugh, P. S. Morgan, *J. Am. Chem. Soc.* **1939**, *61*, 1960-1962 und darin zitierte Referenzen; d) E. R. Gilliland, H. L. Bliss, C. E. Kip, *J. Am. Chem. Soc.* **1941**, *63*, 2088-2090; e) H. Tropsch, W. J. Mattox, *J. Am. Chem. Soc.* **1935**, *57*, 1102-1103 und darin zitierte Referenzen.
- [26] S. Winstein, H. J. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 836-847.
- [27] K. N. Trueblood, H. J. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 1338-1339.
- [28] a) M. Azhin, T. Kaghazchi, M. Rahmani, *J. Ind. Eng. Chem.* **2008**, *14*, 622-638; b) M. T. Ravanchi, T. Kaghazchi, A. Kargari, *Desalination* **2009**, *235*, 199-244.
- [29] J. L. Anderson, J. L. Anthony, J. F. Brennecke, E. J. Maginn, in: *Ionic Liquids in Synthesis, Vol. 1* (Hrsg.: P. Wasserscheid, T. Welton), WILEY-VCH, Weinheim, **2008**, S. 125-126 und darin zitierte Referenzen.

- [30] C. L. Munson, L. C. Boudreau, M. S. Driver, W. L. Schinski, *US 6 339 182*, **2002**; *US 6 623 659*, **2003**.
- [31] a) A. Ortiz, A. Ruiz, D. Gorri, I. Ortiz, *Sep. Purif. Technol.* **2008**, *63*, 311-318; b) A. Ortiz, L. M. Galán, D. Gorri, A. B. de Haan, I. Ortiz, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 7227-7233.
- [32] a) Z. Lei, W. Arlt, P. Wasserscheid, *Fluid Phase Equilib.* **2006**, *241*, 290-299; b) D.-e. Jiang, S. Dai, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 10202-10206; c) D. Camper, P. Scovazzo, C. Koval, R. Noble, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 3049-3054; d) J. L. Anthony, J. L. Anderson, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6366-6374.
- [33] R. W. Baker, *Membrane Technology and Applications*, WILEY-VCH, Weinheim, **2004**; zitiert in [28a].
- [34] R. B. Long, F. A. Caruso, R. J. de Feo, D. G. Walker, *US 3 651 159*, **1972**.
- [35] E. M. Meyer, S. Gambarotta, C. Floriani, A. Chiesi-Villa, C. Guastini, *Organometallics* **1989**, *8*, 1067-1079.
- [36] G. Santiso-Quiñones, A. Higelin, J. Schaefer, R. Brückner, C. Knapp, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 6663-6677.
- [37] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin, **1995**, S. 1838-1839.
- [38] S.-L. Zhang, L. Liu, Y. Fu, Q.-X. Guo, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **2005**, *757*, 37-46.
- [39] R. Cacciapaglia, S. Di Stefano, L. Mandolini, P. Mencarelli, F. Ugozzoli, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 186-195.
- [40] P. Nockemann, B. Thijs, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, K. Binnemans, *Cryst. Growth Des.* **2008**, *8*, 1353-1363.
- [41] a) N. Mézailles, L. Ricard, F. Gagosz, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 4133-4136; b) L. Ricard, F. Gagosz, *Organometallics* **2007**, *26*, 4704-4707; c) A. S. K. Hashmi, M. Rudolph, J. Huck, W. Frey, J. W. Bats, M. Hamzić, *Angew. Chem.* **2009**, *121*, 5962-5966; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2009**, *48*, 5848-5852; d) A. S. K. Hashmi, A. Loos, A. Littmann, I. Braun, J. Knight, S. Doherty, F. Rominger, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 576-582; e) A. Leyva, A. Corma, *Adv. Synth. Catal.* **2009**, *351*, 2876-2886; f) A. S. K. Hashmi, T. Hengst, C. Lothschütz, F. Rominger, *Adv. Synth. Catal.* **2010**, *352*, 1315-1337; g) M. Bandini, M. Monari, A. Romaniello, M. Tragni, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 14272-14277.
- [42] J. Barluenga, L. A. Lopez, O. Lober, M. Tomas, S. Garcia-Granda, C. Alvarez-Rua, J. Borge, *Angew. Chem.* **2001**, *113*, 3495-3497; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 3392-3394.
- [43] B. M. Mykhalichko, M. G. Mys'kiv, V. N. Davydov, *Zh. Neorg. Khim.* **1999**, *44*, 411.
- [44] S. 1326-1327 in [37].
- [45] T. Linder, J. Sundermeyer, *Chem. Commun.* **2009**, 2914-2916.
- [46] R. Koppang, *Acta Chem. Scand.* **1971**, *25*, 3067-3071.
- [47] R. D. Trepka, J. K. Harrington, J. W. McConville, K. T. McGurran, A. Mendel, D. R. Pauly, J. E. Robertson, J. T. Waddington, *J. Agric. Food Chem.* **1974**, *22*, 1111-1119.
- [48] A. Nanthakumar, J. Miura, S. Diltz, C.-K. Lee, G. Aguirre, F. Ortega, J. W. Ziller, P. J. Walsh, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 3010-3013.
- [49] I. Koppel, J. Koppel, P.-C. Maria, J.-F. Gal, R. Notario, V. M. Vlasov, R. W. Taft, *Int. J. Mass Spectrom. and Ion Processes* **1998**, *175*, 61-69 und darin zitierte Referenzen.
- [50] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176-2179.
- [51] M. Stricker, T. Linder, B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Green Chem.* **2010**, *12*, 1589-1598.
- [52] G. O. Tan, K. O. Hodgson, B. Hedman, G. R. Clark, M. L. Garrity, T. N. Sorrell, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1990**, *46*, 1773-1775.
- [53] M. Munakata, S. Kitagawa, H. Shimono, H. Masuda, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2610-2614.
- [54] K. C. Lim, F. Marchetti, C. Pettinari, B. W. Skelton, B. J. Smith, A. H. White, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1594-1602.
- [55] B. W. Cook, R. G. J. Miller, P. F. Todd, *J. Organomet. Chem.* **1969**, *19*, 421-430.
- [56] S. E. Manahan, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 2063-2065.

- [57] A. Albinati, S. V. Meille, G. Carturan, *J. Organomet. Chem.* **1979**, *182*, 269-274.
- [58] B. Bogdanović, M. Kröner, G. Wilke, *Liebigs Ann. Chem.* **1966**, *699*, 1-23.
- [59] H.-C. Tai, I. Krossing, M. Seth, D. V. Deubel, *Organometallics* **2004**, *23*, 2343-2349.
- [60] M. Gerloch, E. C. Constable, *Transition Metal Chemistry*, WILEY-VCH, Weinheim, **1994**; zitiert in [59].
- [61] C. Elschenbroich, *Organometallchemie*, 4. Auflage, Teubner, Wiesbaden, **2003**, S. 370-373.
- [62] R. S. Nyholm, *Proc. Chem. Soc.* **1961**, 273-320.
- [63] J. M. Kok, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Cluster Sci.* **2004**, *15*, 365-376.
- [64] H. Dierks, H. Dietrich, *Z. Kristallogr.* **1965**, *122*, 1-23.
- [65] J. A. K. Howard, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1982**, *38*, 2896-2898.
- [66] M. Bera, S. Roy, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 8814-8817.
- [67] G. N. Schrauzer, S. Eichler, *Chem. Ber.* **1962**, *95*, 260-267.
- [68] N. C. Baenziger, H. L. Haight, J. R. Doyle, *Inorg. Chem.* **1964**, *3*, 1535-1541.
- [69] a) E. W. Abel, M. A. Bennett, G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.* **1959**, 3178-3182; b) M. Avram, E. Sliam, C. D. Nenitzescu, *Liebigs Ann. Chem.* **1960**, *636*, 184-189.
- [70] M. Munakata, L. P. Wu, K. Sugimoto, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, Y. Suenaga, N. Maeno, M. Fujita, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5674-5680.
- [71] M. Håkansson, K. Brantin, S. Jagner, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *602*, 5-14 und darin zitierte Referenzen.
- [72] J. Benet-Buchholz, T. Haumann, R. Boese, *Chem. Commun.* **1998**, 2003-2004.
- [73] J. M. Kok, K. C. Lim, B. W. Skelton, A. H. White, *J. Cluster Sci.* **2004**, *15*, 377-386.
- [74] M. Håkansson, S. Jagner, E. Clot, O. Eisenstein, *Inorg. Chem.* **1992**, *31*, 5389-5394.
- [75] J. G. Traynham, J. R. Olechowski, *J. Am. Chem. Soc.* **1959**, *81*, 571-574.
- [76] J. G. Traynham, *J. Org. Chem.* **1961**, *26*, 4694-4696.
- [77] N. C. Baenziger, H. L. Haight, R. Alexander, J. R. Doyle, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1399-1401.
- [78] R. E. Marsh, F. H. Herbstein, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1983**, *39*, 280-287.
- [79] M. A. Lur'e, M. N. Marushkin, M. M. Afanas'ev, A. I. Pimenov, *Sintet. Kauchuk* **1934**, *6*, 19; zitiert in R. N. Keller, *Chem. Rev.* **1941**, *28*, 229-267 und [55].
- [80] S. Winstein, H. J. Lucas, *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 836-847.
- [81] a) F. W. Breuer, *US 2 395 957*, **1946**; b) N. K. Chaney, *US 2 395 954*, **1946**; c) F. J. Soday, *US 2 395 956*, **1946**; d) C. E. Morrell, M. W. Swaney, *US 2 384 329*, **1945**; e) C. E. Morrell, M. W. Swaney, *US 2 467 845*, **1949**; f) E. V. Fasce, *US 2 494 546*, **1950**.
- [82] a) B. S. Friedman, R. F. Stedman, *US 2 391 404*, **1945**; b) B. S. Friedman, R. F. Stedman, *US 2 458 067*, **1949**.
- [83] M. J. Bainbridge, J. R. L. Smith, P. H. Walton, *Dalton Trans.* **2009**, 3143-3152.
- [84] L. Song, W. C. Trogler, *J. Organomet. Chem.* **1993**, *452*, 271-275.
- [85] R. M. Sullivan, H. Liu, D. S. Smith, J. C. Hanson, D. Osterhout, M. Ciraolo, C. P. Grey, J. D. Martin, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11065-11079.
- [86] G. Santiso-Quiñones, A. Reisinger, J. Slattery, I. Krossing, *Chem. Commun.* **2007**, 5046-5048 und darin zitierte Referenzen.
- [87] H. V. R. Dias, M. Fianchini, T. R. Cundari, C. F. Campana, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 566-569; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 556-559.
- [88] a) I. Krossing, A. Reisinger, *Angew. Chem.* **2003**, *115*, 5903-5906; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2003**, *42*, 5725-5728; b) A. Reisinger, N. Trapp, C. Knapp, D. Himmel, F. Breher, H. Ruegger, I. Krossing, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 9505-9520; c) A. Reisinger, N. Trapp, I. Krossing, *Organometallics* **2007**, *26*, 2096-2105.
- [89] a) M. Munakata, T. Kuroda-Sowa, M. Maekawa, M. Nakamura, S. Akiyama, S. Kitagawa, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 1284-1291; b) M. Maekawa, H. Konaka, T. Minematsu, T. Kuroda-Sowa, M. Munakata, S. Kitagawa, *Chem. Commun.* **2007**, 5179-5181.
- [90] G. J. H. van Nes, A. Vos, *Acta Crystallogr., Sect. B: Struct. Sci.* **1979**, *35*, 2593-2601.
- [91] C. P. Rosenau, *Bis(trifluormethansulfonyl)imid-Komplexe der Münzmetalle Kupfer und Silber - Synthese, Charakterisierung und Reaktivitätsstudien*, Bachelorarbeit, Marburg, **2011**.

- [92] S. 1354-1357 in [37].
- [93] W. L. F. Armarego, D. D. Perrin, *Purification of Laboratory Chemicals*, Butterworth-Heinemann, Oxford, 4. Auflage, **1996**.
- [94] T. Linder, *Pentafluorphenylamide – Von interessanten Liganden in der Seltenerdchemie zu neuen Anionen in ionischen Flüssigkeiten*, Dissertation, Marburg, **2008**.
- [95] G. Brauer, *Handbuch der präparativen anorganischen Chemie*, 2. Band, Ferdinand Enke Verlag, Stuttgart, **1962**, S. 927.
- [96] M.-C. Brandys, M. C. Jennings, R. J. Puddephatt, *Dalton Trans.* **2000**, 4601-4606 und darin zitierte Referenzen.
- [97] S. 930 in [95].
- [98] K. Brandenburg, *DIAMOND 3.2g*, **2011**, Crystal Impact GbR, Bonn.
- [99] a) S. Helmstetter, Bericht zum Masterpraktikum der anorganischen Chemie 1, Wintersemester **2009/2010**; b) T. Bergholz, *Synthese und Charakterisierung neuer ionischer Flüssigkeiten*, Diplomarbeit, Marburg, **2010** und darin zitierte Referenzen.
- [100] J. Nie, H. Kobayashi, T. Sonoda, *Catal. Today* **1997**, *36*, 81-84.
- [101] P. G. Jones, J. Lautner, *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1988**, *44*, 2089-2091.

Kapitel IV

Phenolat-basierte ionische Flüssigkeiten und ihre Reaktion mit CO₂

Inhaltsangabe

In diesem Kapitel werden Phenolat-basierte ionische Flüssigkeiten mit dem symmetrisch aufgebauten 1,3-Diisopropylimidazoliumkation (**49**) sowie drei unterschiedlichen 1-Alkyl-2,3-dimethylimidazoliumkationen (Alkyl = Ethyl **50**, *n*-Butyl **51**, *n*-Octyl **52**) vorgestellt. Die Synthese dieser ionischen Verbindungen erfolgte ausgehend von *N*-heterozyklischen Carbenen oder *N,N'*-Ketendiacetalen als basischen Imidazoliumkationen-Vorläufern und Phenol. Zur Identifizierung und Charakterisierung kamen NMR- und IR-Spektroskopie, ESI-Massenspektrometrie, Elementaranalyse und - in nahezu allen Fällen - Röntgenstrukturanalyse zum Einsatz.

Im Zuge der NMR-spektroskopischen Untersuchungen wurden sowohl für das 1,3-Diisopropylimidazoliumkation als auch im Falle der 1-Alkyl-2,3-dimethylimidazoliumkationen H/D-Austauschreaktionen mit deuteriertem Acetonitril und schwerem Wasser beobachtet, nicht aber mit deuteriertem Dimethylsulfoxid.

Des Weiteren wurde die Reaktivität der Phenolat-basierten ionischen Flüssigkeiten gegenüber Kohlenstoffdioxid und Schwefeldioxid untersucht. Die Produkte der Studien zur CO₂-Chemisorption wurden zum Teil mittels Einkristallstrukturanalyse identifiziert.

1 Einleitung

1.1 Imidazoliumphenolate

Mit Phenolen, sekundären Aminen oder sekundären Phosphanen setzen sich nicht stabilisierte Phosphorylide auf einfache Weise zu organischen Phosphoniumsalzen um. Die Kristallstrukturen solcher Salze liefern wichtige Informationen im Kontext grundlegender Untersuchungen zu schwachen Wasserstoffbindungen der Typen C-H...O, C-H...N, C-H...P und C-H... π .^[1]

Eine ähnliche Basizität wie nicht stabilisierte Phosphorylide weisen *N*-heterozyklische Carbene auf.^[2] So sollten Imidazoliumkationen gemäß ALDER *et al.* pK_s -Werte $\geq 16 - 20$ für die Deprotonierung in 2-Position besitzen.^[3] Für das 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden bestimmten die Autoren einen pK_s -Wert von 24.0 in $[D_6]$ DMSO. KIM und STREITWIESER fanden für 1,3-Di-*tert*-butylimidazol-2-yliden in Dimethylsulfoxid einen pK_s -Wert von 22.7.^[4] AMYES *et al.* bestimmten Geschwindigkeitskonstanten zweiter Ordnung für den Deuteriumaustausch in 2-Position einfacher Imidazoliumkationen in $D_2[H_2O]$ und berechneten auf der Basis dieser Daten die pK_s -Werte in Wasser für das Proton in 2-Position der Imidazoliumkationen, und zwar im Bereich von 21.2 bis 23.8.^[5] Diese experimentell ermittelten Werte stehen in guter Übereinstimmung mit einer theoretischen Studie von MAGILL *et al.*^[6] Für *N*-heterozyklische Carbene wurden Protonenaffinitäten (PA) von über 250 kcal/mol berechnet, womit diese Verbindungen zu den Superbasen (PA > 1000 kJ/mol oder 239 kcal/mol) zählen.^[7]

Im Rahmen ihrer Untersuchungen zu C-H-Insertionsreaktionen nukleophiler Carbene beobachteten ARDUENGO *et al.*, dass das 1,3-Di(1-adamantyl)imidazol-2-yliden im Gegensatz zu dem 1,3-Dimesityl-4,5-dihydroimidazol-2-yliden nicht mit Acetonitril reagiert.^[8] Das erstgenannte Carben wurde zwar in Form des Acetonitril-Solvates kristallisiert, aber es existieren im Festkörper keine Acetonitril/Carben-Wechselwirkungen. Lösungen des Carbens in $D_3[CH_3CN]$ zeigen allerdings H/D-Austauschreaktionen in 4- und 5-Position. Ähnliches gilt für Lösungen in D_6 [DMSO]. Die Autoren stellen fest, dass das Acetonitril-Anion eine stärkere Base als das Carben darstellt.^[8] DENK und RODEZNO berichteten über den raschen H/D-Austausch der aromatischen Ringprotonen in Imidazol-2-ylidenen (ARDUENGO-Carbene) in den Lösungsmitteln D_6 [DMSO], D_4 [MeOH] und $D_2[H_2O]$.^[9]

Dass sich Imidazoliumphenolate atomökonomisch durch eine Säure-Base-Reaktion zwischen Phenol (pK_s (DMSO) = 18.03,^[10] pK_s (H₂O) = 9.98^[10]) und einem *N*-heterozyklischen Carben darstellen lassen, wurde im Jahre 2002 erstmals von COWAN *et al.* an Hand der Umsetzung von 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden mit 2,6-Di-*tert*-butyl-4-methylphenol gezeigt.^[2] Die Festkörperstruktur des erwartungsgemäß gewonnenen Imidazoliumphenolates ($T_m = 197\text{ °C} - 199\text{ °C}$) wies außergewöhnlich kurze C-H...O-Interaktionen auf. Überraschenderweise fanden die Autoren, dass 1,3-Dimesitylimidazol-2-yliden und Diphenylamin im Festkörper ein Addukt bilden, innerhalb dessen eine zuvor nicht beobachtete N-H...C-Wechselwirkung vorliegt. Erst kürzlich präsentierte

die Gruppe um KUHN im Rahmen ihrer strukturchemischen Studien an Imidazoliumsalzen die Synthesen und Festkörperstrukturen dreier Imidazoliumphenolate, welchen das 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazoliumkation gemein ist.^[11] Als Gegenanionen dienten Phenolat, Pentafluor- und Pentachlorphenolat. Es ist eine Reihe von Imidazoliumpicraten (Picrat = 2,4,6-Trinitrophenolat) bekannt,^[12] welche aber auf Grund ihrer geringen LEWIS-Basizität für die in diesem Kapitel besprochene CO₂-Absorption nicht in Frage kommen.

1.2 CO₂-Absorption

Die (kosten)effiziente Entfernung des Treibhausgases CO₂ aus Rauchgasströmen von Kraftwerken und anderen Emissionsquellen sowie die Reinigung von mit CO₂ und H₂S kontaminiertem Erdgas zur Steigerung des Brennwertes stellen aktuelle umweltpolitische und wirtschaftliche Herausforderungen dar.^[13,14] Ein aus umweltpolitischer Sicht interessanter Aspekt ist, dass die CO₂-Absorption aus Rauchgasströmen eine weitere Senkung der Emissionswerte von Schwefel- und Stickstoffdioxiden mit sich bringt.^[15] Ideale CO₂-Absorber zeichnen sich aus durch hohe Absorptionskapazitäten, schnelle Ab- und Desorptionskinetiken, ausgewogene Reaktionsenthalpie bei der CO₂-Aufnahme und -Abgabe, hohe Stabilität sowie Umweltfreundlichkeit.^[13]

Es existieren drei Kategorien von CO₂-Absorptionstechnologien: 1. chemische Absorption, 2. physikalische Absorption und 3. Membranseparationsprozesse. Im Folgenden wird ausschließlich auf die ersten beiden Verfahren eingegangen, insbesondere jedoch auf die Chemisorption.

Der aktuelle Stand der Technik umfasst chemische Absorptionsmethoden unter Einsatz wässriger Amin- oder Ammoniaklösungen, vorwiegend von Monoethanolamin, N-Methyldiethanolamin und Diethanolamin, wobei Carbamate gebildet werden.^[16] Unter den zur CO₂-Entfernung aus Rauchgasen, speziell im Kraftwerksbereich, bekannten Verfahren sticht diese PCC-Technologie (engl. *post combustion capture*) heraus, zumal sie als Nachrüstungstechnologie für fossile Kraftwerke dienen kann.^[17] Zwar zeichnet sich dieses Verfahren durch hohe CO₂-Absorptionskapazitäten infolge der Ausbildung chemischer Bindungen aus, aber es birgt auch einige Probleme:^[13,16] 1. Der im Regenerationsschritt zum Brechen der chemischen Bindungen erforderliche Energieverbrauch ist sehr hoch. 2. Infolge der korrodierenden Eigenschaften von Aminen ist die Konzentration des Absorbers limitiert, sodass die CO₂-Absorptionskapazität reduziert wird. 3. Der thermische und/oder chemische Abbau der Absorber geht einher mit zusätzlichen Abfallströmen. Durch Zugabe zersetzungshemmender Stoffe kann der Lösungsinstabilität und somit dem Energieaufwand jedoch entgegengewirkt werden.^[17] 4. Infolge ihrer Flüchtigkeit werden die Absorber zum Teil mit dem Gasstrom ausgetragen.

1.2.1 Ionische Flüssigkeiten für die Physi- oder Chemisorption von CO₂

Gegenüber den heutzutage für die CO₂-Chemisorption üblicherweise eingesetzten Amin- und Ammoniak-Lösungen (Abschnitt 1.2) bieten ionische Flüssigkeiten auf Grund ihrer intrinsischen Eigenschaften, wie beispielsweise die in vielen Fällen hohe thermische/chemische Stabilität sowie

die üblicherweise vernachlässigbare Flüchtigkeit, sowie infolge der Möglichkeit, durch Variation/Modifikation von Kation und Anion ihre physikochemischen Eigenschaften im Hinblick auf eine angestrebte Anwendung einstellen zu können, einige Vorteile.^[13,15] In der Literatur wird zwischen konventionellen und aufgaben-spezifischen ionischen Flüssigkeiten (engl. *task-specific ionic liquids*, TSILs) unterschieden. In ersteren erfolgt die CO₂-Absorption durch Besetzen der „freien Volumina“ zwischen den Ionen gemäß physikalischen Absorptionsmechanismen.^[13,18] Die Kationen und Anionen bilden infolge der COULOMB-Wechselwirkungen ein starres Netzwerk. In Gegenwart von CO₂ erfolgt eine Neuordnung der Anionen, um größere Hohlräume zu erzeugen, allerdings ohne dass die Flüssigkeitsstruktur der IL wesentlich verändert wird. Die CO₂-Moleküle diffundieren durch das relativ starre Netzwerk und besetzen die Leerräume. Demgegenüber tragen TSILs funktionelle Gruppen, welche die Ausbildung chemischer Bindungen, also die Chemisorption, ermöglichen, um so die Absorptionskapazität zu erhöhen.^[13]

Konventionelle ionische Flüssigkeiten

Ein bedeutendes Argument dafür, dass ILs als potentielle neue CO₂-Absorber in den Fokus des Interesses rückten, war neben den oben genannten Vorteilen, dass sie im Vergleich zu klassischen organischen Solventien höhere CO₂-Löslichkeiten und geringe Volumenausdehnungen aufweisen.^[13,19] Die Löslichkeit von CO₂ in konventionellen ionischen Flüssigkeiten übertrifft diejenige anderer Gase, wie z. B. CO, O₂, N₂, H₂, CH₄, C₂H₄ und C₂H₆.^[20] Bei niedrigen Drücken (< 50 bar) kann die Löslichkeit vieler Gase mit Hilfe des HENRYschen Gesetzes^{[21]i} beschrieben werden.^[22] Die HENRY-Konstante ist ein Maß für die Löslichkeit von Gasen: Je kleiner der Wert, desto höher die Löslichkeit.^[13] In der Literatur ist eine Vielzahl an Messdaten hinsichtlich der Löslichkeit von CO₂ in ILs zugänglich. In diesem Zusammenhang stellen [BMIM]PF₆ und [BMIM]BF₄ ([BMIM]⁺ = 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium) die am häufigsten untersuchten ionischen Flüssigkeiten dar.^[22,23] Das Anion hat zwar offensichtlich einen entscheidenden Einfluss auf die CO₂-Löslichkeit, wobei ILs mit fluorierten Alkylgruppen im Anion höhere CO₂-Löslichkeiten zeigen.^[19a,24,25] Dennoch ist die Rolle des Kations nicht ganz zu vernachlässigen, zumal im Allgemeinen ein längererkettiger Alkylrest am Imidazoliumring eine geringfügig höhere CO₂-Löslichkeit zur Folge hat;^[19a] das Einführen einer Methylgruppe in 2-Position des [BMIM]⁺-Kations führt zu einer Reduzierung der experimentellen Absorptionenthalpie um etwa 1-3 kJ/mol.^[18] Die im Vergleich zu vielen anderen Gasen bessere Löslichkeit von CO₂ in ILs ermöglicht die Abtrennung von CO₂ aus Gasgemischen.^[26]

Konventionelle ILs ziehen im Kontext der CO₂-Entfernung in PCC-Prozessen Interesse auf sich, was sich mit ihren niedrigen Sorptionenthalpien begründet, welche wiederum anzeigen, dass der Regenerationsschritt einen geringen Energieaufwand erfordert. Diesem enormen Vorteil steht jedoch der große Nachteil gegenüber, dass die CO₂-Absorption durch Physisorption erfolgt, was eine vergleichsweise geringe CO₂-Absorptionskapazität impliziert. Ein weiteres Problem stellt die Viskosität der ionischen Flüssigkeiten dar, welche bei niedrigen Temperaturen vergleichsweise hoch

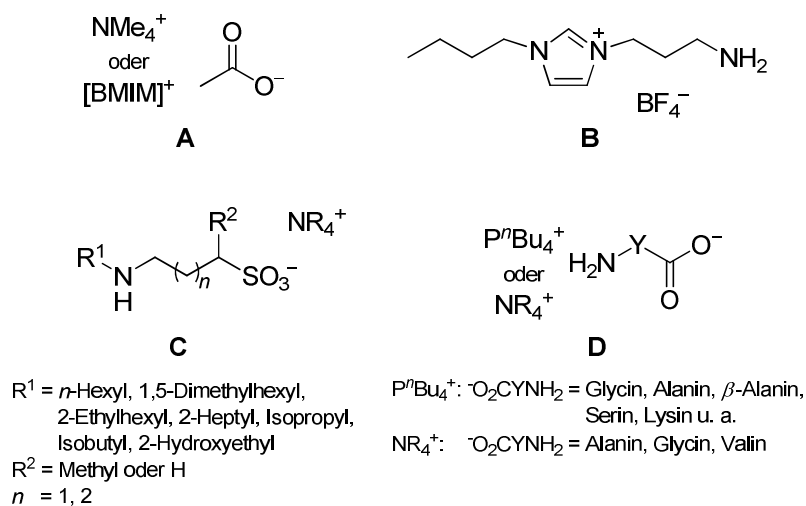
ⁱ $p = x \times K_H$, wobei p = Partialdruck des gelösten Stoffes, x = Molenbruch des gelösten Stoffes und K_H = HENRYsche Konstante.

ist, während der exotherme CO_2 -Absorptionsprozess bei tieferen Temperaturen begünstigt ist. Folglich gestaltet sich die praktische Anwendung konventioneller ILs derzeit noch schwierig.^[13]

Aufgabenspezifische ionische Flüssigkeiten ohne Alkoholatfunktion

An dieser Stelle sei zunächst auf vier aktuelle Übersichtsartikel zum Thema ionische Flüssigkeiten im Kontext der CO_2 -Absorption hingewiesen.^[13,27]

Das Konzept der aufgabenspezifischen ILs (TSILs) vereint die Vorteile ionischer Flüssigkeiten mit der Implementierung funktioneller Gruppen zum Zwecke der CO_2 -Chemisorption.^[13] Die TSILs lassen sich in vier Gruppen unterteilen: 1. Carboxylat-funktionalisierte ILs, 2. Amin-funktionalisierte ILs, 3. Kombination zweier Funktionalitäten, 4. polymere Materialien. Im Folgenden wird lediglich auf einige ausgewählte Beispiele der ersten drei Kategorien eingegangen, Schema 1 zeigt einige für die CO_2 -Chemisorption funktionalisierte Ionen.

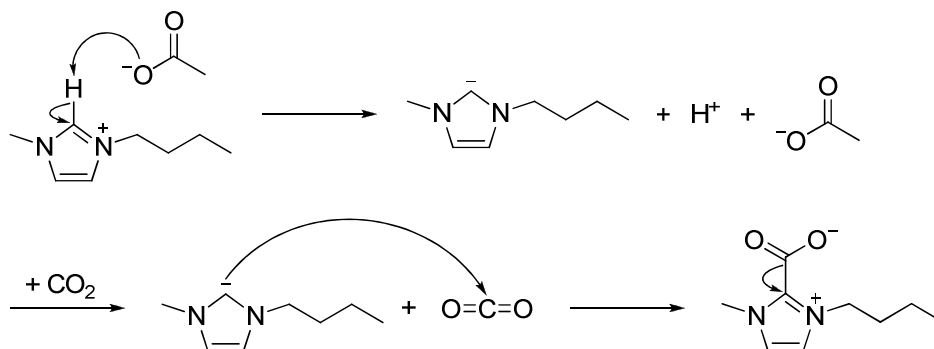


Schema 1 A: NMe_4^+ ^[28] und $[\text{BMIM}]^+$ ^[16,25,29]; B: von der Gruppe um DAVIS;^[14] C: von SOUTULLO *et al.*;^[30] D: von ZHANG *et al.* (P^nBu_4^+)^[31a,b] beziehungsweise von JIANG *et al.* (NR_4^+).^[32]

Bereits im Jahre 1994 beschrieben QUINN *et al.* in einer Patentschrift die Absorption acider Gase wie CO_2 und H_2S durch niedrigschmelzende Salzhydrate, insbesondere durch Schmelzen der Hydrate von Tetramethylammoniumfluorid und -acetat.^[28] Für die Abtrennung von CO_2 aus Gasströmen, z. B. aus Erdgas, setzten CHINN *et al.* Absorber ein, die aus Imidazolium-basierten ionischen Flüssigkeiten mit Carboxylat-funktionalisierten Anionen und einer beträchtlichen Menge an Wasser bestanden, z. B. $[\text{BMIM}]\text{OAc}$ mit 14 Gew.% Wasser.^[16] Die Absorptionskapazität liegt dabei zwischen derjenigen, welche mit einer 30%igen Monoethanolaminlösung erreicht wird, und derjenigen, die beispielsweise mit einer konventionellen IL erzielt wird.^[13] Die Autoren nehmen an, dass die Carboxylatgruppe mit dem Wasser interagiert, sodass eine schwache, reversible Bindung mit CO_2 eingegangen wird^[16]

Als Ursache für die im Vergleich zu 1-Propyl-3-methylimidazolium-tris(heptafluorpropyl)-trifluorphosphat niedrige HENRY-Konstante (vgl. Abschnitt 1.2.1) des CO_2 /[BMIM]OAc-Systems vermutete MAGINN jedoch bereits im Jahre 2005 die Abstraktion des C2-Protons des

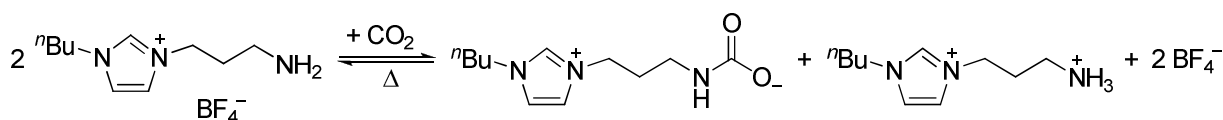
Imidazoliumkations durch das Acetatanion mit anschließender Bildung eines 1,3-Dialkyl-2-carboxylates (Schema 2).^[25]



Schema 2 Von MAGINN postulierter Mechanismus zur Erklärung der im Vergleich zu 1-Propyl-3-methylimidazolium-tris(heptafluorpropyl)trifluorophosphat bessere CO_2 -Löslichkeit in [BMIM]OAc.^[13,25]

SHIFLETT *et al.* untersuchten dasselbe CO_2 /IL-System, und zwar mit und ohne Wasser, und schlussfolgerten, dass zwar zu einem geringen Anteil eine chemische Reaktion stattfindet, die Komplexbildung aber reversibel ist und nur ein geringer Teil der IL abgebaut wird.^[29]

Aufgabenspezifische ionische Flüssigkeiten mit einer Aminofunktion, wie beispielsweise die im Jahre 2002 von DAVIS und Mitarbeitern vorgestellte (vgl. Schema 1, **B**), fixieren CO_2 unter Bildung eines Carbamates (Schema 3).^[14]

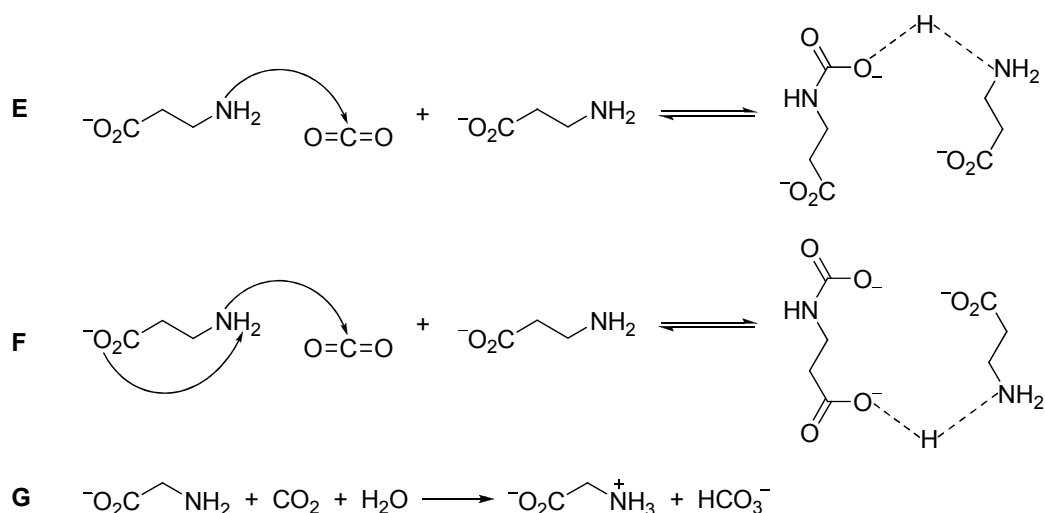


Schema 3 Postulierte Reaktion zwischen der TSIL **B** (vgl. Schema 1) und CO_2 .^[14]

Die Autoren berichten, dass das CO_2 :TSIL-Verhältnis sich über einen Zeitraum von drei Stunden einem Wert von 0.5 annäherte, was mit der molaren CO_2 -Aufnahme einer Monoethanolaminlösung vergleichbar ist. Einen gewichtigen Nachteil dieses Chemisorbers stellt jedoch seine vergleichsweise hohe Viskosität dar.^[14] Zwar ist die CO_2 -Aufnahme mit Amin-funktionalisierten ILs ist viel höher als durch physikalische Absorption möglich, aber eine 2 : 1-Stöchiometrie infolge der Amindeprotonierung eines Carbaminsäure-Intermediates ist atomineffizient.^[31c] Dem Konzept der Gruppe um DAVIS folgend verglichen MEINDERSMA *et al.* die CO_2 -Absorptionskapazitäten von [BMIM] BF_4 , [BMIM]DCA und vier TSILs, deren Kationen mit einem primären Amin ($\text{IM}\sim\text{NH}_2$), einem tertiären Amin ($\text{IM}\sim\text{NR}_2$) oder einer Hydroxylgruppe ($\text{IM}\sim\text{OH}$) funktionalisiert waren, wobei als Anionen BF_4^- oder DCA^- zum Einsatz kamen.^[33] Dabei zeigten die ILs mit einer primären Aminogruppe die höchsten Absorptionskapazitäten. Die CO_2 -Beladung nimmt in folgender Reihe ab: $[\text{IM}\sim\text{NH}_2]\text{BF}_4 > [\text{IM}\sim\text{NH}_2]\text{DCA} > [\text{IM}\sim\text{NR}_2]\text{BF}_4 \approx [\text{IM}\sim\text{OH}]\text{BF}_4 \approx [\text{BMIM}]\text{DCA} \geq [\text{BMIM}]\text{BF}_4$. Die TSILs $[\text{IM}\sim\text{NH}_2]\text{BF}_4$ und $[\text{IM}\sim\text{NH}_2]\text{DCA}$ weisen ein ähnliches Beladungsverhalten wie wässrige Lösungen von Monoethanolamin und *N*-Methyldiethanolamin auf.^[33a]

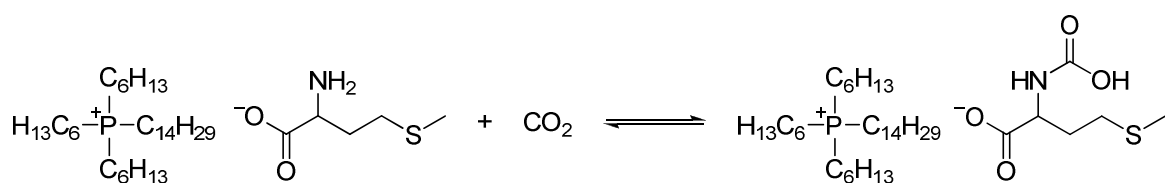
In einer Fortführung des Konzeptes der Aminofunktionalisierung präsentierte die Gruppe um DAVIS im Jahre 2007 plastik-, harz- und gelartige ionische Materialien (vgl. Schema 1, **C**) für die

reversible CO₂-Absorption.^[30] ZHANG *et al.* machten sich Aminosäure-basierte TSILs mit Tetrabutylphosphoniumkationen zunutze (vgl. Schema 1, **D**).^[31b] Auf Kieselgel immobilisiert zeigten diese TSILs im Vergleich zu den reinen, relativ viskosen TSILs schnelle und reversible CO₂-Absorption. In Gegenwart von Wasser (1 Gew.%) verdoppelte sich die CO₂-Absorptionskapazität auf ein molares CO₂:TSIL-Verhältnis von 1:1. In Abhängigkeit davon, ob Wasser zugegen war oder nicht, wurden unterschiedliche Absorptionsmechanismen gefunden (Schema 4).^[31b]



Schema 4 Postulierte Mechanismen für die CO₂-Absorption durch reines [PⁿBu₄][β-Alanin] (**E**, **F**) und durch [PⁿBu₄][Glycin] in Gegenwart von Wasser (**G**), wobei letzterer analog zu demjenigen für wässrige Aminlösungen ist.^[31b] Die PⁿBu₄⁺-Kationen sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen.

In der Literatur sind weitere Beispiele für die Darstellung Aminosäure-basierter TSILs zur CO₂-Absorption (NR₄⁺, vgl. Schema 1: **D**)^[32] zu finden, wobei nicht nur die in Schema 4 gezeigte 2:1-Reaktion beobachtet wurde, sondern in jüngster Zeit auch 1:1-Reaktionen (PR₄⁺, Schema 5).^[31c]



Schema 5 1:1-Reaktion der TSIL Trihexyl(tetradecyl)phosphoniummethioninat mit CO₂; die entsprechende Prolinat enthaltende TSIL reagiert analog.^[31c,27c]

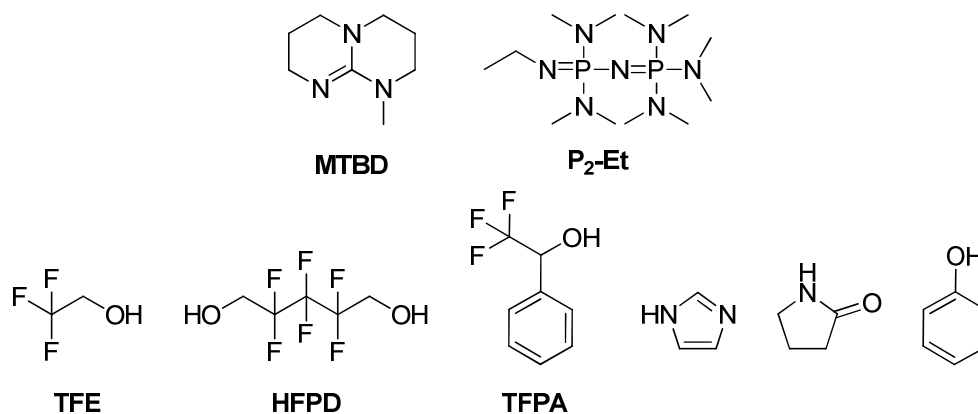
ZHANG *et al.* entwickelten Aminosäure-basierte TSILs, in denen zusätzlich das Kation eine Aminofunktion trägt, nämlich solche mit dem Kation (3-Aminopropyl)tributylphosphonium, welche CO₂ ebenfalls in einer 1:1-Stöchiometrie chemisorbieren.^[34] Nichtsdestotrotz birgt der Einsatz von Amino-funktionalisierten ILs für die CO₂-Absorption mehrere Probleme, und zwar unter anderem ihre hohen Viskositäten bei Raumtemperatur, die infolge der CO₂-Chemisorption auch noch erheblich zunehmen.^[35]

CAMPER *et al.* testeten Lösungen von kommerziell erhältlichen Aminen in RTILs für die CO₂-Absorption.^[36] Es zeigte sich, dass RTIL-Lösungen, welche 50 mol% Monoethanolamin enthielten,

in der Lage sind, schnell und reversibel 1 Mol CO₂ in pro 1 Mol Amin zu binden. Als zusätzliche Triebkraft für die gewünschte Reaktion erwies sich die Bildung des in dem gewählten Reaktionsmedium unlöslichen Monoethanolcarbamats. Diethanolamin kann analog mit RTILs, welche eine Hydroxylfunktion aufweisen, eingesetzt werden.^[36] In diesem Zusammenhang sei auf eine erst kürzlich publizierte Studie hingewiesen, in welcher die TSIL 1-Aminopropyl-3-methylimidazoliumbromid beziehungsweise [BMIM]Br wässrigen Lösungen von Monoethanolamin zugeetzt wurden, um zu überprüfen, ob dadurch eine Aktivierung dieser Lösungen erfolgt. Es wurde jedoch kein synergistischer Effekt festgestellt.^[37a] AHMADY *et al.* fanden, dass die maximale CO₂-Beladung wässriger Lösungen von Methyl-diethanolamin durch den Zusatz 1-*n*-Butyl-3-methylimidazolium-basierter ILs mit zunehmender IL-Konzentration deutlich abnimmt, wobei eine Abhängigkeit vom Anion festgestellt wurde.

Aufgabenspezifische ionische Flüssigkeiten mit Alkoholatfunktion

Vor dem Hintergrund, dass ionische Flüssigkeiten im Kontext der CO₂-Absorption Vorteile gegenüber den derzeitig verwendeten Technologien aufweisen, befasst sich eine im Jahre 2010 publizierte, computergestützte Studie von TEAGUE *et al.* mit den Wechselwirkungsenergien (ΔE) zwischen CO₂ und einer Reihe von Sauerstoff enthaltenden, LEWIS-basischen Anionen, welche unter Carbonatbildung mit CO₂ reagieren können.^[38] Untersucht wurden das stark basische Cyclohexanolat ($\Delta E = -140.4 \text{ kJ mol}^{-1}$) und die schwache Base Phenolat ($\Delta E = -45.1 \text{ kJ mol}^{-1}$) sowie einige ihrer Derivate. Die Autoren fanden, dass sich die Wechselwirkungen über einen weiten Bereich einstellen lassen, von reaktiven bis zu nicht-reaktiven, d. h. physikalischen, wobei die Wechselwirkungsenergien stark mit der Atomladung am Sauerstoffatom korrelieren. Die Partialladung des Sauerstoffatoms wird folglich als guter Indikator für die Anion-CO₂-Wechselwirkung angesehen. TEAGUE *et al.* nennen die Protonenaffinität als weitere Orientierungshilfe zur Einschätzung der zu erwartenden Anion-CO₂-Wechselwirkungsenergie in einem RTIL-System.^[38] Dieselbe Arbeitsgruppe publizierte im Jahre 2010 einen Artikel über protische, von Superbasen abgeleitete ILs für die CO₂-Absorption; die zur Synthese dieser ILs genutzten Bausteine sind in Schema 6 gezeigt.^[39a]

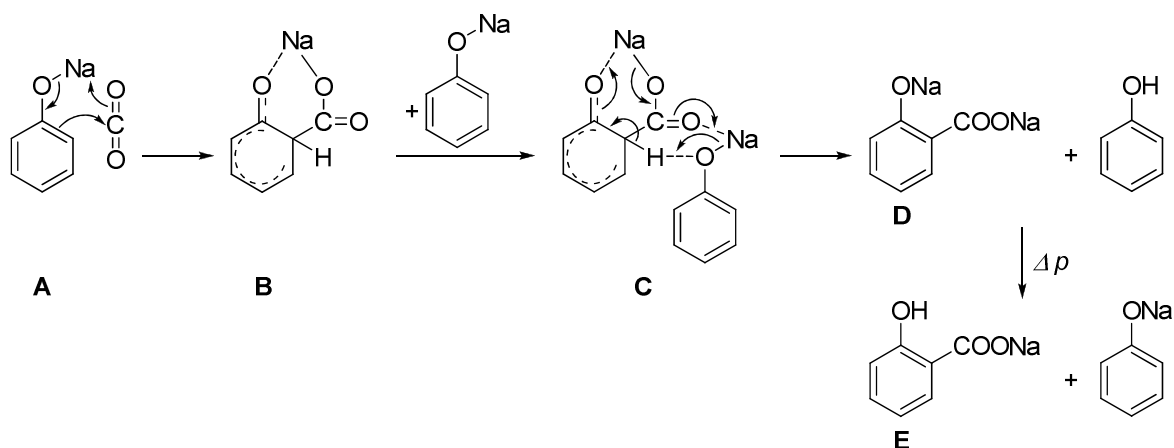


Schema 6 Von TEAGUE *et al.* eingesetzte Superbasen (oben) und Anionenpräkursoren (unten).

Die im Anion funktionalisierten protischen ILs erwiesen sich als ausgezeichnete Systeme für die schnelle und reversible CO_2 -Absorption. Dabei zeigten die TFE-basierten ILs innerhalb von zehn Minuten äquimolare CO_2 -Absorption, während die Phenolat-basierten Systeme über einen Zeitraum von fünf Stunden 0.5 Mol CO_2 pro Mol IL chemisorbierten.^[39a] Eine an diese Resultate anknüpfende, erst kürzlich von dieser Arbeitsgruppe publizierte Arbeit beinhaltet analoge Phosphonium-basierte ILs.^[39b] In diesem Zusammenhang sei auch eine Arbeit von GURKAN *et al.* zum molekularen Design von ILs, welche eine hohe Kapazität und niedrige Viskositäten aufweisen, für die CO_2 -Absorption (z. B. eine Phosphonium-2-cyanopyrrolid-basierte IL). Die Autoren stellten unter anderem fest, dass in einer idealen CO_2 -Absorptionsreaktion keine aciden Protonen freigesetzt werden sollten, um so Veränderungen hinsichtlich der Viskosität zu umgehen.^[40]

1.2.2 Ringcarboxylierung von Phenolaten

Die Umsetzung von Phenolaten mit dem schwachen Elektrophil CO_2 führt unter thermodynamischer Kontrolle zur Bildung der entsprechenden Phenolcarbonsäuren. Bei Monophenolen sind dafür jedoch erhöhte Temperatur und – um gute Ausbeuten zu erreichen – erhöhter Druck erforderlich.^[41] So wird Salicylsäure im industriellen Maßstab gemäß der KOLBE-SCHMITT-SYNTHESE dargestellt, d. h. ausgehend von trockenem Natriumphenolat im CO_2 -Strom bei 150 °C – 160 °C und einem Druck von 5 bar.^[42] Der in Schema 7 gezeigte Mechanismus ist der Literatur entnommen.^[41]



Schema 7 Reaktionsmechanismus zur Bildung des Mononatriumsalzes der Salicylsäure;^[41] die weitere Solvensumgebung des Natriumions ist der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt.

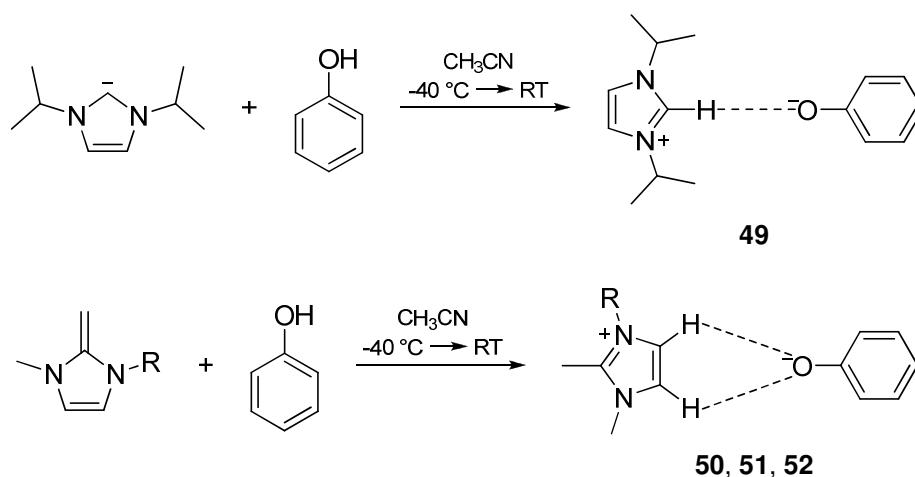
Das Natriumion fungiert als elektrophiler Katalysator zur Erhöhung der Polarität der $\text{C}=\text{O}$ -Bindung, wobei es zur Ausbildung eines Chelates kommt (**A** \rightarrow **B**). Durch ein zweites Phenolat-anion wird das Proton in *ortho*-Position abstrahiert; dieser Schritt verläuft wiederum über ein Chelat. Das Dinatriumsalz der Salicylsäure (**D**) stellt das Produkt der drucklosen KOLBE-SYNTHESE dar, mittels derer gemäß Schema 7 eine maximale Ausbeute von 50% erzielt werden kann. Das Produkt der KOLBE-SCHMITT-SYNTHESE, das Mononatriumsalz der Salicylsäure (**E**), wird dagegen wie bereits erwähnt unter Anwendung von Druck erhalten.^[41] Auf diese Weise ist eine maximale Ausbeute von 100% möglich.

Die Orientierung der Carboxylgruppe hängt von dem Alkalimetallion und der Temperatur ab. In der Reihe $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{K}^+$, d. h. mit zunehmendem Ionenradius, sinkt die Tendenz zur Chelatbildung. Die präferierte *ortho*-Orientierung im Falle des Natriumpenolates ist mit dem großen Energiegewinn infolge der Chelatbildung zu begründen. Bei einem für die Bildung des Chelates zu großen Ionenradius erfolgt die Carboxylierung der stärker polarisierbaren und daher reaktiveren *para*-Stellung.^[41]

2 Ergebnisse und Diskussion

2.1 Synthese

Durch Umsetzung stöchiometrischer Stoffmengen von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden und Phenol in Diethylether bei $-50\text{ }^\circ\text{C}$ stellten KUHN *et al.* das entsprechende Imidazoliumphenolat dar.^[11] Im Unterschied dazu wurde im Rahmen der vorliegenden Arbeit das in 4- und 5-Position unsubstituierte 1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden eingesetzt, und zwar im Überschuss; Acetonitril diente als Solvens. Überdies wurde das Spektrum der eingesetzten Imidazolium-Präkursoren um *N,N'*-Ketendiacetale erweitert, sodass auch 1-Alkyl-2,3-dimethylimidazoliumphenolate dargestellt wurden. Die beiden Zugangswege sind in Schema 8 gezeigt.



Schema 8 Synthese von $[\text{Pr}_2\text{IM}]\text{OPh}$ (**49**) und $[\text{RMMIM}]\text{OPh}$ (R = Ethyl **50**, *n*-Butyl **51**, *n*-Octyl **52**).

Es sei darauf hingewiesen, dass es sich als essentiell erwies, auch die bei Raumtemperatur als viskose Flüssigkeiten vorliegenden Imidazolium-Vorläufer einzuwiegen. Im Rahmen des ersten Versuches, $[\text{Pr}_2\text{IM}]\text{OPh}$ (**49**) zu synthetisieren, wurde nämlich 1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden volumetrisch abgemessen, und zwar unter der Annahme, dass das Carben eine Dichte von ca. 1 g/cm^3 besitzt. Das nach Einengen erhaltene Rohprodukt wurde mit Diethylether gewaschen, um nicht umgesetztes Carben zu entfernen. Das Ergebnis einer Röntgenstrukturanalyse von

Einkristallen, welche aus der etherischen Mutterlauge bei Raumtemperatur erhalten wurden, zeigte jedoch, dass Phenol im Überschuss vorgelegen haben musste und somit 1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden eine Dichte $< 1 \text{ g/cm}^3$ aufweist, da die Zusammensetzung $[\text{Pr}_2\text{IM}]\text{OPh} \cdot \text{PhOH}$ (**49a**) gefunden wurde. Die Beschreibung der Kristallstruktur erfolgt in Abschnitt 2.2.3.

2.2 Charakterisierung

2.2.1 NMR-Spektroskopie und Massenspektrometrie

Die Protonen- und Kohlenstoff-NMR-Spektren von **49**, **51** und **52** wurden zunächst in $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$ aufgenommen. Dabei wurden jedoch sowohl im Falle des 1,3-Alkylimidazoliumkations von **49** als auch im Falle der 1-Alkyl-2,3-dimethylimidazoliumkationen von **51** und **52** H/D-Austauschreaktionen für die Protonen in 2-Position (**49**) beziehungsweise für die Protonen der Methylgruppe in 2-Position (**51**, **52**) sowie jeweils für die Protonen in 4- und 5-Position beobachtet.ⁱⁱ In $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ treten dagegen keine H-D-Austauschreaktionen auf. Dieser Sachverhalt wird in Abschnitt 2.2.2 erörtert.

Werden die in $[\text{D}_6]\text{DMSO}$ aufgenommenen NMR-Spektren von **49** - **52** zunächst im Hinblick auf δ_{H} und δ_{C} des Phenolatanions miteinander verglichen, so wird zunächst für alle Phenolat-basierten ILs ein anderes Signalmuster als im Falle des Eduktes Phenol beobachtet. Während für Phenol zwei Multipletts erscheinen, zeigen **49** - **52** drei Signale, und zwar ein Triplett, ein Dublett sowie ein Dublett vom Dublett beziehungsweise ein Multiplett. Allgemein ist für die ILs **49** - **52** zu sagen, dass die Resonanzen im ^1H -NMR-Spektrum im Vergleich zu denjenigen von Phenol hochfeldverschoben sind. Im ^{13}C -NMR-Spektrum erfährt das C4-Kohlenstoffatom die deutlichste Hochfeldverschiebung. Auffällig ist, dass die Protonen- und Kohlenstoff-NMR-Spektren der 1-Alkyl-2,3-dimethylimidazolium-Derivate **50** - **52** hinsichtlich δ_{H} und δ_{C} der Phenolatanionen im Rahmen der Messgenauigkeit identisch sind. Dagegen sind für Verbindung **49**, deren Alleinstellungsmerkmal unter den hier präsentierten Verbindungen das Proton in 2-Position des Imidazoliumringes ist, sowohl die Resonanzen der Phenolatprotonen als auch das Signal des C4-Kohlenstoffatoms etwas weniger stark beeinflusst als dies für **50** - **52** der Fall ist. Das *ipso*-C-Atom des Phenolatanions, welches nur für **52** nicht detektiert wird, zeigt im Vergleich zu Phenol eine sehr starke Tieffeldverschiebung, und zwar um 12.7 ppm für **49** und um 15.1 ppm für **50** und **51**. Insgesamt ist festzustellen, dass in Lösung Kation-Anion-Wechselwirkungen vorliegen.

Die chemischen Verschiebungen der Imidazoliumkationen sind in Tabelle 1 aufgelistet.

ⁱⁱ Für die Verbindung $[\text{EMMIM}]\text{OPh}$ (**50**) liegen keine Daten in $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$ vor.

Tabelle 1 Chemische Verschiebungen δ_{H} und δ_{C} (in ppm) der Imidazoliumkationen von [Pr₂IM]OPh (**49**), [EMMIM]OPh (**50**), [BMMIM]OPh (**51**) und [OMMIM]OPh (**52**) in [D₆]DMSO.

	49	50	51	52
(C2)CH ₃	-	2.56	2.57	2.56
(N3)CH ₃	-	3.74	3.74	3.73
C5-H ^a	-	7.79	7.80	7.77
C4-H	7.98	7.82	7.82	7.79
C2-H	10.49	-	-	-
(C2)CH ₃	-	8.9	9.0	9.0
(N3)CH ₃	-	34.5	34.5	34.5
C5 ^c	-	120.5	121.1	121.0
C4	120.5	122.6	122.5	122.4
C2	136.1	143.9	144.1	144.1

^a Die Angabe entfällt im Falle von **49** auf Grund des Vorhandenseins einer Spiegelebene.

Es sei zunächst Folgendes angemerkt: Für 1,3-dialkylsubstituierte Imidazoliumkationen ist bekannt, dass das Proton in 2-Position das acideste der Ringprotonen darstellt, was sich in der starken Entschirmung der Signale des Protons und des zugehörigen Kohlenstoffatoms widerspiegelt.^[43] Die geringfügig stärkere Tieffeldverschiebung der Resonanz des Protons in 4-Position - im Vergleich zu derjenigen des Protons in 5-Position - ist auf die unterschiedlichen Substituenten der benachbarten Stickstoffatome N1 und N3 zurückzuführen.^[43]

Das Signal für die Protonen in 4/4'-Position von **49** weist im Vergleich zu den Resonanzen der 4- und 5-Protonen von **50** - **52** eine geringfügig stärkere Entschirmung auf. Für das C2-Signal wird im Falle von **49** eine deutlich geringere Tieffeldverschiebung als für die in 2-Position substituierten Imidazoliumkationen von **50** - **52** beobachtet. Die δ_{H} - und δ_{C} -Werte der Kationen von **50** - **52** sind im Rahmen der Messgenauigkeit identisch.

Mittels hochaufgelöster, negativer ESI-Massenspektrometrie konnte das Phenolatanion in keinem Fall nachgewiesen werden. In den im positiven Modus aufgenommenen, hochaufgelösten ESI-Massenspektren konnte jeweils das Imidazoliumkation identifiziert werden, wobei dieses in allen Fällen das Signal mit der höchsten Intensität lieferte.

2.2.2 H/D-Austauschreaktionen an Imidazoliumkationen

Bereits im Jahre 1964 erwähnten OLOFSON *et al.*, dass das Proton in 2-Position des 1,3-Dimethylimidazoliumkations acide ist und unter moderaten basischen Bedingungen gegen ein Deuteriumatom ausgetauscht werden kann.^[44] Die Acidität dieses Protons von 1,3-Dialkylimidazolium-basierten ionischen Flüssigkeiten und die Basizität der korrespondierenden *N*-heterozyklischen Carbene hat nicht zu vernachlässigende Folgen für die Chemie dieser ILs.^[45] Der Einfluss des Anions auf die Acidität von 1-Alkyl-3-methylimidazoliumionen, d. h. die Wasserstoffbrückenakzeptorfähigkeit des jeweiligen Anions, wurde beispielsweise von der Gruppe um SPANGE unter Ausnutzung solvatochromer Effekte untersucht.^[46] Die Bedeutung des Anions im Kontext des

H/D-Austausches in 2-Position von Imidazoliumkationen wurde jedoch bisher noch nicht sorgfältig erörtert.^[45c] In diesem Zusammenhang berichtete die Gruppe um SCHATZ sehr unterschiedliche H/D-Austauschraten für Imidazoliumchloride und -bromide in $[D_4]MeOH$, das 3% Wasser enthält.^[47] Die Autoren fanden eine starke Abhängigkeit der Austauschrate k von der Größe der Substituenten in 1- und 3-Position. So beträgt die Geschwindigkeitskonstante k für 1,3-(2,6-Diisopropylphenyl)imidazoliumchlorid $\ll 0.001 d^{-1}$, für 1,3-Dimesitylimidazoliumchlorid dagegen $\gg 10 d^{-1}$.^[47] Kurz zuvor hatten bereits HANDY und OKELLO festgestellt, dass das Anion einen großen Einfluss auf den H/D-Austausch in $[D_2]H_2O$ hat.^[48] Während für $[BMIM]DCA$ (DCA = Dicyanamid) der H/D-Austausch in 2-Position in Abwesenheit einer Base relativ rasch erfolgt ($k = 4.1 \cdot 10^{-2} \text{ min}^{-1}$), ist im Falle des analogen Salzes mit dem schwach koordinierenden, nicht basischen BF_4^- -Anion der Zusatz einer Base erforderlich. Ersteres Resultat begründeten die Autoren damit, dass wässrige Lösungen von Natriumdicyanamid leicht basisch sind ($pH \approx 8$).^[48]

Ionische Flüssigkeiten mit 2-methylsubstituierten Imidazoliumionen sind wesentlich weniger acide und deutlich toleranter gegenüber Basen als solche, die in 2-Position ein Proton aufweisen.^[48] Folglich nahmen HANDY und OKELLO für erstgenannte Salze eine geringere Tendenz für H/D-Austauschreaktionen an und stellten mittels 1H -NMR-Spektroskopie erwartungsgemäß keinen Austausch fest.^[48] Der Zusatz einer milden Base wie Triethylamin führte jedoch zu einem messbaren, wenn auch langsamen Austausch an der Methylgruppe in 2-Position, wobei allerdings für $[BMMIM]Cl$ und $[BMMIM]DCA$ identische Raten bestimmt wurden ($k = 0.04 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$). In Gegenwart der stärkeren Base Kaliumhydroxid wurde eine deutliche Zunahme der Austauschgeschwindigkeit beobachtet ($k(DCA^-) = 1.0 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$, $k(Cl^-) = 2.1 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$), bei einem jedoch weiterhin geringen Unterschied der beiden Salze.^[48]

Im Rahmen der NMR-spektroskopischen Untersuchungen der hier vorgestellten Phenolat-basierten ILs fanden ebenfalls H/D-Austauschreaktionen statt, und zwar unter Verwendung von deuteriertem Acetonitril und schwerem Wasser als NMR-Lösungsmittel, nicht aber, wenn deuteriertes Dimethylsulfoxid als Solvens diente. Es wurde in keinem Fall eine Base zugesetzt.

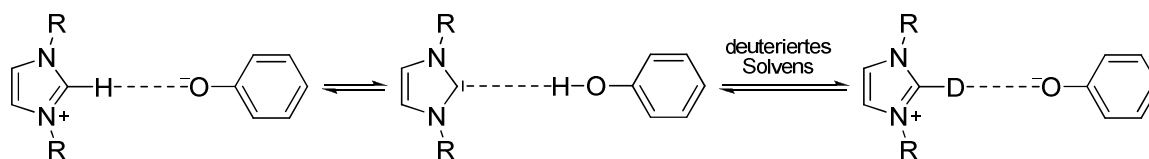
Die in den 1H -NMR-Spektren in $[D_6]DMSO$, $[D_2]H_2O$ und $[D_3]CH_3CN$ bestimmten Integrale für die Signale der Imidazoliumprotonen von **49** sowie **51** sind in Tabelle 2 aufgeführt. Für das letztgenannte Phenolat ist zudem die Signalfäche für die Methylgruppe an dem C2-Kohlenstoffatom angegeben.

Tabelle 2 Integrale ausgewählter Resonanzen von **49** und **51** in $[D_6]DMSO$, $[D_2]H_2O$ und $[D_3]CH_3CN$.^a

	$[Pr_2IM]OPh$ (49)		$[BMMIM]OPh$ (51)		
	C2-H	C4/4'-H	C2-CH ₃	C4-H	C5-H
$[D_6]DMSO^b$	0.96	1.96	2.80	0.99	0.94
$[D_2]H_2O^{c,d}$	- ^e	1.88	2.02	0.95	0.88
$[D_3]CH_3CN^f$	- ^e	0.34	0.04	0.05	0.10

^a Da nur ein qualitativer Vergleich angestrebt war, wurde auf das Hinzufügen eines internen Standards verzichtet. ^b Nach ca. 22 h gemessen. ^c **49** Nach ca. 90 min gemessen, nach ca. 42 h unverändert. ^d **51** Nach ca. 2 h gemessen, nach ca. 24 h unverändert. ^e Das Signal wurde nicht detektiert. ^f Vermutlich innerhalb von ca. 12 h gemessen.

Eine Erklärung dieser Befunde ist unter Berücksichtigung der in Schema 9 gezeigten Gleichgewichte möglich, wobei die Darstellung der von der Gruppe um SCHATZ präsentierten nachempfunden ist.^[47]



Schema 9 Für den H/D-Austausch relevante Gleichgewichte am Beispiel eines 1,3-Dialkylimidazoliumphenolates.

Die ^1H -NMR-Spektren von **49** und **51** wurden ohne Zusatz einer Base gemessen. Da jedoch der H/D-Austausch gemäß der Resultate von HANDY und OKELLO einen basenkatalysierten Prozess darstellt, weist offensichtlich das Phenolatanion selber in $[\text{D}_2]\text{H}_2\text{O}$, besonders aber in $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$, eine vergleichsweise hohe Basizität auf und/oder das jeweilige Imidazoliumkation ist weniger gut stabilisiert als in Gegenwart von $[\text{D}_6]\text{DMSO}$.

Dass zur Stabilisierung des Imidazoliumkations beitragende Effekte in diesem Zusammenhang von Bedeutung sind, zeigen folgende literaturbekannte Beispiele: KIM und STREITWIESER fanden, dass 1,3-Di-*tert*-butylimidazol-2-yliden in Dimethylsulfoxid deutlich basischer ist als in Tetrahydrofuran, was auf die Stabilisierung des korrespondierenden Imidazoliumkations durch dessen H-Brückeninteraktion mit dem Dimethylsulfoxidmolekül erklärt wurde.^[4] Darüber hinaus begründete die Gruppe um SCHATZ den vergleichsweise langsamen H/D-Austausch eines Imidazoliumsalzes in wasserhaltigem $[\text{D}_4]\text{MeOH}$ mit der Existenz intramolekularer C2-H...O-Bindungen, welche zur Stabilisierung des Imidazoliumkations führen und somit die Carbenbildung erschweren.^[47]

Die soeben genannten, von KIM und STREITWIESER publizierten Resultate,^[4] lassen den Umstand, dass in deuteriertem Dimethylsulfoxid sowohl für **49** als auch für **51** alle erwarteten Signale mit der zugehörigen Signalfläche beobachtet werden, plausibel erscheinen. Zwar ist anzunehmen, dass auch in Dimethylsulfoxid das Carben im Gleichgewicht mit dem Imidazoliumkation vorliegt. Da aber in diesem Fall das Lösungsmittel um mehrere Größenordnungen weniger acide ist als das Imidazoliumion kommt es nicht zu einem H/D-Austausch.

In den Solventien $[\text{D}_2]\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$ sind die H/D-Austauschreaktionen deutlich unterschiedlich begünstigt. Es erfolgt zwar gemäß der ^1H -NMR-Spektren von **49** sowohl in $[\text{D}_2]\text{H}_2\text{O}$ als auch in $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$ ein quantitativer Austausch des acidesten Protons, nämlich desjenigen in 2-Position des Imidazoliumkations. Für die Protonen in 4- und 4'-Position wird jedoch nur in Gegenwart von $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$ ein partieller beziehungsweise - infolge der geringeren Acidität dieser Protonen - vermutlich langsamerer H/D-Austausch beobachtet. Im Falle von **51** findet in $[\text{D}_2]\text{H}_2\text{O}$ ein teilweiser und/oder langsamer Austausch mit den vergleichsweise aciden Protonen der Methylgruppe in 2-Position statt, während mit $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$ die Protonen dieser Methylgruppe sowie diejenigen in 4- und 5-Position quantitativ ausgetauscht werden. Der Grund für das unterschiedliche Verhalten von $[\text{D}_2]\text{H}_2\text{O}$ und $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$ in Bezug auf H/D-Austauschreaktionen und deren Geschwindigkeiten ist vermutlich die geringere Basizität des Phenolatanions in ersterem

Lösungsmittel. Im Gegensatz zu $[D_3]CH_3CN$ ist nämlich in $[D_2]H_2O$ die Ausbildung eines Wasserstoffbrückennetzwerkes und damit eine Stabilisierung, d. h. Verringerung der Basizität, des Phenolatanions möglich.

Die im positiven Modus aufgenommenen, hochaufgelösten ESI-Massenspektren von Proben der Lösungen von **49** und **51** in $[D_3]CH_3CN$, die mit Acetonitril verdünnt worden waren, zeigen sowohl das nicht deuterierte als auch das einfach deuterierte Imidazoliumkation.

2.2.3 Röntgenstrukturanalyse

Im Folgenden werden die Einkristallstrukturen von $[Pr_2IM]OPh \cdot PhOH$ (**49a**), $[Pr_2IM]OPh$ (**49**), $[EMMIM]OPh$ (**50**) und $[OMMIM]OPh$ (**52**) beschrieben. Für diese vier Verbindungen wurden folgende Raumgruppen ermittelt: **49a** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ mit $Z = 8$, **49** in der triklinen Raumgruppe $P \bar{1}$ mit $Z = 4$, **50** in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/n$ mit $Z = 8$, und **52** in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/a$ mit $Z = 4$.

Im Kontext der Festkörperstrukturen der solvensfreien Phenolat-basierten Verbindungen **49**, **50** und **52** wird auch auf Kation-Anion-Wechselwirkungen in Lösung eingegangen, soweit dies auf der Grundlage der NMR-spektroskopischen Untersuchungen möglich ist.

Einkristallstruktur von $[Pr_2IM]OPh \cdot PhOH$ (**49a**)

Eine Suche in der *Cambridge Structural Database* bezüglich Verbindungen, welche zugleich (unsubstituiertes) Phenol und Phenolat enthalten, ergab zehn Treffer, wobei lediglich drei Festkörperstrukturen metallfreier Natur sind.

Das von GODDARD *et al.* strukturell charakterisierte Tetra-*n*-butylammoniumphenolat-Phenol-Addukt wurde durch die Umsetzung stöchiometrischer Stoffmengen von Phenol und Tetra-*n*-butylammoniumhydroxid mit anschließender Entwässerung mittels Phosphorpentoxid dargestellt.^[49] Die Synthese des phenolfreien Salzes $(nBu_4N)OPh$ gelang den Autoren jedoch nicht. Mehr als zehn Jahre zuvor wurde dieses Phenolat bereits für die Protonierung des Anthracen-Radikalanions verwendet.^[50]

Einkristalle der Verbindung $[Pr_2IM]OPh \cdot PhOH$ (**49a**) wurden zufällig im Zuge der Synthese von $[Pr_2IM]OPh$ (**49**) gewonnen (vgl. Abschnitt 2.1). In der Kristallstruktur von **49a** liegen zwei kristallographisch unabhängige $[Pr_2IM]OPh \cdot PhOH$ -Einheiten vor, welche jeweils durch Wasserstoffbrückenbindungen zusammengehalten werden (Abbildung 1).

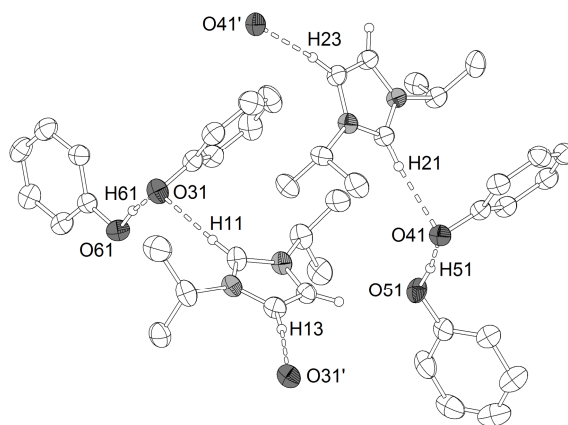


Abbildung 1 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Pr}_2\text{IM}]\text{OPh} \cdot \text{PhOH}$ (**49a**).

Ausgewählte Bindungslängen sowie Winkel von **49a** und der Vergleichsverbindung $(^n\text{Bu}_4\text{N})\text{OPh} \cdot \text{PhOH}$ ^[49] sind in Tabelle 3 angegeben.

Tabelle 3 Ausgewählte Bindungslängen (in Å) sowie (Torsions-)Winkel (in °) von $[\text{Pr}_2\text{IM}]\text{OPh} \cdot \text{PhOH}$ (**49a**) und $(^n\text{Bu}_4\text{N})\text{OPh} \cdot \text{PhOH}$.^[49]^a Für **49a** ist der erste Eintrag jeweils der $[\text{Pr}_2\text{IM}]\text{OPh} \cdot \text{PhOH}$ -Einheit, welche O51-H51...O41 beinhaltet, zuzuordnen.

	$[\text{Pr}_2\text{IM}]\text{OPh} \cdot \text{PhOH}$ (49a)	$(^n\text{Bu}_4\text{N})\text{OPh} \cdot \text{PhOH}$
C-O _{Phenolat}	1.332(3), 1.328(3)	1.317(5)
C-O _{Phenol}	1.344(3), 1.343(3)	1.341(6)
O-H	1.03(3), 1.04(3)	0.90(8)
O...O _{Phenol} ^b	2.469(2), 2.460(2)	2.470(5)
O...C _{Kation} ^b	3.199(3) (C2), 3.207(3) (C4/4')	3.340(4) (C1)
	3.234(3) (C2), 3.310(3) (C4/4')	-
O-H...O	169(3), ^c 170(3) ^c	175(2)
C-O...O-C	113.0(2), ^c 104.4(2) ^c	154.6

^a Gemessen bei 100 K. ^b Der VAN DER WAALS-Radius von Sauerstoff beträgt 1.5 Å, derjenige von Kohlenstoff 1.7 Å.^[51] ^c Die Werte wurden mit Hilfe des Programmes DIAMOND 3.2g bestimmt.

In den Festkörperstrukturen von **49a** und $(^n\text{Bu}_4\text{N})\text{OPh} \cdot \text{PhOH}$ ^[49] liegen vergleichbar starke O-H...O-Wasserstoffbrückenbindungen vor, erkennbar an den nahezu identischen O...O-Abständen. Wie zu erwarten, sind die O...O-Abstände in den Phenolat/Phenol-Einheiten bedeutend kürzer als derjenige in reinem Phenol (2.6035 Å - 2.6533 Å).^[52] Die H-Brückenbindungen zeigen für **49a** etwas größere Abweichungen von der Linearität als im Falle von $(^n\text{Bu}_4\text{N})\text{OPh} \cdot \text{PhOH}$.^[49] Erwartungsgemäß ist die C-O-Bindungslänge des Phenolatanions etwas kürzer als diejenige des Phenolmoleküls. Sowohl in der von GODDARD *et al.* beschriebenen Verbindung als auch in **49a** ist der Kohlenstoff-Sauerstoff-Abstand für das Phenolmolekül deutlich kürzer als im Falle reinen Phenols (1.3771 Å - 1.3966 Å; gemessen bei 283 - 303 K),^[52] was vermutlich durch die Schwächung der O-H-Bindung infolge Ausbildung der O-H...O-Bindung zum Phenolat begründet ist.^[49]

Das Imidazoliumkation in **49a** hat vergleichsweise acide Protonen, nämlich in 2- und 4/4'-Position, als Wasserstoffbrückendonoren zur Verfügung. Dennoch überwiegt eindeutig die H-Brücken-Wechselwirkung des Phenolatanions mit der Hydroxyfunktion des Solvensmoleküls

Phenol. Dies stellt eine weitere Analogie zu den für die Kristallstruktur von $(^t\text{Bu}_4\text{N})\text{OPh} \cdot \text{PhOH}$ berichteten Befunden dar, in welcher lediglich eine sehr schwache Interaktion mit dem Kohlenstoffatom in α -Stellung zum Stickstoffatom des Ammoniumkations festgestellt wurde.^[49] Die für **49a** und $(^t\text{Bu}_4\text{N})\text{OPh} \cdot \text{PhOH}$ ^[49] deutlich verschiedenen Werte für den C-O...O-C-Torsionswinkel könnten auf die unterschiedlich starke Interaktion des Phenolatanions mit dem jeweiligen Kation zurückzuführen sein.^[49]

Einkristallstrukturen von [$^i\text{Pr}_2\text{IM}$]OPh (**49**), [EMMIM]OPh (**50**) und [OMMIM]OPh (**52**)

In der *Cambridge Structural Database* ist aktuell nur ein Datensatz für ein Imidazoliumphenolat mit unsubstituiertem Phenol hinterlegt, und zwar derjenige für das von KUHN *et al.* beschriebene 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazoliumphenolat.^[11] Den Autoren gelang zudem die strukturelle Charakterisierung der analogen Pentafluor- und Pentachlorphenolate. Ein paar Jahre zuvor hatten COWAN *et al.* über die Festkörperstruktur des sterisch deutlich anspruchsvolleren 1,3-Dimesitylimidazolium-2,6-di-*tert*-butyl-4-methylphenolates berichtet.^[2] Die Autoren postulierten, dass die in der letztgenannten Kristallstruktur bestimmten Interaktionen signifikant kürzer waren als alle bis dahin bekannten Wasserstoffbrückenbindungen zwischen C-H-Donoren und O-Akzeptoren.^[2]

Im Folgenden werden die Kristallstrukturen des 1,3-Diisopropylimidazoliumphenolates (**49**) sowie diejenigen der 1-Alkyl-2,3-dimethylimidazoliumphenolate (Alkyl = Ethyl **50**, *n*-Octyl **52**) beschrieben. Abbildung 2 zeigt die drei Festkörperstrukturen im Überblick.

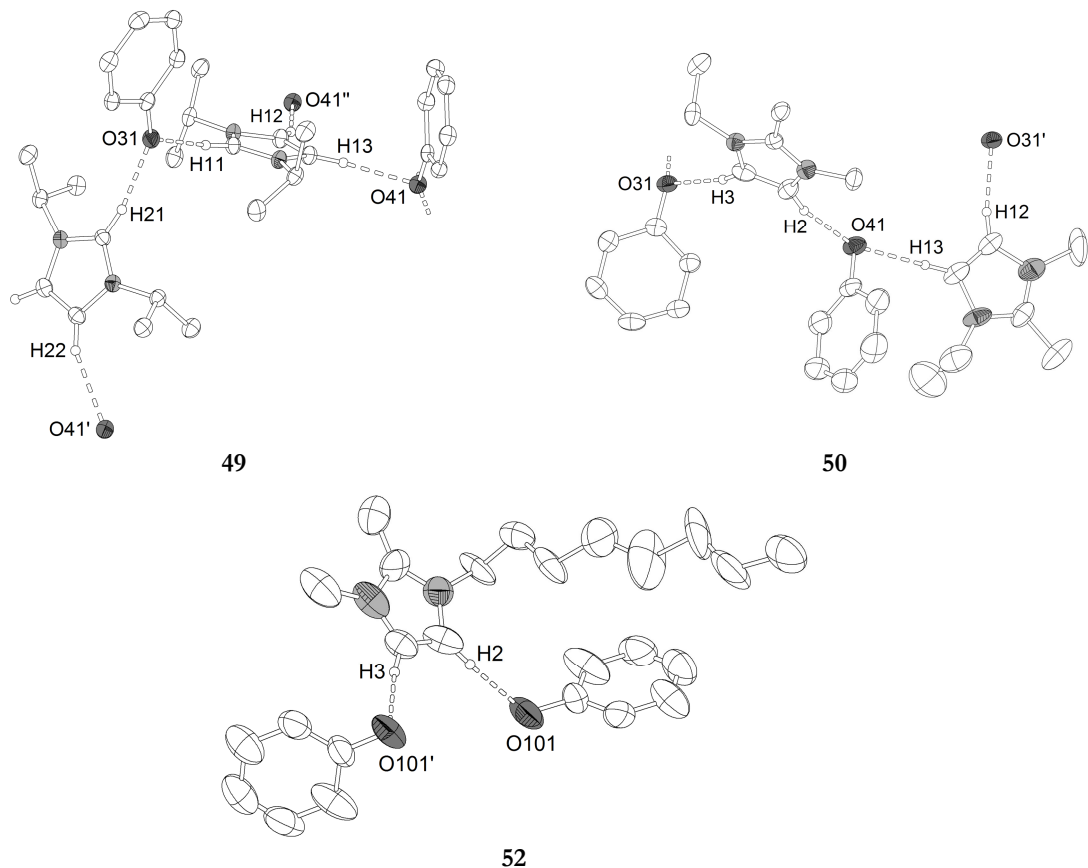


Abbildung 2 Molekülpackungen von [$^i\text{Pr}_2\text{IM}$]OPh (**49**), [EMMIM]OPh (**50**) und [OMMIM]OPh (**52**).

Ausgewählte Atomabstände und Winkel von **49**, **50** und **52** sowie chemische Verschiebungen δ_{H} und δ_{C} von **49** - **52** sind in Tabelle 4 aufgeführt.

Tabelle 4 Ausgewählte Atomabstände (in Å) und Winkel (in °) der Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den Protonen der Imidazoliumkationen von [Pr₂IM]OPh (**49**), [EMMIM]OPh (**50**) und [OMMIM]OPh (**52**) und dem Sauerstoffatom des Phenolatanions.^a

	49	50	52
(C2)C...O	-	3.334(5), 3.550(5), 3.322(5)	3.579(14)
(N3)C...O	-	3.302(6)	3.264(14), 3.353(16)
C5...O ^b	-	3.109(5), 3.251(6)	3.048(15)
C4...O	3.0919(19), 3.144(2), 3.177(2)	3.025(6), 3.057(5)	3.138(12)
C2...O	2.9514(19), 3.007(2)	-	-
∠(C5-H...O) ^c	-	166.0(3), 168.7(3)	163.1(8)
∠(C4-H...O) ^c	156.9(1) - 161.8(1)	165.0(3), 169.4(3)	169.3(6)
∠(C2-H...O) ^c	164.1(1), 173.8(1)	-	-

^a Der VAN DER WAALS-Radius von Sauerstoff beträgt 1.5 Å, derjenige von Kohlenstoff 1.7 Å.^[51] ^b Die Angabe entfällt im Falle von **49** auf Grund des Vorhandenseins einer Spiegelebene. ^c Die Werte wurden mit Hilfe des Programmes DIAMOND 3.2g bestimmt.

Allen drei Verbindungen ist gemein, dass im Festkörper durch ein Wasserstoffbrückennetzwerk verbundene Ionenpaare vorliegen. Gleiches gilt auch für die beiden oben genannten Imidazoliumphenolate von COWAN *et al.*^[2] und KUHN *et al.*,^[11] wobei in diesen nahezu lineare C2-H...O-Bindungen vorliegen. Dabei beträgt der Winkel für ersteres Ionenpaar 175(2)°,^[2] für die drei 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazoliumphenolate von KUHN *et al.* sind Winkel im Bereich zwischen 172(1)° und 179(1)° angegeben.^[11] Lediglich die Winkel C2-H...O von **49** lassen sich unmittelbar mit den angegebenen Literaturwerten vergleichen. Während einer der beiden Werte in dem von KUHN *et al.* gefundenen Bereich liegt, ist der andere um nahezu 10° kleiner. Letzteres ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass im Falle von **49** auch in 4- und 5-Position relativ acide Protonen vorhanden sind, welche Wasserstoffbrückenbindungen mit dem Phenolatsauerstoffatom eingehen, sodass hier Packungseffekte stärker zum Tragen kommen als wenn sich in 4- und 5-Position weniger acide Methylgruppen befinden. Insgesamt zeigen für **49**, **50** und **52** alle Wasserstoffbrückenbindungen zwischen den acidesten Protonen in 2-, 4- und 5-Position und den Phenolatsauerstoffatomen deutliche Abweichungen von der idealen Linearität. Die Sauerstoff-Kohlenstoff-Abstände der C2-H...O-Fragmente sind in dem von COWAN *et al.* präsentierten Phenolat mit 2.842(4) Å beziehungsweise 2.801(4) Å deutlich kürzer als in **49** (2.9514(19) Å und 3.007(2) Å). Dagegen zeigt **49** diesbezüglich gute Übereinstimmung mit zweien der 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazoliumphenolate von KUHN *et al.*, und zwar mit dem unsubstituierten Phenolat ($d(\text{C}...\text{O}) = 2.9646(16)$ Å) und dem Pentafluorphenolat ($d(\text{C}...\text{O}) = 2.995(5)$ Å).^[11] Für das Pentachlorphenolat ist dieser Abstand mit 3.114(2) Å deutlich größer.^[11] Auf Grund der Tatsache, dass die von KUHN *et al.* gefundenen O...C-Abstände nicht mit den Basenstärken der Phenolate korrelierten, nahmen die Autoren an, dass Packungseffekte überwiegen.^[11]

Beim Vergleich von **49**, **50** und **52** finden sich die kürzesten C...O-Abstände (2.9514(19) Å und 3.007(2) Å) für diejenige Wasserstoffbrückenbindung von **49**, an welcher das Proton in 2-Position

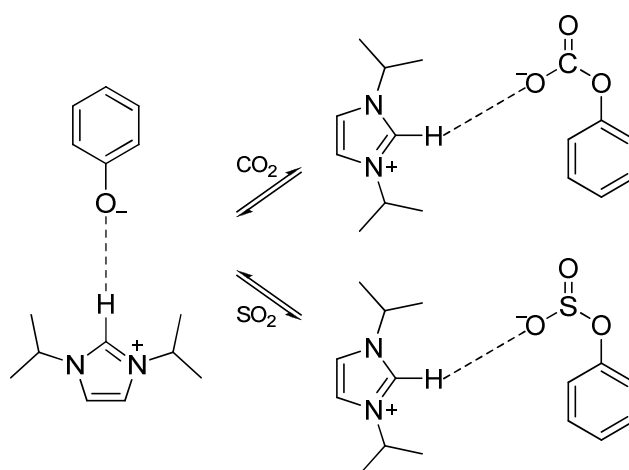
beteiligt ist. Die Längen der H-Brücken von **49**, an denen die Protonen in 4/4'-Position partizipieren, liegen zwischen 3.0919(19) Å und 3.177(2) Å. Dagegen decken die Wasserstoffbrückenbindungen der 4- und 5-Protonen von **50** mit Werten von 3.025(6) Å bis 3.251(6) Å einen deutlich größeren Bereich ab.

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass das Wasserstoffbrückennetzwerk durch Kontakte zwischen dem Phenolatanion und den acidesten Protonen der Imidazoliumkationen, nämlich denjenigen in 2-, 4- und 5-Position, dominiert wird. Ähnliche Wechselwirkungen werden für chemisorbierte Imidazoliumkationen mit Silanolat-Gegenanionen postuliert, wobei letztere Bestandteil eines silikatischen Trägermaterials sind.^[53]

2.2.4 Untersuchungen zur CO₂- und SO₂-Chemisorption

Reaktivität von [Pr₂IM]OPh gegenüber CO₂ und SO₂

Im Rahmen der Studien hinsichtlich der Reaktivität der hier präsentierten Imidazoliumphenolate gegenüber CO₂ und SO₂ wurden zunächst folgende postulierte Gleichgewichte untersucht:



Schema 10 Postuliertes Gleichgewicht zwischen [Pr₂IM]OPh (**49**) und CO₂ beziehungsweise SO₂.

Der Grund dafür, dass zunächst das symmetrische 1,3-Diisopropylimidazolium-Derivat **49** zum Einsatz kam, war die Annahme, dass sich etwaige Produkte der Gasabsorptionsexperimente vermutlich ebenso gut kristallisieren ließen wie dieser potentielle Gasabsorber selbst. Insgesamt wurde der röntgenographischen Untersuchung im Rahmen der hier beschriebenen Experimente besondere Bedeutung beigemessen, zumal sich eine eindeutige Strukturaufklärung möglicher Produkte unter Verwendung spektroskopischer Methoden als schwierig erweist. Während im Falle CO₂-haltiger Produkte unter Umständen die ¹³C-NMR-Spektroskopie als Sonde dienen könnte, ist dies für SO₂-haltige Produkte nicht möglich. Daher wurde zunächst auf die IR-Spektroskopie zurückgegriffen, welche sich jedoch als wenig hilfreich erwies, wie später gezeigt wird.

In ersten Versuchen wurde bei Raumtemperatur für etwa vier Stunden ein über Phosphor-pentoxid getrockneter CO₂- beziehungsweise SO₂-Gasstrom durch eine etwa 0.1-molare Acetonitril-

Lösung von $[\text{Pr}_2\text{IM}]\text{OPh}$ (**49**) (ca. 1 mmol) geleitet. Dabei wurde im Zuge der SO_2 -Einleitung bereits nach sehr kurzer Zeit eine Gelbfärbung der Reaktionslösung beobachtet, aus der jedoch auch bei $-20\text{ }^\circ\text{C}$ kein Feststoff ausfiel. Im Falle der CO_2 -Einleitung ergab die Röntgenstrukturanalyse des über Nacht bei Raumtemperatur einkristallin angefallenen, farblosen Produktes, dass es sich um die literaturbekannte,^[54] jedoch bisher nicht strukturell charakterisierte Verbindung $[\text{Pr}_2\text{IM}]\text{HCO}_3$ (**53**) handelte (Abbildung 3), welche das Hydrolyseprodukt des Imidazoliumcarboxylates $[\text{Pr}_2\text{IMCO}_2$ (**54**) (vgl. Abbildung 5 und Schema 12) darstellt, wie VAN AUSDALL *et al.* zeigten.^[54]

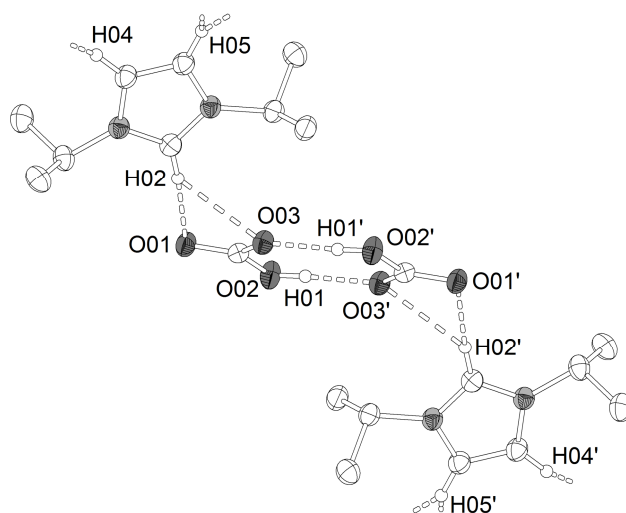
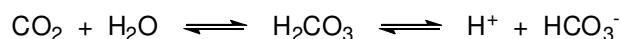


Abbildung 3 Ausschnitt aus der Kristallstruktur von $[\text{Pr}_2\text{IM}]\text{HCO}_3$ (**53**). Der Übersichtlichkeit halber sind nicht alle Wasserstoffbrückenbindungen angedeutet.

Vermutlich durch die sehr lange Reaktionszeit kam es zum Eintrag von Wasserspuren in das System und damit gemäß Schema 11 zur Bildung der als freie Säure nicht isolierbaren Kohlensäure H_2CO_3 ,^[55] welche schließlich mit **49** zu $[\text{Pr}_2\text{IM}]\text{HCO}_3$ (**53**) und Phenol reagierte.



Schema 11 Kohlendioxid setzt sich in Wasser zu etwa 0.2% zu „Kohlensäure“ um.^[55]

Das erste Beispiel eines kristallographisch charakterisierten Imidazoliumhydrogencarbonates, nämlich $[\text{MMIM}]\text{HCO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ($[\text{MMIM}]^+ = 1,3\text{-Dimethylimidazolium}$) wurde im Jahre 2007 von ROGERS *et al.* präsentiert.^[56a] Derzeit sind in der *Cambridge Crystallographic Database* vier Datensätze für Imidazolium-basierte Hydrogencarbonate hinterlegt.^[56] Imidazoliumhydrogencarbonate eignen sich als Vorläufer für die schnelle, effiziente, umweltfreundliche und halogenidfreie Darstellung einer Vielzahl ionischer Flüssigkeiten durch eine einfache Säure-Base-Reaktion, mit der Prämisse, dass der $\text{p}K_s$ -Wert der eingesetzten Säure geringer als derjenige von H_2CO_3 ist.^[56a]

Verbindung **53** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ mit $Z = 4$. Die Kristallstruktur zeigt das für Hydrogencarbonatanionen typische dimere Strukturmotiv,^[56] wobei die Wasserstoffbrückenbindungen ($d(\text{O02}\dots\text{O03}') = 2.6175(17)\text{ \AA}$) innerhalb des inversionssymmetrischen Dimers annähernd linear sind ($\angle(\text{O02-H01}\dots\text{O03}') = 176.3(1)^\circ$ ⁱⁱⁱ). Dagegen weichen beispielsweise die in

ⁱⁱⁱ Dieser Wert wurde mit Hilfe des Programmes DIAMOND 3.2g bestimmt.

Abbildung 3 gezeigten Wasserstoffbrückenbindungen, welche unter anderem zur Verknüpfung der dimeren Einheiten mit den Imidazoliumkationen beitragen, deutlicher von der Linearität ab ($\angle(\text{C02-H02}\dots\text{O01}) = 167.6(1)^\circ$, $\angle(\text{C02-H02}\dots\text{O03}) = 132.5(1)^\circ$). Die O...C-Abstände betragen hier $3.106(2) \text{ \AA}$ ($d(\text{C02}\dots\text{O01})$) und $3.195(2) \text{ \AA}$ ($d(\text{C02}\dots\text{O03})$). Erwartungsgemäß sind diese sowie alle weiteren Kohlenstoff-Sauerstoff-Kontakte zwischen den Hydrogencarbonatanionen und den Imidazoliumkationen bedeutend länger als der für das dimere Strukturmotiv genannte. Die kürzesten Abstände zwischen den aromatischen Kohlenstoffatomen C04 und C05 des Kations und den Sauerstoffatomen der HCO_3^- -Anionen betragen $3.055(2) \text{ \AA}$ und $3.366(2) \text{ \AA}$, die kürzesten zu den C-Atomen der CH_3 -Gruppen nehmen Werte von $3.393(2) \text{ \AA}$ und $3.472(2) \text{ \AA}$ an, die Längen der H-Brückenbindungen, an denen die Methinkohlenstoffatome der Isopropylgruppen beteiligt sind, betragen $3.291(2) \text{ \AA}$ und $3.164(2) \text{ \AA}$.

Die Gaseinleitungsexperimente wurden unter identischen Bedingungen wiederholt, jedoch unter Verkürzung der Reaktionszeit auf 30 Minuten. Anschließend wurden die Reaktionslösungen im Feinvakuum bis zur Trockne eingengt und jeweils ein Infrarotspektrum des Rückstandes aufgenommen. Die IR-Spektren sind gemeinsam mit dem des Eduktes **49** in Abbildung 4 zu sehen.

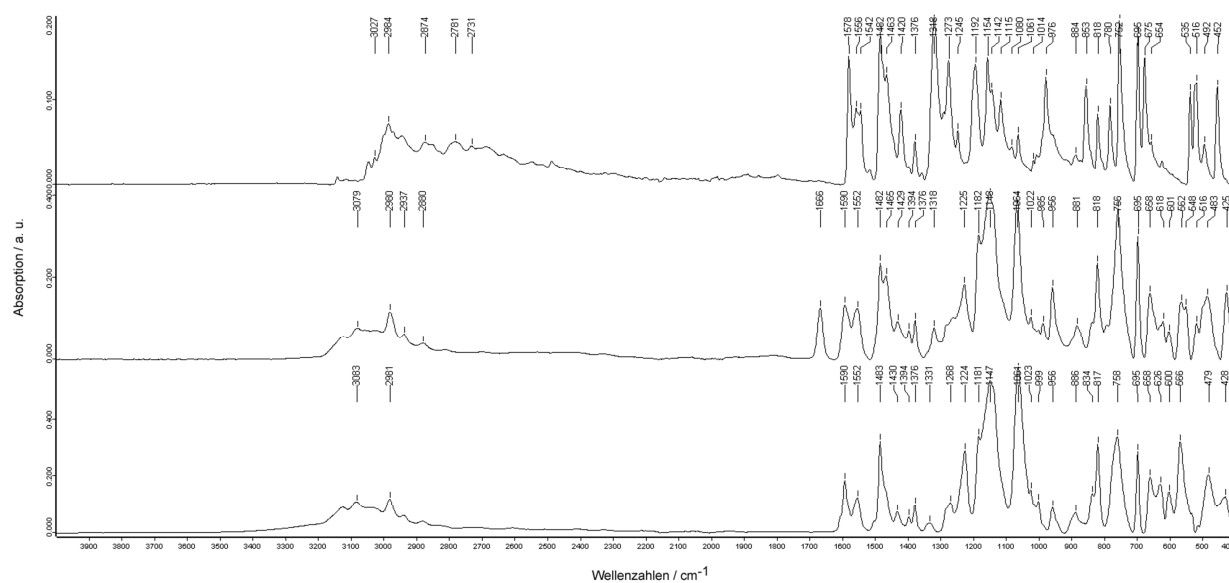


Abbildung 4 Oben: IR-Spektrum von **49**; Mitte: IR-Spektrum von **49** + CO_2 ; unten: IR-Spektrum von **49** + SO_2 .

Die IR-Spektren der beiden Produkte unterscheiden sich zwar von demjenigen des Eduktes **49**, insbesondere im Bereich zwischen 1000 cm^{-1} und 1300 cm^{-1} . Beim Vergleich der beiden Spektren untereinander zeigen sich aber bis auf die Bande bei 1666 cm^{-1} im Falle des Produktes der CO_2 -Einleitung nur unwesentliche Unterschiede. Besonders in dem für die Sulfitabsorption ($\nu(\text{S=O})$) charakteristischen Bereich, d. h. bei etwa 1160 cm^{-1} ,^{iv,[57]} sind die Spektren nahezu identisch, was die infrarotspektroskopische Untersuchung zu einer für die Auswertung dieser Experimente ungeeigneten Methode macht. Die Absorptionsbande bei 1666 cm^{-1} könnte auf das Vorliegen des

^{iv} MAY und KAISER beobachteten im Falle von Diphenylsulfit die Sulfitabsorption bei $8.6 \mu\text{m}$, was 1163 cm^{-1} entspricht.^[57]

1,3-Diisopropylimidazoliumcarboxylates **54** hindeuten, das in Form von Einkristallen in einem nachfolgend beschriebenen Versuch isoliert wurde.

Um die Wahrscheinlichkeit, während der CO₂- beziehungsweise SO₂-Einleitung Wasser in das System einzutragen, weiter zu minimieren, wurden in weiteren Versuchen zwei Maßnahmen ergriffen: 1. der jeweilige Gasstrom wurde zunächst über Schwefelsäure und dann über Phosphor-pentoxid getrocknet, 2. die Reaktionszeit betrug lediglich 30 Sekunden (CO₂) beziehungsweise 80 Sekunden (SO₂).^{v,[58]} Außerdem kamen 1-molare Acetonitril-Lösungen von **49** zum Einsatz, um so die Chance zu erhöhen, dass etwaige Produkte aus diesen konzentrierteren Lösungen ausfielen. Im Falle der SO₂-Einleitung konnte auch bei tiefen Temperaturen wiederum kein Feststoff isoliert werden. Das Produkt der CO₂-Einleitung fiel dagegen bei -20 °C in einkristalliner Form aus der Reaktionslösung aus und wurde mittels Röntgenstrukturanalyse als ⁱPr₂IMCO₂ (**54**) (Abbildung 5) identifiziert und NMR- und IR-spektroskopisch sowie elementaranalytisch untersucht, wobei die Resultate gut mit den von VAN AUSDALL *et al.* für dieses Zwitterion angegebenen Daten übereinstimmen.^[54] Die Autoren stellten **54** sowie weitere zwitterionische Verbindungen dieses Typs dar, und zwar durch Einleiten von CO₂ in eine toluolische Lösung des jeweiligen Carbens, das durch Deprotonierung des entsprechenden Imidazoliumsalzes mit Kaliumhexamethyldisilazanid (KHMDS) erzeugt worden war.^[54] Imidazoliumcarboxylate stellen eine interessante Verbindungsklasse mit vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten dar.^[54] So dienen diese luft- und feuchtigkeitsstabilen Zwitterionen beispielsweise als Präkursoren für Metallkomplexe N-heterozyklischer Carbene.^[59] Zudem sind sie mittlerweile als Vorläufer in der halogenid- und metallfreien Synthese ionischer Flüssigkeiten etabliert.^[60]

Im Folgenden wird zunächst auf die Kristallstruktur von ⁱPr₂IMCO₂ (**54**) eingegangen, bevor ein Mechanismus für die Bildung dieses Zwitterions postuliert wird.

Das erste Imidazoliumcarboxylat wurde vor über zehn Jahren von KUHN *et al.* ausgehend von 1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden und CO₂ synthetisiert und kristallographisch charakterisiert.^[61] Im Jahre 2003 erhielten HOLBREY *et al.* unerwartet das 1,3-Dimethylimidazolium-2-carboxylat in guter Ausbeute, und zwar anstelle des erwarteten 1,3-Dimethylimidazoliummethylcarbonates.^[62] Die Autoren präsentierten zudem die Kristallstruktur dieses Zwitterions.^[62] Kurz darauf wurde die Festkörperstruktur von 1,3-Bis(2,6-diisopropylphenyl)imidazolium-2-carboxylat von DUONG *et al.* publiziert, welche durch Umsetzung des entsprechenden Carbens mit CO₂ erhalten wurde.^[63] Die Autoren wiesen darauf hin, dass die Bildung von Imidazoliumcarboxylaten unter bestimmten Bedingungen, z. B. im Rahmen einer TGA-Analyse, reversibel sein kann. Die Kristallstrukturen fünf weiterer Verbindungen dieses Typs stellten kürzlich VAN AUSDALL *et al.* vor.^[54] Des Weiteren beschrieben SCHÖSSLER und REGITZ im Jahre 1974 die Bildung des 1,3-Diphenylimidazolium-2-carboxylats als Hydrolyseprodukt unter verschiedenen Bedingungen.^[64]

^v Es wurde jeweils so lange Gas eingeleitet, bis eine Sättigung der Reaktionslösung erreicht war, d. h. bis ein Überdruck beobachtet wurde.

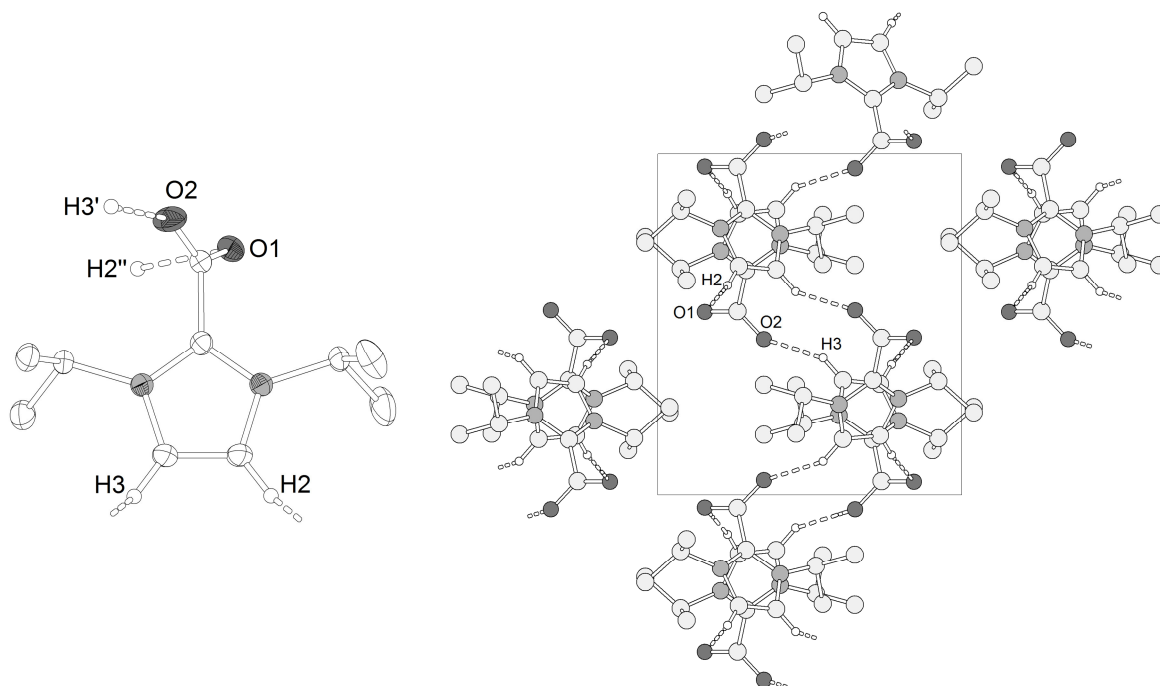
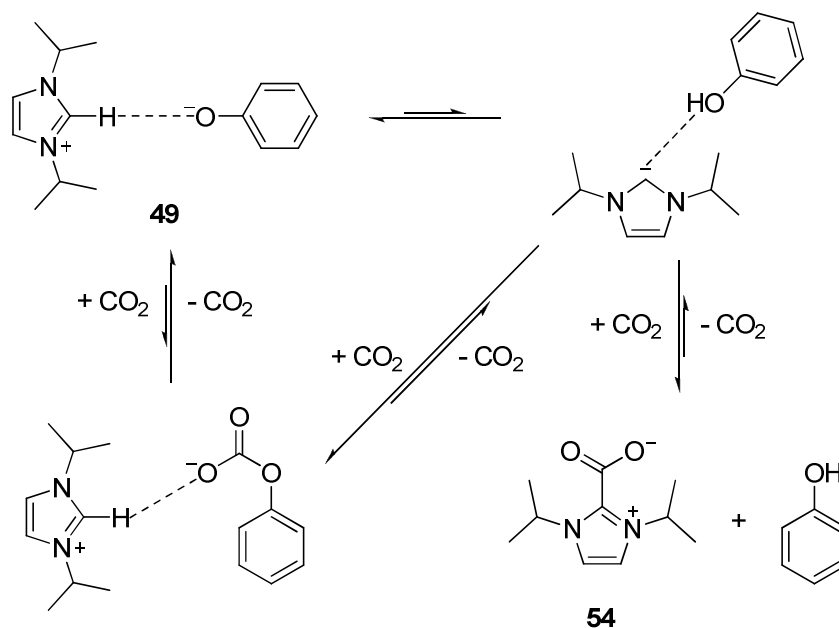


Abbildung 5 Links: Molekülstruktur von ${}^i\text{Pr}_2\text{IMCO}_2$ (**54**); rechts: Ausschnitt aus der Schichtstruktur von ${}^i\text{Pr}_2\text{IMCO}_2$ (**54**).

Die zwitterionische Verbindung **54** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P 2_1/c$ mit $Z = 4$. Im Gegensatz zu der von HOLBREY *et al.* beschriebenen gewellten Schichtstruktur von 1,3-Dimethylimidazolium-2-carboxylat, in welcher nicht nur C-H...O- sondern auch π - π -Wechselwirkungen zwischen den Imidazoliumringen eine bedeutende Rolle spielen,^[62] liegt im Falle von **54** ein lediglich von Wasserstoffbrückenbindungen dominiertes Netzwerk vor. Dies lässt sich zum einen damit begründen, dass die Carboxylatgruppe in **54** deutlich stärker aus der Ringebene herausgedreht ist, nämlich um 60° ,^{vi} als in 1,3-Dimethylimidazolium-2-carboxylat (29.03°).^[62] Zum anderen ist hier der im Vergleich zu einer Methylgruppe größere sterische Anspruch einer Isopropylgruppe anzuführen. In der Festkörperstruktur von **54** erfolgen die H-Brücken-Interaktionen zwischen den ${}^i\text{Pr}_2\text{IMCO}_2$ -Molekülen auf zwei Weisen. Einerseits liegen Stränge von Kopf-Schwanz (Kopf = CO_2^- , Schwanz = $\text{HC}(4)=\text{C}(5)\text{H}$) zueinander angeordneten, über die $\text{O1}\dots\text{H2}-\text{C2}$ -Wasserstoffbrückenbindungen ($d(\text{O1}\dots\text{C2}'') = 3.2075(17) \text{ \AA}$) miteinander verbundenen Zwitterionen vor, wobei die Imidazoliumringebenen um 58° gegeneinander verkippt sind. Andererseits sind diese Stränge durch $\text{O2}\dots\text{H3}-\text{C3}$ -Wechselwirkungen ($d(\text{O2}\dots\text{C3}') = 3.0501(18) \text{ \AA}$) miteinander verknüpft, sodass es insgesamt zur Ausbildung einer stark gewellten Schichtstruktur kommt (vgl. Abbildung 5).

Im Folgenden wird ein mechanistischer Vorschlag für die Bildung von **54** unterbreitet (Schema 12).

^{vi} Dieser Wert wurde mit Hilfe des Programmes DIAMOND 3.2g bestimmt.



Schema 12 Postulierter Mechanismus für die Bildung des Zwitterions Pr_2IMCO_2 (**54**).

Unter der Annahme, dass das Imidazoliumphenolat **49** und die entsprechenden Edukte, d. h. Phenol und das 1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden, im Gleichgewicht nebeneinander vorliegen, kann ein direkter nukleophiler Angriff des Carbens auf das Carbonylkohlenstoffatom des CO_2 -Moleküls erfolgen (Schema 12, oberer Reaktionspfad).

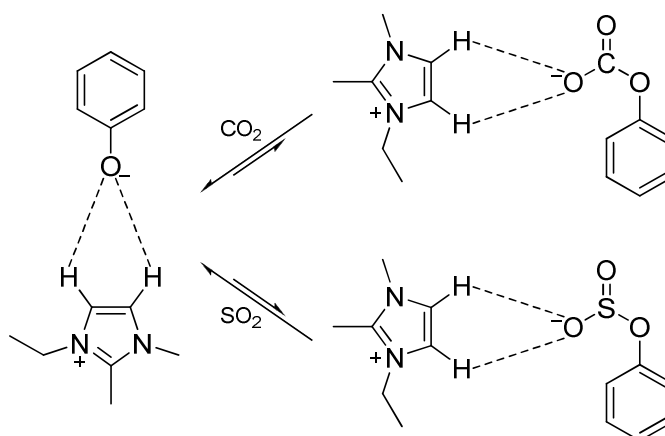
Der Hintergrund für den zweiten gezeigten Reaktionspfad über ein Imidazoliumphenylcarbonat als Zwischenstufe ist folgender: Nach der Umsetzung von 1-Methylimidazol mit Dimethylcarbonat bei 120 - 130 °C isolierten HOLBREY *et al.*^[62] überraschenderweise als einziges Produkt das Zwitterion 1,3-Dimethylimidazolium-2-carboxylat anstelle des erwarteten Salzes 1,3-Dimethylimidazoliummethylcarbonat.^[62] Die Autoren formulierten als möglichen Mechanismus, dass zunächst nach einem $B_{\text{AL}2}$ -Mechanismus (basenkatalysierte O-Alkylbindungsspaltung einer Esterfunktionalität mit der Reaktionsordnung zwei^[65]) die *N*-Alkylierung des Imidazols durch Dimethylcarbonat erfolgt. Das acide Proton in 2-Position des resultierenden 1,3-Dimethylimidazoliumkations wird dann durch das entstandene Methylcarbonatanion abstrahiert. Dabei entstehen das *N*-heterozyklische Carben und HOC(O)OMe , wobei letzteres instabil ist und in Methanol und CO_2 zerfällt. Der einzig logische Schritt ist nun der nukleophile Angriff des Carbens an dem CO_2 -Molekül, welcher die Bildung des Zwitterions zur Folge hat. HOLBREY *et al.* stellten fest, dass dieser mechanistische Vorschlag auch dadurch gestützt werde, dass die Umsetzung von 1,2-Dimethylimidazol, welches kein acides Proton in 2-Position aufweist, mit Dimethylcarbonat das 1,2,3-Trimethylimidazoliummethylcarbonat lieferte.^[62]

Unter der Prämisse, dass der $\text{p}K_{\text{S}}$ -Wert des C2-Protons des Imidazoliumkations von **49** kleiner ist als derjenige der Phenylkohlenensäure und dass diese ebenfalls instabil ist, lässt sich der zweite Teil des von HOLBREY *et al.* postulierten Mechanismus auf die Bildung von **54** übertragen, wie in Schema 12 gezeigt. Ein analoger Mechanismus wurde auch von MAGINN im Kontext der CO_2 -Absorption durch $[\text{BMIM}]\text{OAc}$ vorgeschlagen (vgl. Abschnitt 1.2.1).^[25] An dieser Stelle sei eine voltammetrische Studie zur Reaktion des 2-Cyanophenolanions mit CO_2 in Dimethylformamid erwähnt.^[66] Die

Autoren schlussfolgerten auf der Basis von UV/Vis- und IR-spektroskopischen Untersuchungen, dass es zur Bildung des 2-Cyanophenylcarbonats kommt.^[66]

Reaktivität von [EMMIM]OPh gegenüber CO₂ und SO₂

Um die Bildung eines Imidazoliumcarboxylates zu verhindern und so zu dem gewünschten Imidazoliumphenylcarbonat zu gelangen, wurde die Reaktion von [EMMIM]OPh (**50**) mit CO₂ untersucht, da dieses Derivat ein in 2-Position methylsubstituiertes Imidazoliumkation besitzt. Das analoge Experiment wurde ebenfalls mit SO₂ durchgeführt. Wie bereits im Falle von **49** wurde der zuvor über Schwefelsäure und Phosphorpentoxid getrocknete CO₂- beziehungsweise SO₂-Gasstrom für 30 Sekunden (CO₂) beziehungsweise 80 Sekunden (SO₂) durch eine 1-molare Acetonitril-Lösung von **50** geleitet.^v Aus beiden Reaktionslösungen fielen über Nacht bei -20 ° für eine röntgenographische Untersuchung geeignete Einkristalle aus, deren Zellkonstanten jedoch jeweils mit denjenigen von **50** übereinstimmten. Unter Umständen lagen die eventuell vergleichsweise weniger schwerlöslichen Zielverbindungen, nämlich das Phenylcarbonat und das Phenylsulfid, in Lösung vor. Diesbezüglich sind weitere Untersuchungen erforderlich. Nach dem derzeitigen Kenntnisstand werden jedoch folgende Gleichgewichtslagen angenommen:



Schema 13 Postuliertes Gleichgewicht zwischen [EMMIM]OPh (**50**) und CO₂ beziehungsweise SO₂.

3 Fazit

Es wurden vier neue Phenolat-basierte ionische Flüssigkeiten vorgestellt, nämlich [Pr₂IM]OPh (**49**) und [RMMIM]OPh (R = Ethyl **50**, *n*-Butyl **51**, *n*-Octyl **52**). Dabei wurde die 1,3-Diisopropylimidazolium-basierte Verbindung **49** in Anlehnung an eine Literaturvorschrift ausgehend von dem korrespondierenden Carben und Phenol dargestellt. Diese Syntheseroute wurde zur Herstellung der 1-Alkyl-2,3-dimethylimidazoliumphenolate **50** - **52** um den Einsatz von *N,N'*-Ketendiäcetalen als Imidazolium-Präkursoren erweitert. Bis auf Verbindung **51** wurden diese neuen Phenolate strukturell charakterisiert. Wie zu erwarten, wurde gefunden, dass das Wasserstoffbrückennetzwerk durch

Kontakte zwischen dem Phenolatanion und den acidesten Protonen der Imidazoliumkationen, nämlich denjenigen in 2-, 4- und 5-Position dominiert wird. Bei dem Versuch, **49** zu kristallisieren, wurde zunächst das Phenol-Addukt $[\text{Pr}_2\text{IM}]\text{OPh} \cdot \text{PhOH}$ (**49a**) erhalten.

Im Rahmen der ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der solvensfreien Phenolate wurde festgestellt, dass bei Verwendung von schwerem Wasser, ausgeprägter aber mit deuteriertem Acetonitril, H/D-Austauschreaktionen mit den jeweils acidesten Protonen der 1,3-Dialkyl-beziehungsweise 1-Alkyl-2,3-dimethylimidazoliumkationen erfolgen, nicht aber in Gegenwart von deuteriertem Dimethylsulfoxid. Diese Beobachtungen werden im Falle der erstgenannten Lösungsmittel auf die unterschiedliche Stabilisierung und die damit einhergehende unterschiedliche Basizität des Phenolatanions durch das Solvens zurückgeführt. In Anwesenheit von Dimethylsulfoxid erfolgt eine solvensinduzierte Stabilisierung des Imidazoliumkations, wodurch die Bildung des Carbens erschwert wird. Diese Sachverhalte wurden an Hand der Phenolate **49** und **51** erläutert.

Die Studien hinsichtlich der Reaktivität einer Auswahl der vorgestellten Phenolate gegenüber CO_2 und SO_2 erbrachte lediglich im Falle des erstgenannten Gases eindeutige Ergebnisse. So wurde zum einen das Hydrolyseprodukt von Pr_2IMCO_2 (**54**), nämlich $[\text{Pr}_2\text{IM}]\text{HCO}_3$ (**53**), erhalten. Durch Optimierung der Reaktionsbedingungen, d. h. sorgfältigere Trocknung des Gases sowie Verkürzung der Reaktionszeit, konnte auch das Zwitterion Pr_2IMCO_2 (**54**) selber isoliert werden. Um die Bildung eines Imidazoliumcarboxylates zu verhindern und so zu dem gewünschten Imidazoliumphenylcarbonat zu gelangen, wurde die Reaktion von $[\text{EMMIM}]\text{OPh}$ (**50**), welches ein in 2-Position methylsubstituiertes Imidazoliumkation aufweist, mit CO_2 untersucht; analog wurde für SO_2 verfahren. Ionische Flüssigkeiten mit dem Phenylcarbonatanion konnten jedoch nicht isoliert beziehungsweise spektroskopisch oder strukturell nachgewiesen werden. Das Gleichgewicht dieser Reaktionen scheint also auf der Seite des Eduktes **50** zu liegen.

4 Experimenteller Teil

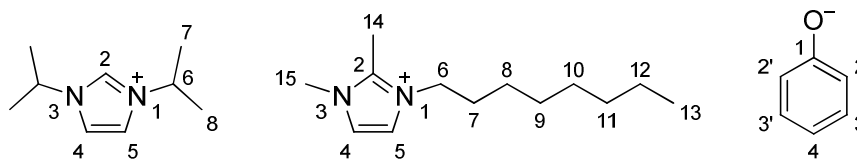
4.1 Allgemeine Arbeitstechniken

Die Gase CO_2 (99.995%) und SO_2 (99.998%) wurden von MESSER GRIESHEIM bezogen.

Hinsichtlich des *N*-heterozyklischen Carbens und der *N,N'*-Ketendiacetale wurden in der eigenen Arbeitsgruppe vorhandene Chargen verwendet oder diese Verbindungen wurden jeweils in Anlehnung an eine Literaturvorschrift durch Deprotonierung des jeweils zugehörigen Imidazoliumsalzes mit KH und einer katalytischen Menge KO^tBu in Tetrahydrofuran dargestellt.^[67]

^1H - und ^{13}C -NMR-Spektren wurden an einem BRUKER AV-300-Spektrometer aufgenommen. Die Multiplizitäten der Signale werden durch folgende Abkürzungen angegeben: s = Singulett, d = Dublett, t = Triplet, q = Quartett, quin = Quintett, sext = Sextett, sept = Septett, m = Multipllett,

br = breites Signal. Für die Zuordnung der Signale werden folgende Atomnummerierungen verwendet:



Schema 14 Atomnummerierung für das 1,2-Diisopropylimidazoliumkation,^{vii} für das 1-Octyl-2,3-dimethylimidazoliumkation als Repräsentant für ein [RMMIM]⁺-Kation und für das Phenolanion.

Die Abbildungen der Kristallstrukturen wurden mittels des Programmes DIAMOND 3.2g generiert.^[68] Die Ellipsoide sind stets für 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. In den Kristallstrukturbildern sind ausschließlich die Protonen gezeigt, welche an Wasserstoffbrückenbindungen beteiligt sind, die übrigen sind aus Gründen der Übersichtlichkeit weggelassen. Alle Recherchen hinsichtlich Festkörperstrukturen beziehungsweise Strukturmotiven wurden unter Verwendung der *Cambridge Structural Database* (Version 5.32, letzte Aktualisierung: August 2011) durchgeführt.

4.2 Synthese

[Pr₂IM]OPh (49)

a) Zu einer kräftig gerührten, auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von Phenol (921 mg, 9.79 mmol) in CH₃CN (5 mL) wurde 1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden (1.68 g, 11.03 mmol) gegeben, woraufhin sofort ein gelber Niederschlag ausfiel. Es wurde über Nacht weitergerührt, wobei das SCHLENK-Rohr im Kältebad belassen und somit langsam auf Raumtemperatur erwärmt wurde. Am nächsten Tag lag eine gelbe Lösung vor, welche im Feinvakuum bis zur Trockne eingengt wurde. Der so erhaltene feinkristalline Feststoff wurde vier Mal mit Et₂O (je 20 mL) unter Verwendung von Ultraschall digeriert und die Etherphase jeweils verworfen. Nach Trocknen im Feinvakuum wurde **49** als feinkristalliner, farbloser Feststoff erhalten. **Ausbeute:** ca. 90%.

Anmerkung: Die benötigte Menge an 1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden wurde eingewogen.

b) Zu einer kräftig gerührten, auf $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$ gekühlten Lösung von wasserfreiem Phenol (565 mg, 6.00 mmol) in CH₃CN (5 mL) wurde 1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden (0.95 mL) gegeben. Die weitere Vorgehensweise entsprach der unter a) beschriebenen. **Ausbeute:** 565 mg (38%).

Anmerkung: Unter der Annahme, dass 1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden eine Dichte von ca. 1 g/cm^3 besitzt, wurde die benötigte Menge des Carbens (934 mg, 6.14 mmol) nicht eingewogen, sondern volumetrisch abgemessen. Die erste etherische Waschphase wurde in ein zweites SCHLENK-Rohr überführt und das Lösungsvolumen geringfügig reduziert. Nach kurzer

^{vii} Auf Grund des Vorhandenseins einer Spiegelebene wird 5 im Folgenden mit 4' bezeichnet.

Zeit wurden bei Raumtemperatur Einkristalle der Zusammensetzung $[\text{Pr}_2\text{IM}]\text{OPh} \cdot \text{PhOH}$ (**49a**) erhalten.

Charakterisierung von **49**: $T_m = 85\text{ °C}$ (optisch). $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 1.46$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 12 H; CH_3), 4.61 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 2 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 5.95 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.8$ Hz, 1 H; $\text{CH}(4)_{\text{Phenolat}}$), 6.17 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 2 H; $\text{CH}(2,2')_{\text{Phenolat}}$), 6.67-6.83 (m, 2 H; $\text{CH}(3,3')_{\text{Phenolat}}$), 7.98 (s, 2 H; $\text{CH}(4,4')$), 10.49 (br s, 1 H; C2-H) ppm. $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$): $\delta = 1.48$ (d, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 12 H; CH_3), 4.60 (sept, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 2 H; $\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 6.08 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.1$ Hz, 1 H; $\text{CH}(4)_{\text{Phenolat}}$), 6.26-6.35 (m, 2 H; $\text{CH}(2,2')_{\text{Phenolat}}$), 6.79-6.92 (m, 2 H; $\text{CH}(3,3')_{\text{Phenolat}}$), 7.49 (s, 0.34 H; $\text{CH}(4,4')$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 22.4$ (CH_3), 52.1 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 108.0 ($\text{CH}(4)_{\text{Phenolat}}$), 118.4 ($\text{CH}(2,2')_{\text{Phenolat}}$), 120.5 ($\text{CH}(4,4')$), 128.7 ($\text{CH}(3,3')_{\text{Phenolat}}$), 136.1 ($\text{CH}(2)$), 170.1 ($\text{C}(1)_{\text{Phenolat}}$) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$): $\delta = 23.1$ (CH_3), 53.8 ($\text{CH}(\text{CH}_3)_2$), 110.1 ($\text{CH}(4)_{\text{Phenolat}}$), 119.6 ($\text{CH}(2,2')_{\text{Phenolat}}$), 130.0 ($\text{CH}(3,3')_{\text{Phenolat}}$) ppm. **IR** (Substanz): $\tilde{\nu} = 3141$ (vw), 3112 (vw), 3087 (vw), 3045 (w), 3027 (w), 2984 (m), 2971 (m), 2943 (m), 2874 (m), 2851 (m), 2781 (m), 2731 (w), 2710 (w), 2687 (w), 2634 (w), 2548 (w), 1578 (s), 1556 (m), 1542 (m), 1514 (vw), 1482 (vs), 1463 (s), 1420 (m), 1396 (vw), 1376 (w), 1355 (vw), 1318 (vs), 1288 (m), 1273 (s), 1245 (m), 1192 (s), 1154 (s), 1142 (m), 1115 (m), 1080 (w), 1061 (m), 1014 (vw), 1004 (vw), 976 (m), 955 (m), 912 (w), 884 (w), 871 (w), 853 (m), 818 (m), 780 (m), 752 (vs), 695 (vs), 675 (s), 654 (m), 621 (w), 535 (m), 516 (m), 492 (w), 452 (m) cm^{-1} . **ESI-MS (positiver Modus)**: m/z (%) = 153.1386 (100, $[\text{Pr}_2\text{IM}]^+$; berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_2$: 153.1386). **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ (246.35 g/mol): C 73.13, H 9.00, N 11.37%; gefunden: C 73.05, H 9.10, N 11.90%. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle der Verbindung $[\text{Pr}_2\text{IM}]\text{OPh}$ (**49**) wurden aus einer konzentrierten Lösung in Acetonitril bei -20 °C gewonnen.

Anmerkung: Das Signal für das quartäre Kohlenstoffatom des Phenolatanions wird mit $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$ als NMR-Lösungsmittel nicht detektiert.

Wird das $^1\text{H-NMR}$ -Spektrum in $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$ aufgenommen, so finden H/D-Austauschreaktionen mit den Protonen des Imidazoliumringes statt. Folglich werden im $^{13}\text{C-NMR}$ -Spektrum die Resonanzen für C2, C4 und C5 nicht beobachtet.

[EMMIM]OPh (50)

Eine stark gerührte, auf -40 °C gekühlte Lösung von wasserfreiem Phenol (921 mg, 9.79 mmol) in CH_3CN (10 mL) wurde mit 1-Ethyl-3-methyl-2-methylenimidazolin (1.49 g, 12.00 mmol) versetzt. Es wurde für zwei Tage weitergerührt, wobei das Reaktionsgefäß im Kältebad verblieb. Nachdem die Reaktionsmischung Raumtemperatur erreicht hatte, wurde die Lösung bis zur Trockne eingengt. Der so erhaltene Feststoff wurde drei Mal unter Ultraschallbehandlung mit Et_2O (je 15 mL) digeriert und nach Dekantieren der Etherphase im Feinvakuum getrocknet. Verbindung **50** wurde als feinkristalliner, farbloser Feststoff gewonnen. **Ausbeute:** 1.81 g (85%). $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 1.30$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.3$ Hz, 3 H; CH_2CH_3), 2.56 (s, 3 H; $\text{CH}_3(8)$), 3.74 (s, 3 H; $\text{CH}_3(9)$), 4.12 (q, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 2 H; CH_2CH_3), 5.73 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 1 H; $\text{CH}(4)_{\text{Phenolat}}$), 5.93 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.7$ Hz, 2 H; $\text{CH}(2,2')_{\text{Phenolat}}$), 6.53-6.77 (m, 2 H; $\text{CH}(3,3')_{\text{Phenolat}}$), 7.79 (s, 1 H; $\text{CH}(5)$), 7.82

(s, 1 H; CH(4)) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 8.9 (CH₃(8)), 14.8 (CH₂CH₃), 34.5 (CH₃(9)), 42.6 (CH₂CH₃), 105.1 (CH(4)_{Phenolat}), 118.8 (CH(2,2')_{Phenolat}), 120.5 (CH(5)), 122.6 (CH(4)), 128.6 (CH(3,3')_{Phenolat}), 143.9 (C2), 172.5 (C(1)_{Phenolat}) ppm. **IR** (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3092 (vw), 2965 (m), 2939 (m), 2869 (m), 2777 (w), 1579 (vs), 1537 (m), 1513 (vw), 1480 (vs), 1471 (vs), 1426 (m), 1409 (m), 1387 (m), 1377 (w), 1322 (vs), 1244 (m), 1157 (m), 1132 (m), 1091 (m), 1057 (m), 1045 (m), 1013 (m), 975 (m), 945 (m), 852 (m), 818 (m), 752 (s), 725 (w), 714 (w), 693 (vs), 675 (m), 669 (m), 633 (w), 608 (vw), 581 (vw), 535 (s), 517 (s), 484 (w), 445 (m), 421 (vw), 405 (vw) cm⁻¹. **ESI-MS (positiver Modus)**: m/z (%) = 125.1073 (100, [EMMIM]⁺; berechnet für C₇H₁₃N₂: 125.1073). **Elementaranalyse** berechnet für C₁₃H₁₈N₂O (218.30 g/mol): C 71.53, H 8.31, N 12.83%; gefunden: C 71.29, H 8.13, N 13.38%. Für eine Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von **50** wurden aus einer konzentrierten Lösung in Acetonitril bei Raumtemperatur gewonnen.

[BMMIM]OPh (**51**)

Zu einer stark gerührten, auf -40 °C gekühlten Lösung von wasserfreiem Phenol (205 mg, 2.18 mmol) in CH₃CN (5 mL) wurde 1-*n*-Butyl-3-methyl-2-methylenimidazolin (365 mg, 2.40 mmol) gegeben. Nachdem die Reaktionsmischung im Kältebad über Nacht weitergerührt worden war, wurde das Lösungsmittel vollständig im Feinvakuum entfernt. Der so gewonnene Feststoff wurde drei Mal mit Et₂O (je 10 - 15 mL) unter Ultraschallbehandlung digeriert. Nach Dekantieren der überstehenden Etherphase und Trocknen des Feststoffes im Feinvakuum lag das Produkt **51** in Form eines feinkristallinen, nahezu farblosen Feststoffes vor. **Ausbeute**: ca. 80%. **T_m** = 118 °C (optisch); **T_{decomp}** = 153 °C.^{viii} $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 0.89 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, 3 H; CH₂CH₃), 1.26 (sext, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.5 Hz, 2 H; CH₂CH₃), 1.66 (quin, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.4 Hz, 2 H; NCH₂CH₂), 2.57 (s, 3 H; CH₃(10)), 3.74 (s, 3 H; CH₃(11)), 4.09 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.1 Hz, 2 H; NCH₂), 5.73 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 6.9 Hz, 1 H; CH(4)_{Phenolat}), 5.92 (d, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.8 Hz, 2 H; CH(2,2')_{Phenolat}), 6.53-6.73 (m, 2 H; CH(3,3')_{Phenolat}), 7.80 (s, 1 H; CH(5)), 7.82 (s, 1 H; CH(4)) ppm. $^1\text{H-NMR}$ (300.1 MHz, $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$): δ = 0.92 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.3 Hz, 3 H; CH₂CH₃), 1.31 (sext, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.5 Hz, 2 H; CH₂CH₃), 1.70 (quin, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.6 Hz, 2 H; NCH₂CH₂), 2.44 (s, 0.04 H; CH₃(10)), 3.69 (s, 3 H; CH₃(11)), 4.01 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.0 Hz, 2 H; NCH₂), 5.85 (t, $^3J_{\text{HH}}$ = 7.0 Hz, 1 H; CH(4)_{Phenolat}), 5.94-6.17 (m, 2 H; CH(2,2')_{Phenolat}), 6.60-6.83 (m, 2 H; CH(3,3')_{Phenolat}), 7.50 (s, 0.10 H; CH(5)), 7.54 (s, 0.05 H; CH(4)) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): δ = 9.0 (CH₃(10)), 13.4 (CH₂CH₃), 18.9 (CH₂CH₃), 31.2 (NCH₂CH₂), 34.5 (CH₃(11)), 47.2 (NCH₂), 105.1 (CH(4)_{Phenolat}), 118.8 (CH(2,2')_{Phenolat}), 121.1 (CH(5)), 122.5 (CH(4)), 128.6 (CH(3,3')_{Phenolat}), 144.1 (C2), 172.5 (C(1)_{Phenolat}) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$ (75.5 MHz, $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$): δ = 13.8 (CH₂CH₃), 20.2 (CH₂CH₃), 32.3 (NCH₂CH₂), 35.5 (CH₃(11)), 48.8 (NCH₂), 107.1 (CH(4)_{Phenolat}), 120.0 (CH(2,2')_{Phenolat}), 129.9 (CH(3,3')_{Phenolat}) ppm. **IR** (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3091 (vw), 3047 (w), 2961 (m), 2929 (m), 2860 (m), 2790 (w), 2634 (w), 1580 (s), 1541 (m), 1512 (vw), 1482 (s), 1462 (s), 1378 (m), 1364 (w), 1311 (vs), 1281 (m), 1240 (m), 1188 (m), 1152 (m), 1135 (m), 1075 (m), 1058 (m), 1013

^{viii} Die Bestimmung der Zersetzungspunkte (T_{decomp}) wurde mittels eines TGA/SDTA851e-Gerätes (METTLER TOLEDO) zwischen 25 °C und 800 °C durchgeführt; die Heizrate betrug dabei 10 °C/min. Die angegebenen Werte wurden bei einem Gewichtsverlust von 5% bestimmt.

(m), 976 (m), 963 (m), 858 (m), 817 (m), 756 (vs), 698 (vs), 673 (m), 637 (w), 583 (w), 534 (m), 519 (s), 496 (w), 477 (w), 441 (m) cm^{-1} . **ESI-MS (positiver Modus):** m/z (%) = 153.1386 (100, [BMMIM]⁺; berechnet für $\text{C}_9\text{H}_{17}\text{N}_2$: 153.1386). **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{15}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ (246.35 g/mol): C 73.13, H 9.00, N 11.37%; gefunden: C 72.86, H 8.91, N 11.55%.

Anmerkung: Das Signal für das quartäre Kohlenstoffatom des Phenolatanions wird bei Verwendung von $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$ nicht detektiert.

Wird das ^1H -NMR-Spektrum in $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$ aufgenommen, so finden H/D-Austauschreaktionen mit den Protonen der Methylgruppe in 2-Position des Imidazoliumringes sowie mit denjenigen in 4- und 5-Position des *N*-Heterozyklus statt. In Übereinstimmung mit diesen Befunden werden auch die Resonanzen der zugehörigen Kohlenstoffatome nicht beobachtet.

[OMMIM]OPh (52)

Eine kräftig gerührte, auf -40 °C gekühlte Lösung von wasserfreiem Phenol (212 mg, 2.25 mmol) in CH_3CN (5 mL) wurde mit 1-*n*-Octyl-3-methyl-2-methylenimidazolin (489 mg, 2.35 mmol) versetzt. Nachdem das Reaktionsgemisch im Kältebad über Nacht weitergerührt worden war, wurde bis zur Trockne eingengt und der so erhaltene Feststoff drei Mal mit Et_2O (je 10 - 15 mL) unter Ultraschallbehandlung digeriert. Nach Dekantieren der überstehenden Etherphase und Trocknen des Feststoffes im Feinvakuum lag **52** als feinkristalliner, farbloser Feststoff vor. **Ausbeute:** ca. 90%.

$T_m = 132$ °C (optisch); $T_{\text{decomp}} = 169$ °C.^{viii} **^1H -NMR** (300.1 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 0.86$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.6$ Hz, 3 H; CH_2CH_3), 1.25 (br s, 10 H; $\text{CH}_2(8-12)$), 1.67 (quin, $^3J_{\text{HH}} = 6.9$ Hz, 2 H; NCH_2CH_2), 2.56 (s, 3 H; $\text{CH}_3(14)$), 3.73 (s, 3 H; $\text{CH}_3(15)$), 4.08 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2 H; NCH_2), 5.77 (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.5$ Hz, 1 H; $\text{CH}(4)_{\text{Phenolat}}$), 5.97 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.5$ Hz, 2 H; $\text{CH}(2,2')_{\text{Phenolat}}$), 6.52-6.76 (m, 2 H; $\text{CH}(3,3')_{\text{Phenolat}}$), 7.77 (s, 1 H; $\text{CH}(5)$), 7.79 (s, 1 H; $\text{CH}(4)$) ppm. **^1H -NMR** (300.1 MHz, $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$): $\delta = 0.88$ (t, $^3J_{\text{HH}} = 6.7$ Hz, 3 H; CH_2CH_3), 1.28 (br s, 10 H; $\text{CH}_2(8-12)$), 1.72 (quin, $^3J_{\text{HH}} = 7.2$ Hz, 2 H; NCH_2CH_2), 2.44 (s, 0.05 H; $\text{CH}_3(14)$), 3.69 (s, 3 H; $\text{CH}_3(15)$), 4.00 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.4$ Hz, 2 H; NCH_2), 5.89 (t, $^3J_{\text{HH}} = 7.0$ Hz, 1 H; $\text{CH}(4)_{\text{Phenolat}}$), 6.10 (d, $^3J_{\text{HH}} = 7.8$ Hz, 2 H; $\text{CH}(2,2')_{\text{Phenolat}}$), 6.67-6.82 (m, 2 H; $\text{CH}(3,3')_{\text{Phenolat}}$), 7.43 (s, 0.50 H; $\text{CH}(5)$), 7.46 (s, 0.28 H; $\text{CH}(4)$) ppm. **^{13}C -NMR** (75.5 MHz, $[\text{D}_6]\text{DMSO}$): $\delta = 9.0$ ($\text{CH}_3(14)$), 13.9 (CH_2CH_3), 22.0 (CH_2CH_3), 25.6 ($\text{CH}_2(11)$), 28.4 ($\text{CH}_2(10)$), 28.5 ($\text{CH}_2(9)$), 29.2 ($\text{CH}_2(8)$), 31.1 (NCH_2CH_2), 34.5 ($\text{CH}_3(15)$), 47.4 (NCH_2), 105.7 ($\text{CH}(4)_{\text{Phenolat}}$), 118.7 ($\text{CH}(2,2')_{\text{Phenolat}}$), 121.0 ($\text{CH}(5)$), 122.4 ($\text{CH}(4)$), 128.5 ($\text{CH}(3,3')_{\text{Phenolat}}$), 144.1 (C2) ppm. **^{13}C -NMR** (75.5 MHz, $[\text{D}_3]\text{CH}_3\text{CN}$): $\delta = 14.4$ (CH_2CH_3), 23.4 (CH_2CH_3), 26.9 ($\text{CH}_2(11)$), 29.7 ($\text{CH}_2(10)$), 29.8 ($\text{CH}_2(9)$), 30.3 ($\text{CH}_2(8)$), 32.5 (NCH_2CH_2), 35.6 ($\text{CH}_3(15)$), 49.1 (NCH_2), 107.6 ($\text{CH}(4)_{\text{Phenolat}}$), 119.9 ($\text{CH}(2,2')_{\text{Phenolat}}$), 129.9 ($\text{CH}(3,3')_{\text{Phenolat}}$) ppm. **IR** (Substanz): $\tilde{\nu} = 3091$ (vw), 3047 (w), 2985 (w), 2952 (m), 2923 (m), 2853 (m), 2635 (vw), 1581 (s), 1542 (m), 1511 (vw), 1482 (s), 1464 (s), 1376 (w), 1320 (s), 1311 (s), 1240 (m), 1220, (w) 1174 (w), 1153 (m), 1084 (w), 1060 (m), 1013 (w), 995 (vw), 976 (m), 964 (m), 857 (m), 818 (m), 775 (w), 756 (vs), 698 (vs), 672 (m), 637 (vw), 610 (vw), 584 (vw), 534 (m), 519 (m), 441 (w), 424 (w) cm^{-1} . **ESI-MS (positiver Modus):** m/z (%) = 209.2012 (100, [OMMIM]⁺; berechnet für $\text{C}_{13}\text{H}_{25}\text{N}_2$: 209.2012). **Elementaranalyse** berechnet für $\text{C}_{19}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}$ (302.46 g/mol): C 75.45, H 10.00, N 9.26%; gefunden: C 75.41, H 10.30, N 9.31%. Für eine

Röntgenstrukturanalyse geeignete Einkristalle von [OMMIM]OPh (**52**) wurden aus einer gesättigten Lösung in Acetonitril (300 mg/5 mL) bei Raumtemperatur gewonnen.

Anmerkung: Das Signal für das *ipso*-Kohlenstoffatom des Phenolatanions wird weder bei Verwendung von [D₆]DMSO noch im Falle von [D₃]CH₃CN detektiert.

Wird das ¹H-NMR-Spektrum in [D₃]CH₃CN aufgenommen, so erfolgen H/D-Austauschreaktionen mit den Protonen der Methylgruppe in 2-Position des Imidazoliumringes sowie mit denjenigen in 4- und 5-Position des *N*-Heterozyklus statt. Damit übereinstimmend werden auch die Resonanzen der zugehörigen Kohlenstoffatome nicht beobachtet. Zudem wird das C2-Signal nicht detektiert.

¹Pr₂IMCO₂ (**54**)^{#[54]}

Durch eine Lösung von **49** (250 mg, 1.01 mmol) in CH₃CN (1 mL) wurde für 30 s ein zunächst über Schwefelsäure und dann über Phosphorpentoxid getrockneter CO₂-Gasstrom geleitet. Der Kolben wurde im CO₂-Gegenstrom verschlossen und bei -20 °C aufbewahrt. Über Nacht fiel **54** in einkristalliner Form aus der Reaktionslösung aus.

¹H-NMR (250.1 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = 1.46 (d, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 12 H; CH₃), 5.53 (sept, ³J_{HH} = 6.8 Hz, 2 H; CH(CH₃)₂), 7.17 (s, 2 H; CH(4,4')) ppm. **¹³C-NMR** (62.9 MHz, [D₂]CH₂Cl₂): δ = 23.1 (CH₃), 51.3 (CH(CH₃)₂), 116.6 (CH(4,4')), 143.7 (CH(2)), 155.3 (CO₂) ppm. **IR** (Substanz): $\tilde{\nu}$ = 3144 (vw), 3094 (w), 3040 (vw), 2982 (vw), 2935 (vw), 2877 (vw), 1662 (vs), 1566 (w), 1474 (m), 1428 (vw), 1392 (vw), 1363 (m), 1325 (s), 1288 (m), 1216 (m), 1180 (m), 1155 (w), 1136 (m), 1077 (m), 1016 (vw), 999 (vw), 984 (vw), 940 (vw), 881 (w), 796 (s), 756 (m), 736 (m), 691 (w), 668 (vw), 651 (vw), 624 (m), 551 (vw), 525 (vw), 509 (vw), 490 (vw), 452 (vw), 439 (vw) cm⁻¹. **ESI-MS (positiver Modus):** m/z (%) = 153.1383 (100, [Pr₂IM]⁺; berechnet für C₉H₁₇N₂: 153.1386). **Elementaranalyse** berechnet für C₁₀H₁₆N₂O₂ (196.25 g/mol): C 61.20, H 8.22, N 14.27%; gefunden: C 61.69, H 8.36, N 14.29%.

Anmerkung: Die NMR-spektroskopischen Daten sowie die Lage der asymmetrischen C=O-Valenzschwingung bei 1662 cm⁻¹ der farblosen, einkristallinen Verbindung **54** stimmen gut mit den Literaturangaben überein.^[54]

5 Literaturverzeichnis

- [1] a) M. G. Davidson, A. E. Goeta, J. A. K. Howard, S. Lamb, S. A. Mason, *New J. Chem.* **2000**, *24*, 477-479; b) M. G. Davidson, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 919-920; c) M. G. Davidson, S. Lamb, *Polyhedron* **1997**, *16*, 4393-4395; d) M. G. Davidson, K. B. Dillon, J. A. K. Howard, S. Lamb, M. D. Roden, *J. Organomet. Chem.* **1998**, *550*, 481-484.
- [2] J. A. Cowan, J. A. C. Clyburne, M. G. Davidson, R. L. W. Harris, J. A. K. Howard, P. Küpper, M. A. Leech, S. P. Richards, *Angew. Chem.* **2002**, *114*, 1490-1492; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2002**, *41*, 1432-1434 und darin zitierte Referenzen.
- [3] R. W. Alder, P. R. Allen, S. J. Williams, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* **1995**, 1267-1268 und darin zitierte Referenzen.
- [4] Y.-J. Kim, A. Streitwieser, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5757-5761.
- [5] T. L. Amyes, S. T. Diver, J. P. Richard, F. M. Rivas, K. Toth, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 4366-4374.
- [6] A. M. Magill, K. J. Cavell, B. F. Yates, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 8717-8724.
- [7] zum Beispiel: H. Chen, D. R. Justes, R. G. Cooks, *Org. Lett.* **2005**, *7*, 3949-3952 und darin zitierte Referenzen.
- [8] A. J. Arduengo, III., J. C. Calabrese, F. Davidson, H. V. Rasika Dias, J. R. Goerlich, R. Krafczyk, W. J. Marshall, M. Tamm, R. Schmutzler, *Helv. Chim. Acta* **1999**, *82*, 2348-2364.
- [9] M. K. Denk, J. M. Rodezno, *J. Organomet. Chem.* **2000**, *608*, 122-125; *J. Organomet. Chem.* **2001**, *617-618*, 737-740.
- [10] F. G. Bordwell, R. J. McCallum, W. N. Olmstead, *J. Org. Chem.* **1984**, *49*, 1424-1427.
- [11] N. Kuhn, E. Mallah, C. Maichle-Mößmer, M. Steimann, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **2009**, *64*, 835-839.
- [12] zum Beispiel: a) M. Pi, X.-L. Liu, J.-J. Xu, C.-M. Jin, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2009**, *65*, o2386; b) S. Katsuta, K. Imai, Y. Kudo, Y. Takeda, H. Seki, M. Nakakoshi, *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 1528-1532; c) C.-M. Jin, L.-Y. Wu, X.-X. Lu, J.-J. Hu, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2008**, *64*, o693; d) C.-M. Jin, L.-Y. Wu, D.-Y. Hana, Y.-J. Hu, *Acta Crystallogr., Sect. E: Struct. Rep. Online* **2006**, *62*, o5619-o5620.
- [13] J. Huang, T. Rütther, *Aust. J. Chem.* **2009**, *62*, 298-308 und darin zitierte Referenzen.
- [14] E. D. Bates, R. D. Mayton, I. Ntai, J. H. Davis, Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 926-927.
- [15] J. Rolker, W. Arlt, *Chem. Ing. Tech.* **2006**, *78*, 416-424 und darin zitierte Referenzen; publiziert in: *Chem. Ing. Tech.* **2006**, *78*, 329-496, Themenheft: *Kohlendioxid und Klimaschutz*.
- [16] D. Chinn, D. Q. Vu, M. S. Driver, L. C. Boudreau, *US 2006/0 251 558*, **2006** und darin zitierte Referenzen.
- [17] G. Ewert, J. Kemper, Y. Algayer, Ana Meshkova, *Chem. Ing. Tech.* **2011**, *83*, 1-11 und darin zitierte Referenzen.
- [18] C. Cadena, J. L. Anthony, J. K. Shah, T. I. Morrow, J. F. Brennecke, E. J. Maginn, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 5300-5308.
- [19] Zum Beispiel: a) S. N. V. K. Aki, B. R. Mellein, E. M. Saurer, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 20355-20365; b) L. A. Blanchard, Z. Gu, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 2437-2444.
- [20] zum Beispiel: a) J. Jacquemin, P. Husson, V. Majer, M. F. Costa Gomes, *J. Solution Chem.* **2007**, *36*, 967-979; b) G. Hong, J. Jacquemin, M. Deetlefs, C. Hardacre, P. Husson, M. F. Costa Gomes, *Fluid Phase Equilib.* **2007**, *257*, 27-34; c) D. Camper, P. Scovazzo, C. Koval, R. Noble, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 3049-3054; d) A. Finotello, J. E. Bara, D. Camper, R. D. Noble, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 3453-3459; e) A. Finotello, J. E. Bara, S. Narayan, D. Camper, R. D. Noble, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 2335-2339.
- [21] P. W. Atkins, *Physikalische Chemie*, A. Höpfner (Hrsg.), WILEY-VCH, Weinheim, 3. Auflage, **2001**, S. 205.

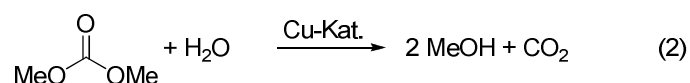
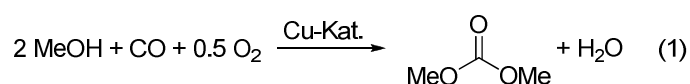
- [22] zum Beispiel: J. L. Anderson, J. L. Anthony, J. F. Brennecke, E. J. Maginn, in: *Ionic Liquids in Synthesis*, P. Wasserscheid und T. Welton (Hrsg.), WILEY-VCH, Weinheim, 2nd ed., **2008**, Vol. 1, S. 109 und darin zitierte Referenzen.
- [23] zum Beispiel: M. B. Shiflett, A. Yokozeki, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2005**, *44*, 4453-4464.
- [24] zum Beispiel: J. L. Anthony, J. L. Anderson, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 6366-6374.
- [25] E. J. Maginn, *Design and Evaluation of Ionic Liquids as Novel CO₂ Absorbents*, Quarterly Technical Report, 31.05.2005; hinterlegt unter: <http://www.osti.gov/bridge/servlets/purl/859167-Pborns/>.
- [26] zum Beispiel: a) J. L. Anthony, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 7315-7320; b) P. Scovazzo, J. Kieft, D. A. Finan, C. Koval, D. DuBois, R. Noble, *J. Membr. Sci.* **2004**, *238*, 57-63; c) J. Ilconich, C. Myers, H. Pennline, D. Luebke, *J. Membr. Sci.* **2007**, *298*, 41-47; d) C. Myers, H. Pennline, D. Luebke, J. Ilconich, J. K. Dixon, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, *J. Membr. Sci.* **2008**, *322*, 28-31.
- [27] a) M. Hasib-ur-Rahmana, M. Sijab, F. Larachi, *Chem. Eng. Process.: Process Intensification* **2010**, *49*, 313-322; b) F. Karadas, M. Atilhan, S. Aparicio, *Energy Fuels* **2010**, *24*, 5817-5828; c) J. F. Brennecke, B. E. Gurkan, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 3459-3464.
- [28] R. Quinn, P. Pez, J. B. Appleby, *US 5 338 521*, **1994**.
- [29] M. B. Shiflett, D. J. Kasprzak, C. P. Junk, A. Yokozeki, *J. Chem. Thermodyn.* **2008**, *40*, 25-31; zitiert in [13].
- [30] M. D. Soutullo, C. I. Odom, B. F. Wicker, C. N. Henderson, A. C. Stenson, J. H. Davis, Jr., *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 3581-3583.
- [31] a) S. Zhang, Y. Chen, F. Li, X. Lu, W. Dai, R. Mori, *Catal. Today* **2006**, *115*, 61-69 und darin zitierte Referenzen; b) J. Zhang, S. Zhang, K. Dong, Y. Zhang, Y. Shen, X. Lv, *Chem. Eur. J.* **2006**, *12*, 4021-4026; c) B. E. Gurkan, J. C. de la Fuente, E. M. Mindrup, L. E. Ficke, B. F. Goodrich, E. A. Price, W. F. Schneider, J. F. Brennecke, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 2116-2117.
- [32] Y.-Y. Jiang, G.-N. Wang, Z. Zhou, Y.-T. Wu, J. Geng, Z.-B. Zhang, *Chem. Commun.* **2008**, 505-507;
- [33] a) G. W. Meindersma, L. M. Galán Sánchez, A. R. Hansmeier, A. B. de Haan, *Monatsh. Chem.* **2007**, *138*, 1125-1136; b) L. M. Galán Sánchez, G. W. Meindersma, A. B. de Haan, *Chem. Eng. Res. Des.* **2007**, *85*, 31-39.
- [34] Y. Zhang, S. Zhang, X. Lu, Q. Zhou, W. Fan, X. Zhang, *Chem. Eur. J.* **2009**, *15*, 3003-3011.
- [35] K. E. Gutowski, E. J. Maginn, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 14690-14704.
- [36] D. Camper, J. E. Bara, D. L. Gin, R. D. Noble, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2008**, *47*, 8496-8498.
- [37] a) C. Bidart, R. Jiménez, C. Carlesi, M. Flores, Á. Berg, *Chem. Eng. J.* **2011**, doi:10.1016/j.cej.2011.07.024; b) A. Ahmady, M. A. Hashim, M. K. Aroua, *Fluid Phase Equilib.* **2011**, *309*, 76-82.
- [38] C. M. Teague, S. Dai, D.-e. Jiang, *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114*, 11761-11767.
- [39] a) C. Wang, H. Luo, D.-e. Jiang, H. Li, S. Dai, *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 5978-5981; b) C. Wang, X. Luo, H. Luo, D.-e. Jiang, H. Li, S. Dai, *Angew. Chem.* **2011**, *123*, 5020-5024; *Angew. Chem., Int. Ed.* **2011**, *50*, 4918-4922.
- [40] B. Gurkan, B. F. Goodrich, E. M. Mindrup, L. E. Ficke, M. Massel, S. Seo, T. P. Senftle, H. Wu, M. F. Glaser, J. K. Shah, E. J. Maginn, J. F. Brennecke, W. F. Schneider, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 3494-3499 und darin zitierte Referenzen.
- [41] H. Becker, W. Berger, G. Domschke, E. Fanghänel, J. Faust, M. Fischer, F. Gentz, K. Gewalt, R. Gluch, R. Mayer, K. Müller, D. Pavel, H. Schmidt, K. Schollberg, K. Schwetlick, E. Seiler, G. Zeppenfeld, *Organikum*, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 15. Auflage, 1977, S. 417 ff.
- [42] O. Boullard, H. Leblanc, B. Besson (Rhône-Poulenc Chimie S. A.), *Salicylic Acid*, in: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 6. Auflage, elektronische Ausgabe **2002**.
- [43] zum Beispiel: S.-T. Lin, M.-F. Ding, C.-W. Chang, S.-S. Lue, *Tetrahedron* **2004**, *60*, 9441-9446.
- [44] R. A. Olofson, W. R. Thompson, J. S. Michelman, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 1865-1866.

- [45] a) J. P. Canal, T. Ramnial, D. A. Dickie, J. A. C. Clyburne, *Chem. Commun.* **2006**, 1809-1818; b) S. Chowdhury, R. S. Mohan, J. L. Scott, *Tetrahedron* **2007**, *63*, 2363-2389; c) E. Ennis, S. T. Handy, *Curr. Org. Synth.* **2007**, *4*, 381-389 und darin zitierte Referenzen.
- [46] zum Beispiel: a) A. Oehlke, K. Hofmann, S. Spange, *New J. Chem.* **2006**, *30*, 533-536; b) R. Lungwitz, S. Spange, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 392-394.
- [47] T. Fahlbusch, M. Frank, J. Schatz, D. T. Schühle, *J. Org. Chem.* **2006**, *71*, 1688-1691.
- [48] S. T. Handy, M. Okello, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 1915-1918 und darin zitierte Referenzen.
- [49] R. Goddard, H. M. Herzog, M. T. Reetz, *Tetrahedron* **2002**, 7847-7850.
- [50] M. F. Nielsen, O. Hammerich, *Acta. Chem. Scand.* **1989**, *43*, 269-274.
- [51] A. F. Holleman, E. Wiberg, N. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, de Gruyter, Berlin, **1995**, S. 1839.
- [52] C. Scheringer, *Z. Kristallogr.* **1963**, *119*, 273-283.
- [53] R. Lungwitz, T. Linder, J. Sundermeyer, I. Tkatchenko, S. Spange, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 5903-5905.
- [54] B. R. Van Ausdall, J. L. Glass, K. M. Wiggins, A. M. Aarif, J. Louie, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7935-7942 und darin zitierte Referenzen.
- [55] S. 861-862 in [51].
- [56] a) N. J. Bridges, C. C. Hines, M. Smiglak, R. D. Rogers, *Chem. Eur. J.* **2007**, *13*, 5207-5212; b) C. Rijksen, R. D. Rogers, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 5582-5584; c) A. Abu-Rayyan, Q. Abu-Salem, N. Kuhn, C. Maichle-Mößmer, M. Steimann, G. Henkel, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 823-824; d) M. Smiglak, C. C. Hines, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2010**, *12*, 491-501.
- [57] S. W. May, E. T. Kaiser, *Biochemistry* **1972**, *11*, 592-600.
- [58] a) Zur Löslichkeit von SO₂ in polaren Solventien: W. Hayduk, H. Pahlevanzadeh, *Can. J. Chem. Eng.* **1987**, *65*, 299-307; b) zur Löslichkeit von CO₂ in polaren Lösungsmitteln: S. T. Perisanu, *J. Solution Chem.* **2001**, *30*, 183-192.
- [59] zum Beispiel: a) A. M. Voutchkova, L. N. Appelhans, A. R. Chianese, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 17624-17625; b) A. M. Voutchkova, M. Feliz, E. Clot, O. Eisenstein, R. H. Crabtree, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 12834-12846.
- [60] zum Beispiel: B. Oelkers, J. Sundermeyer, *Green Chem.* **2011**, *13*, 608-618 und darin zitierte Referenzen.
- [61] N. Kuhn, M. Steimann, G. Weyers, *Z. Naturforsch., B: J. Chem. Sci.* **1999**, *54*, 427-433.
- [62] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, I. Tkatchenko, E. Bouajila, O. Walter, I. Tommasi, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2003**, 28-29 und darin zitierte Referenzen.
- [63] H. A. Duong, T. N. Tekavec, A. M. Arif, J. Louie, *Chem. Commun.* **2004**, 112-113.
- [64] W. Schössler, M. Regitz, *Chem. Ber.* **1974**, *107*, 1931-1948.
- [65] J. E. Douglas, G. Campbell, D. C. Wigfield, *Can. J. Chem.* **1993**, *71*, 1841-1844.
- [66] C. L. Forryan, A. J. Wain, C. Brennan, R. G. Compton, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 2989-2993.
- [67] a) M. Niehues, G. Kehr, G. Erker, B. Wibbeling, R. Fröhlich, O. Blacque, H. Berke, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *663*, 192-203; b) T. Schaub, U. Radius, *Chem. Eur. J.* **2005**, *11*, 5024-5030; c) A. Fürstner, M. Alcarazo, R. Goddard, C. W. Lehmann, *Angew. Chem.* **2008**, *120*, 3254-3258; *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **2008**, *47*, 3210-3214; d) T. Linder, *Pentafluorphenylamide – Von interessanten Liganden in der Seltenerdchemie zu neuen Anionen in ionischen Flüssigkeiten*, Dissertation, Marburg, **2008**.
- [68] K. Brandenburg, *DLAMOND 3.2g*, **2011**, Crystal Impact GbR, Bonn.

Zusammenfassung

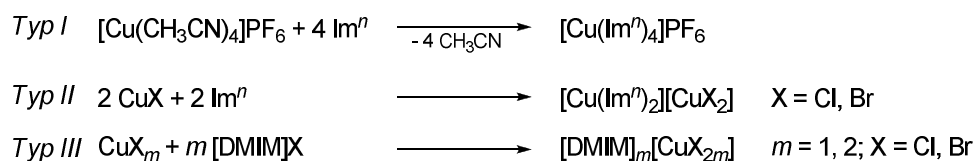
Ziel der vorliegenden Dissertation war die Darstellung, Charakterisierung und Anwendung neuer, aufgabenspezifischer ionischer Flüssigkeiten (engl. *task-specific ionic liquids*, TSILs), insbesondere solcher, die einwertiges Kupfer oder Silber enthalten. Als Anwendungsgebiete waren die kupferkatalysierte oxidative Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat sowie Paraffin/Olefin-Separationen und die CO₂-Absorption definiert.

Das bereits aus einer früheren Arbeit der Autorin bekannte Konzept, Kupfer enthaltende katalytische ionische Flüssigkeiten (engl. *catalytic ionic liquids*, CILs) in der oxidativen Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat einzusetzen (Schema 1), wurde vertiefend untersucht. Die Ergebnisse sind in **Kapitel I** der vorliegenden Arbeit beschrieben.



Schema 1 Kupferkatalysierte oxidative Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat (ENICHEM-Prozess); Reaktionsbedingungen: $p = \text{ca. } 27 \text{ bar}$, $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$.

Zum einen gelang es, das bekannte Set wohldefinierter CILs mit Kupfer im Kation (*Typ I*: [Cu(Im¹²)₄]PF₆) und mit Kupfer im Kation und im Anion (*Typ II*: [Cu(Im¹²)₂][CuX₂]) um einige neue Vertreter zu erweitern. Zum anderen wurden CILs, welche Kupfer ausschließlich im Anion enthalten (*Typ III*: [DMIM]_{*n*}[CuX_{2*m*}]), eingeführt (Schema 2).



Schema 2 Synthese ionischer Flüssigkeiten vom *Typ I*, vom *Typ II* und vom *Typ III*; Im^{*n*} = 1-Alkylimidazol, $n = 6, 10 - 12$; [DMIM]⁺ = 1-Dodecyl-3-methylimidazolium.

In Bezug auf die Darstellung einer Serie von ILs vom *Typ I*, [Cu(Im^{*n*})₄]X, und vom *Typ II*, [Cu(Im^{*n*})₂][CuX₂], konnten Grenzen aufgezeigt werden. So scheint für die Synthese ionischer Flüssigkeiten vom *Typ I* ein nicht oder schwach koordinierendes Anion essentiell zu sein, da aus einer Schmelze von Kupfer(I)-chlorid in 1-Dodecylimidazol (1 : 4) die Neutralverbindung [Cu(Im¹²)₂Cl] (**3**) kristallisiert wurde. Darüber hinaus erfolgt die für die Darstellung ionischer Flüssigkeiten vom *Typ II* erforderliche ligandinduzierte Dissoziation des Kupfer(I)-Salzes mit CuCl und

CuBr (Abbildung 1), nicht aber bei Einsatz von CuI. In letzterem Falle wurden nämlich neutrale Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{Cu}(\text{Im}^n)\text{I}]_m$ ($n = 10$ (**13**), 12 (**12**), $m = 6$; $n = 11$ (**14**), $m = 2$) isoliert. Erwähnenswert ist zudem, dass sowohl das 1-Hexyl- als auch das 1-Dodecylimidazolderivat vom *Typ I*, $[\text{Cu}(\text{Im}^n)_4]\text{PF}_6$ ($n = 6$ (**1**), 12 (**2**)), bei Raumtemperatur flüssige ILs darstellen (engl. *room temperature ionic liquids*, RTILs). Im Gegensatz dazu bilden die ILs vom *Typ II* für $n = 10 - 12$ bei Raumtemperatur metallo-laminare Festkörperstrukturen aus (Abbildung 1), während die 1-Hexylimidazolderivate als RTILs vorliegen.

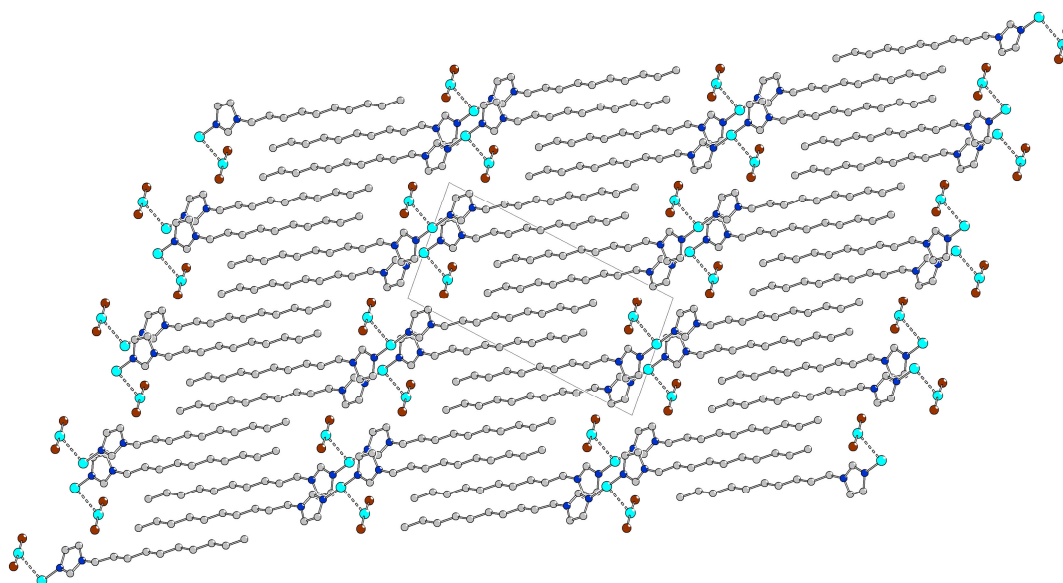


Abbildung 1 Kristallpackung der ionischen Flüssigkeit $[\text{Cu}(\text{Im}^{10})_2][\text{CuBr}_2]$ (**7**) (*Typ II*).

Kupfer(I)-basierte ILs vom *Typ III* zeigen hinsichtlich der Cuprat(I)-Anionen interessante Kristallstrukturen. So kristallisierte die RTIL $[\text{DMIM}][\text{CuBr}_2]$ (**17**) in Form des Tetramers $[\text{DMIM}]_4[\text{Cu}_4\text{Br}_8]$ (Abbildung 2).

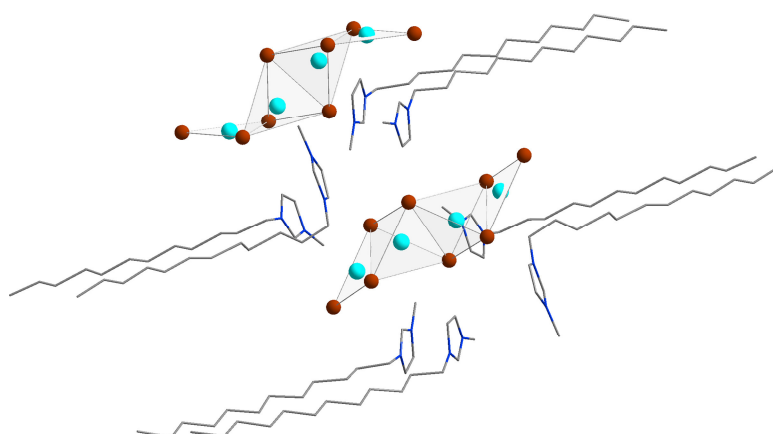
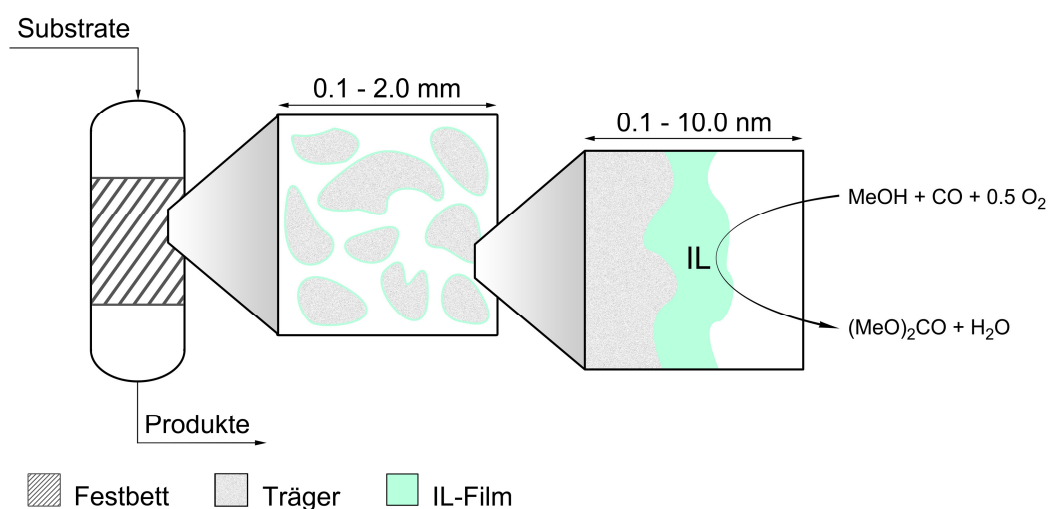


Abbildung 2 Molekülpackung in der Kristallstruktur der ionischen Flüssigkeit $[\text{DMIM}][\text{CuBr}_2]$ (**17**) (*Typ III*).

Insbesondere ILs vom *Typ II*, $[\text{Cu}(\text{Im}^n)_2][\text{CuX}_2]$, erwiesen sich als vielversprechende Katalysatoren in der oxidativen Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat, wobei die lipophileren Repräsentanten ($n = 12$, $\text{X} = \text{Cl}$ **10**, Br **11**) in Anknüpfung an eine frühere Arbeit der Autorin

zunächst eingehender im diskontinuierlichen Verfahren getestet wurden. Im Zuge dessen wurden für die CIL **11** auch der Einfluss der Katalysatorkonzentration sowie die Langzeitstabilität des Katalysators untersucht. Im kontinuierlichen Gasphasenprozess unter Anwendung des SILP-Konzeptes (SILP = *supported ionic liquid phase*; Schema 3) lieferte ein Vergleich mit den weniger lipophilen 1-Hexylimidazolderivaten ($n = 6$, $X = \text{Cl}$ **4**, Br **5**) hinsichtlich der *Katalysatorstabilität* folgendes Resultat: $\text{Br}^- > \text{Cl}^-$ und $\text{Im}^{12} = \text{Im}^6$. Die *Katalysatoraktivität* ist eine Funktion der Temperatur und des Druckes. Die besten Ergebnisse im heterogenisierenden, kontinuierlichen SILP-Verfahren wurden wie bereits in den diskontinuierlichen, homogen geführten Experimenten mit $[\text{Cu}(\text{Im}^{13})_2][\text{CuBr}_2]$ (**11**) erzielt.



Schema 3 Schematische Darstellung eines SILP-Katalysators für die Festbettreakortertechnologie, wobei der Katalysator entweder in der IL gelöst ist oder die IL selber den Katalysator darstellt. Letzteres gilt für die hier vorgestellten Kupfer enthaltenden CILs.

Im Zusammenhang mit der oxidativen Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat mit CILs vom *Typ II* ($[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2][\text{CuX}_2]$) wurde eine Speziaanalyse durchgeführt. Dazu wurden Proben dieser Verbindungen mit reinem Sauerstoff - unter Ausschluss von Feuchtigkeit - behandelt oder an Luft gehandhabt. Ausgehend von der RTIL $[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2][\text{CuBr}_2]$ (**5**) wurden jeweils Einkristalle des tetranuklearen Kupfer(II)-Komplexes $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Br})_6(\text{Im}^6)_4]$ (**20**) erhalten (Abbildung 3).

Im Falle der RTIL $[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2][\text{CuCl}_2]$ (**4**) wurde der zu **20** analoge Chlorokomplex unter aeroben Bedingungen in einkristalliner Form gewonnen. Für die Reaktion von $[\text{Cu}(\text{Im}^n)_2][\text{CuX}_2]$ mit Sauerstoff werden drei mögliche Brutto-Reaktionsgleichungen in Betracht gezogen, im Folgenden gezeigt am Beispiel von $[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2][\text{CuBr}_2]$ (**5**) (Schema 4).

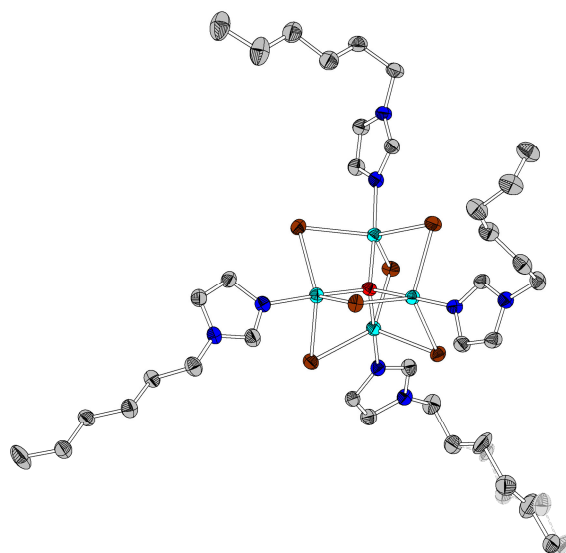
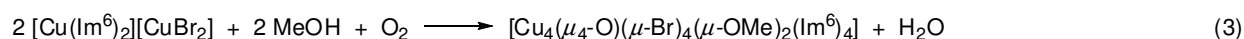
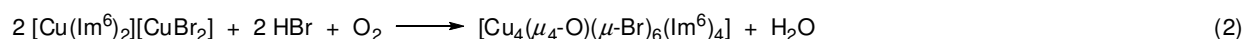
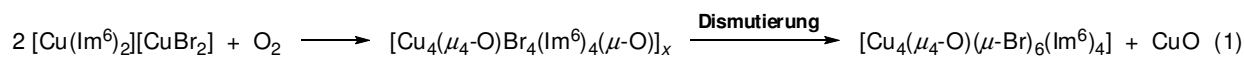


Abbildung 3 Molekülstruktur von $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Br})_6(\text{Im}^6)_4]$ (**20**); Ellipsoide sind für 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.



Schema 4 Postulierte Reaktionsgleichungen für die Reaktion von $[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2][\text{CuBr}_2]$ (**5**) mit Sauerstoff.

Während für das Abflauen der in Gleichung (1) gezeigten Reaktionsfolge Feuchtigkeitsausschluss zu gewährleisten sind, ist für die in Gleichung (2) postulierte Reaktion die Anwesenheit von Feuchtigkeit essentiell, da nur so die Bildung des erforderlichen Bromwasserstoffes möglich ist. Gleichung (3) berücksichtigt die Bedingungen der oxidativen Carbonylierung von Methanol zu Dimethylcarbonat; das Produkt der Reaktionsgleichung (3) könnte also eine katalytisch aktive Spezies sein. Allerdings wurde lediglich die Bildung von $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Br})_6(\text{Im}^6)_4]$ (**20**) (Gleichungen (1) und (2)) mittels Röntgenstrukturanalyse eindeutig belegt (vgl. Abbildung 3).

Das Vorliegen einer gemischtvalenten Kupfer(I)/(II)-Peroxo-Spezies der Zusammensetzung $[(\text{Im}^6)_2\text{Cu}(\mu, \eta^2: \eta^2\text{-O}_2)\text{Cu}(\text{Im}^6)_2][\text{CuBr}_2]$, welches auf Grund der gravimetrischen Bestimmung der Sauerstoffaufnahme zunächst angenommen wurde, ist infolge fehlender Hinweise auf die Anwesenheit einer O-O-Valenzschwingung zweifelhaft.

Tetranukleare Kupfer(II)-Verbindungen mit dem redoxaktiven $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})]^{6+}$ -Kern werden in der (Patent-)Literatur als Redoxkatalysatoren, unter anderem für die oxidative Carbonylierung von Alkoholen zu Dialkylcarbonaten, sowie im Kontext ionischer Flüssigkeiten beschrieben. Daher befasst sich **Kapitel II** der vorliegenden Arbeit mit der Untersuchung verschiedener Zugangswege zu tetranuklearen Komplexen des Typs $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6\text{L}_4]$ (Abbildung 4).

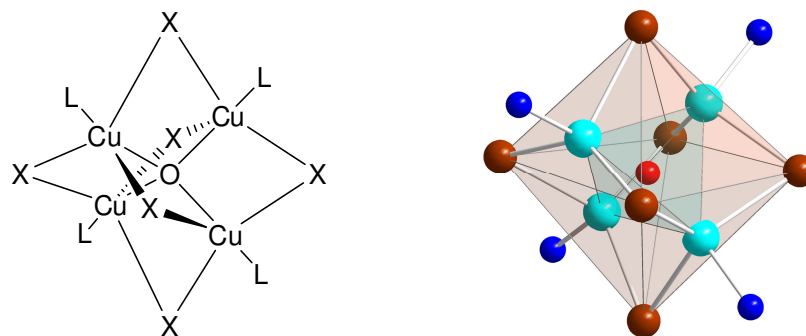


Abbildung 4 Links: Valenzstrichformel von $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6\text{L}_4]$, (X = Cl, Br; L = einzähliger Neutralligand oder anionischer Ligand); rechts: Ausschnitt aus der Molekülstruktur von $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Br})_6(\text{Im}^6)_4]$ (**20**); türkis: Cu, braun: Br, blau: N, rot: O.

Durch Kommutierung von CuO und CuX_2 in *n*-Butanol konnten die neuen Ausgangsverbindungen $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6(n\text{-BuOH})_4]$ (X = Cl **21**, X = Br **22**) in guter Reinheit für den anschließenden Austausch der terminalen *n*-Butanolliganden gegen (neutrale) Imidazol- oder (anionische) Halogenidoliganden bereitgestellt werden. Ausgehend von Verbindung **21** wurden in Anlehnung an die Literatur Neutralkomplexe mit langkettig (Hexyl, Undecyl, Dodecyl) substituierten 1-Alkylimidazololiganden dargestellt. Außerdem wurden ionisch aufgebaute Verbindungen der Zusammensetzung $[\text{RMIM}]_4[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_4]$ ($[\text{RMIM}]^+$ = 1-Alkyl-3-methylimidazolium, Alkyl = *n*-Butyl **27**, Dodecyl **28**) synthetisiert.

Für **Kapitel I** und **Kapitel II** kann abschließend festgestellt werden, dass bei den dort beschriebenen (Katalyse-)Reaktionen immer mehrere Kupfer(II)-Spezies im Gleichgewicht nebeneinander vorliegen. In Abhängigkeit von den Reaktanden handelt es sich dabei wahrscheinlich um Verbindungen der Typen $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6\text{L}_4]$, $[\text{CuX}_2\text{L}_2]$, $(\text{Kation})_4[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Cl})_6\text{Cl}_4]$ und $(\text{Kation})_2[\text{CuCl}_4]$.

In **Kapitel III** dieser Arbeit sind die Resultate zur Darstellung von Bis(trifluormethansulfonyl)imiden der einwertigen Münzmetallkationen Cu^+ und Ag^+ sowie die Ergebnisse der mit diesen durchgeführten Reaktivitätsstudien zusammengefasst. Die bisher sehr geringe Anzahl an literaturbekannten, strukturell charakterisierten Verbindungen dieser Metallsalze konnte um einige Vertreter ergänzt werden. Im Falle des Kupfer(I)-bis(triflyl)imids (CuNTf_2) sind in der Literatur die Festkörperstrukturen von $[\text{Cu}(\text{CO})_2(\text{NTf}_2)]$, $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_4]\text{NTf}_2$, $[\text{Cu}(\text{CH}_3\text{CN})_2\text{NTf}_2]$ und $[\text{Cu}(\text{IPr})(\text{NTf}_2)]$ (IPr = 1,3-Bis(diisopropylphenyl)imidazol-2-yliden) beschrieben. In der *Cambridge Crystallographic Database* sind derzeit fünf Datensätze von Kristallstrukturen hinterlegt, in denen zugleich Silber(I) und Bis(triflyl)imid enthalten sind.

Zunächst stand die Darstellung und Charakterisierung dieser beiden Münzmetall-Bis(triflyl)imide als Edukte für sich die sich anschließenden Reaktivitätsstudien im Fokus des Interesses. Bei dem Versuch, reines CuNTf_2 gemäß den Literaturangaben ausgehend von Mesitylkupfer und Bis(trifluormethansulfonyl)imid (HNTf_2) darzustellen, wurde davon abweichend gefunden, dass das bei der Reaktion entstehende Nebenprodukt Mesitylen in der Koordinationssphäre des Kupferatoms verbleibt. Die ionisch aufgebaute Verbindung $[\text{Cu}(\eta^3\text{-MesH})_2][\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ (**30**) (Abbildung 5) konnte in Reinform reproduzierbar dargestellt werden. Um reines CuNTf_2

herzustellen, wurde versucht **30** aus Diethylether umzukristallisieren. Im Zuge dessen wurde allerdings wiederum ein Solvensaddukt von CuNTf_2 , nämlich $[\text{Cu}(\text{Et}_2\text{O})(\text{NTf}_2)]$ (**31**) (Abbildung 5), erhalten.

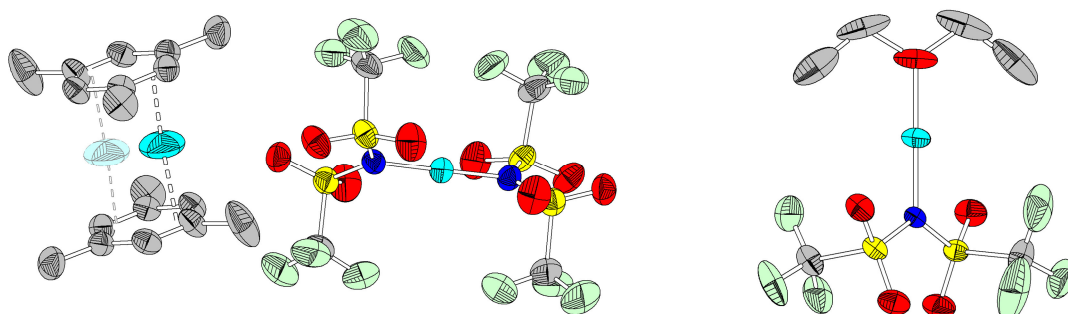
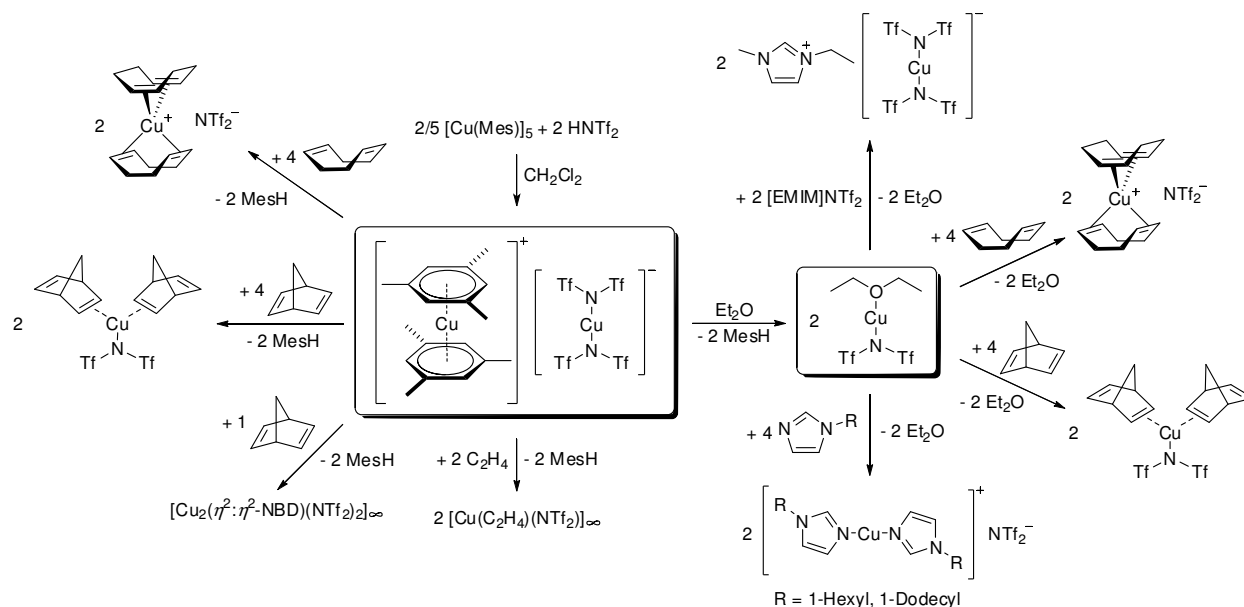


Abbildung 5 Kristallstrukturen der beiden neuen Solvensaddukte von CuNTf_2 : $[\text{Cu}(\eta^3\text{-MesH})_2][\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ (**30**) und $[\text{Cu}(\text{Et}_2\text{O})(\text{NTf}_2)]$ (**31**). Ellipsoide sind für 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

Die Darstellung von reinem CuNTf_2 gelang zwar nicht, aber das Etherat **31**, welches ebenfalls in guter Reinheit reproduzierbar synthetisiert werden konnte, erwies sich in den folgenden Umsetzungen mit $[\text{EMIM}]\text{NTf}_2$, 1-Alkylimidazolen sowie diversen Olefinen (Schema 5) als sehr gutes Ausgangsmaterial, zumal sich der für das weiche Kupfer(I) vergleichsweise harte Donorligand Diethylether leicht durch eine Reihe von *N*-Donorliganden und olefinischen Liganden verdrängen und einfach im Vakuum entfernen ließ. Aber auch ausgehend von $[\text{Cu}(\eta^3\text{-MesH})_2][\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ (**30**) ließ sich eine Vielzahl von wohldefinierten Verbindungen isolieren (Schema 5).



Schema 5 Synthese von $[\text{Cu}(\eta^3\text{-MesH})_2][\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ (**30**), Umsetzung von **30** zu $[\text{Cu}(\text{Et}_2\text{O})(\text{NTf}_2)]$ (**31**) sowie erfolgreiche Umsetzungen von **30** und **31** mit $[\text{EMIM}]\text{NTf}_2$, 1-Alkylimidazolen und diversen Olefinen.

Des Weiteren wurde ein Beitrag zur Aufklärung der bisher kaum untersuchten molekularen Wechselwirkungen zwischen den genannten Münzmetall-Bis(trifluormethansulfonyl)imiden und bei Raumtemperatur flüssigen ILs geleistet. Im Falle des Kupfer(I)-bis(triflyl)imides gelang nicht nur die

Reindarstellung, sondern auch die strukturelle Charakterisierung von $[\text{EMIM}][\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ (**35**) (Abbildung 6).

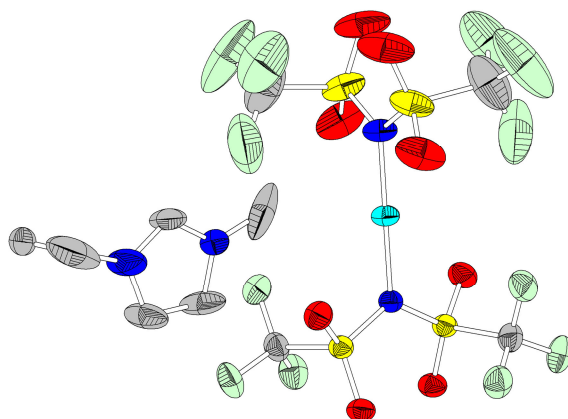


Abbildung 6 Molekülstruktur von $[\text{EMIM}][\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ (**35**). Die zweite Position des Kations ist der Übersichtlichkeit halber nicht gezeigt. Ellipsoide sind für 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Für Silber(I)-bis(triflyl)imid sind die Darstellung, z. B. ausgehend von Ag_2O und HNTf_2 , sowie dessen Charakterisierung in der Literatur gut beschrieben. Obwohl dieses Metallsalz vielfältige Anwendung findet, vom Einsatz als Transferreagenz zur Einführung des NTf_2^- -Liganden, über die Verwendung in elektrochemischen Studien bis hin zur Anwendung in membranbasierten Olefin/Paraffin-Separationsprozessen, erfolgte die Aufklärung der Einkristallstruktur dieser Verbindung bisher nicht. Letztere gelang jedoch im Rahmen der vorliegenden Arbeit (Abbildung 7).

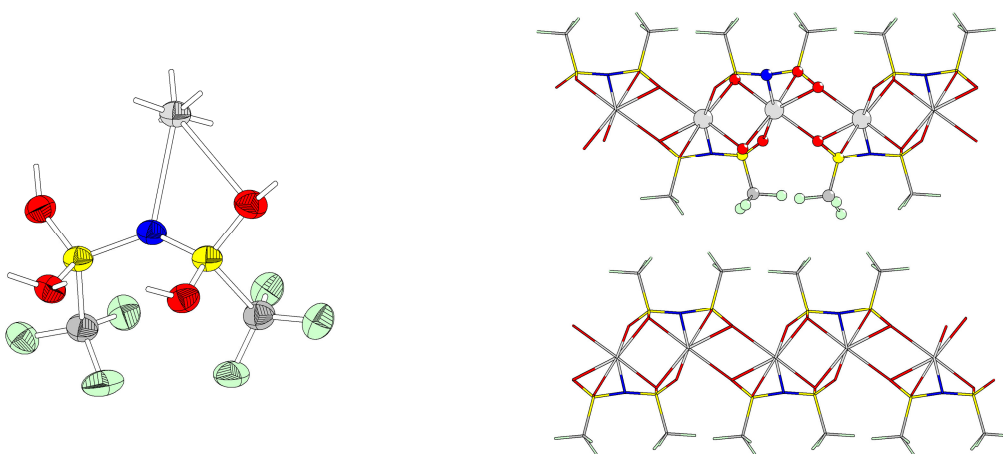
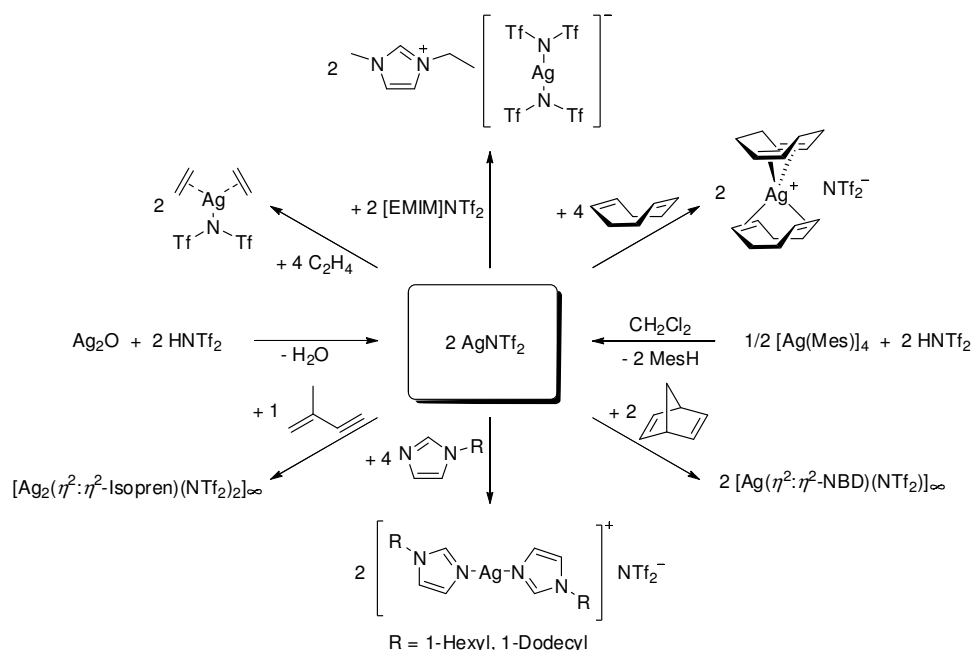


Abbildung 7 links: AgNTf_2 -Einheit im Kristall von $[\text{AgNTf}_2]_\infty$ (**32**), Ellipsoide sind für 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt; rechts: Ausschnitt aus der Schichtstruktur von **32**.

Die Tatsache, dass AgNTf_2 (**32**) im Festkörper als Polymer vorliegt, erklärt die schlechte Löslichkeit dieser Verbindung in nicht-koordinierenden Solventien wie Dichlormethan und die gute Löslichkeit in potentiell koordinierenden Lösungsmitteln wie beispielsweise Diethylether.

Schema 6 gibt einen Überblick über die erfolgreich durchgeführten Reaktionen von AgNTf_2 (**32**) mit der RTIL $[\text{EMIM}]\text{NTf}_2$, 1-Alkylimidazolen und verschiedenen Olefinen.



Schema 6 Darstellung von AgNTf₂ (**32**) ausgehend von Ag₂O beziehungsweise [Ag(Mes)₄] sowie Reaktivität von **32** gegenüber der RTIL [EMIM]NTf₂, 1-Alkylimidazolen und diversen Olefinen.

Während in der Literatur beispielsweise die ionischen Spezies [Ag(Olefin)]NTf₂ (Olefin = 1-Penten, 1-Hexen, Isopren) und [Ag(Propen)_x]_∞NTf₂ ($x \approx 1.7$, $p_{\text{Propen}} = 1 \text{ bar}$) formuliert werden, gelang es im Rahmen dieser Arbeit mittels Röntgenstrukturanalyse, die Neutralkomplexe [Ag₂(η²:η²-Isopren)(NTf₂)₂]_∞ (**46**) und [Ag(C₂H₄)₂(NTf₂)]_∞ (**48**) (Abbildung 8) nachzuweisen. Somit ist eine ionische Struktur der in der Literatur postulierten Verbindungen in Frage zu stellen.

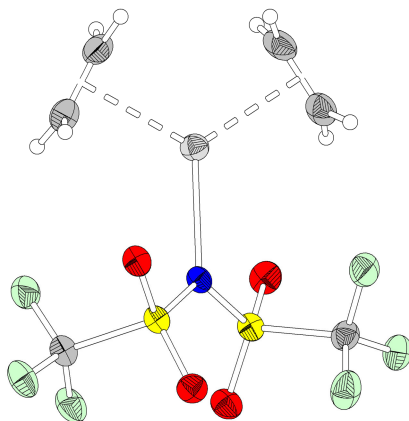


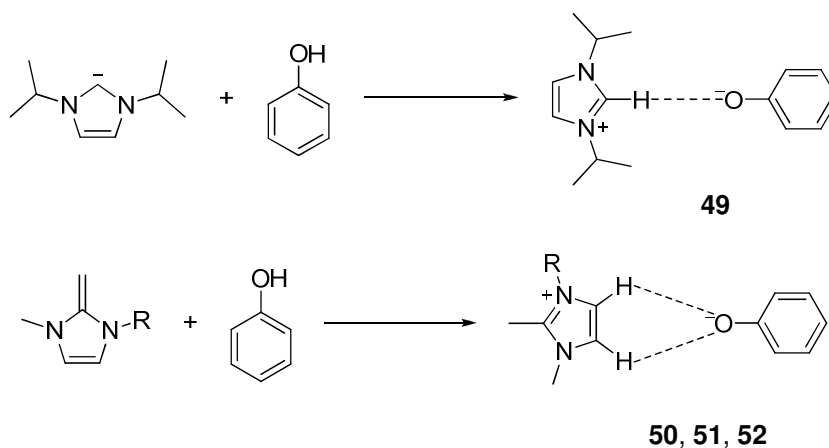
Abbildung 8 Molekülstruktur von [Ag(C₂H₄)₂(NTf₂)]_∞ (**48**). Ellipsoide sind für 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Ausgehend von [Cu(η³-MesH)₂][Cu(NTf₂)₂] (**30**) konnte der Ethenkomplex [Cu(C₂H₄)₂(NTf₂)]_∞ (**47**) in Form von Einkristallen gewonnen werden. Außerdem wurden die beiden neuen ionisch aufgebauten Verbindungen [EMIM][M(NTf₂)₂] (M = Cu **35**, Ag **36**) als potentielle Chemisorber für Ethen getestet. In einer NMR-Studie zur Stabilität von Cu(I)- und Ag(I)-Ethen-Spezies erwiesen sich die Silber(I) enthaltenden Verbindungen **32** und **36** erwartungsgemäß als reversible Ethenabsorber.

Abschließend ist festzuhalten, dass das NTf_2^- -Anion in nahezu allen in **Kapitel III** präsentierten Verbindungen nicht als schwach koordinierendes Anion fungiert, sondern als Ligand. Wie für die weichen einwertigen Münzmetallionen zu erwarten, treten die dabei stets starke Bindungen über das Stickstoffatom des Bis(triflyl)imids auf. Zusätzlich gehen die Sauerstoffatome der NTf_2^- -Liganden in vielen Fällen starke Bindungen und/oder sekundäre Wechselwirkungen mit dem jeweiligen Münzmetall ein.

Kapitel IV dieser Arbeit befasst sich mit der Darstellung und Charakterisierung Phenolat-basierter ionischer Flüssigkeiten sowie der Untersuchung ihres Potentials für die CO_2 -Chemisorption, einem aus umweltpolitischer und wirtschaftlicher Sicht aktuellen Themenkomplex.

Es gelang, vier neue, wohldefinierte Phenolat-basierte ionische Flüssigkeiten in Reinform herzustellen und zu charakterisieren. Die Synthese erfolgte ausgehend von einem *N*-heterozyklischen Carben beziehungsweise von *N,N'*-Ketendiacetalen sowie Phenol (Schema 7). Dabei stellt der Einsatz von *N,N'*-Ketendiacetalen als Imidazolium-Vorläufer in diesem Zusammenhang eine Erweiterung des literaturbekannten Syntheseprotokolls dar.



Schema 7 Synthese von $[\text{Pr}_2\text{IM}]\text{OPh}$ (**49**) und $[\text{RMMIM}]\text{OPh}$ ($\text{R} = \text{Ethyl } \mathbf{50}, n\text{-Butyl } \mathbf{51}, n\text{-Octyl } \mathbf{52}$).

Derzeit ist lediglich ein Beispiel für ein Imidazoliumphenolat mit einem unsubstituierten Phenolatanion in der *Cambridge Crystallographic Database* hinterlegt. Im Zuge der vorliegenden Arbeit konnten drei weitere Verbindungen dieser Art mittels Röntgenstrukturanalyse charakterisiert werden (Abbildung 9).

Wie zu erwarten, wurde gefunden, dass das Wasserstoffbrückennetzwerk durch Kontakte zwischen dem Phenolatanion und den acidesten Protonen der Imidazoliumkationen, nämlich denjenigen in 2-, 4- und 5-Position dominiert wird.

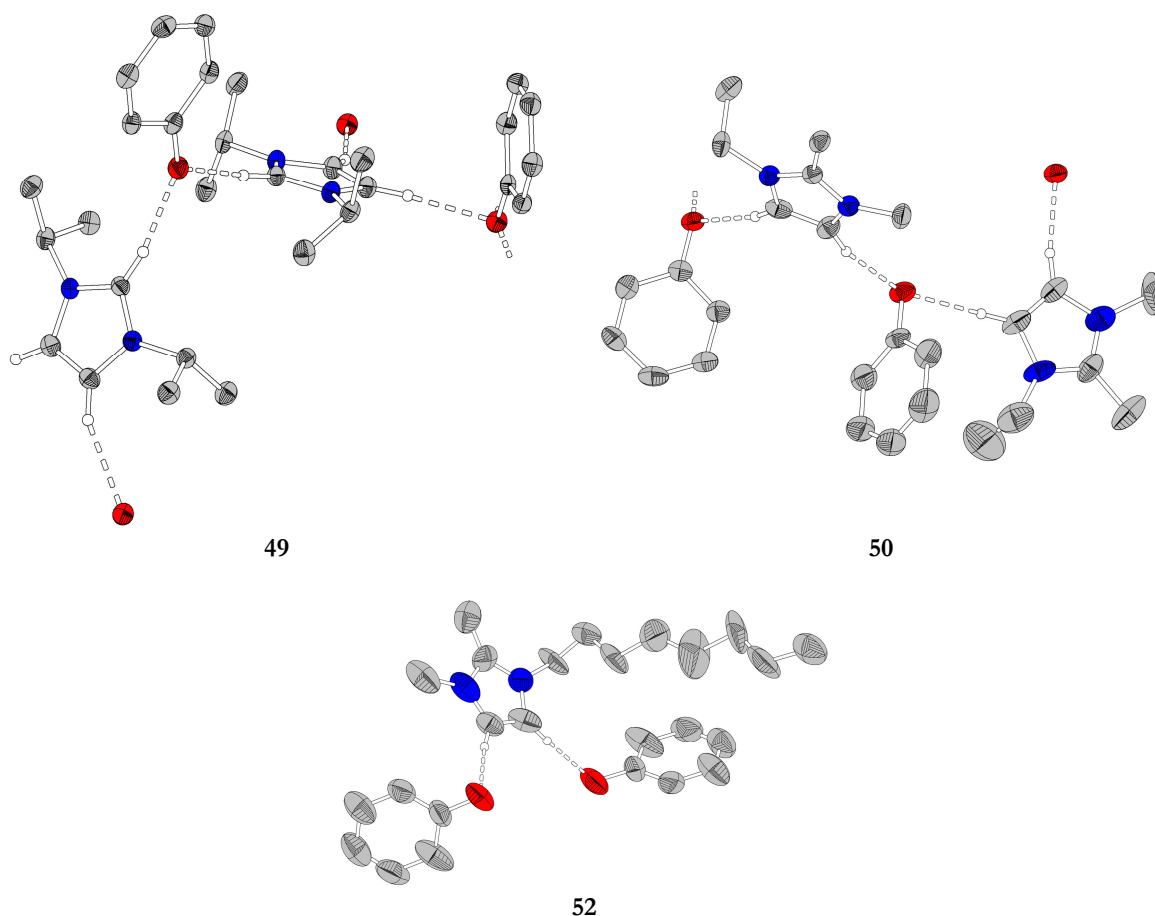
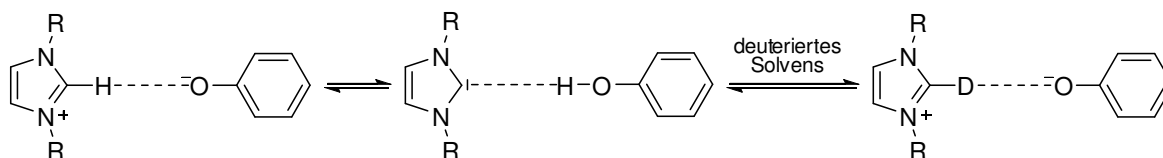


Abbildung 9 Molekülpackungen von $[\text{Pr}_2\text{IM}]\text{OPh}$ (**49**), $[\text{EMMIM}]\text{OPh}$ (**50**) (oben) und $[\text{OMMIM}]\text{OPh}$ (**52**) (unten). Ellipsoide sind für 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt.

Im Rahmen der ^1H -NMR-spektroskopischen Untersuchungen der vorgestellten Phenolate wurde festgestellt, dass bei Verwendung von schwerem Wasser, ausgeprägter jedoch mit deuteriertem Acetonitril, H/D-Austauschreaktionen mit den jeweils acidesten Protonen der 1,3-Dialkyl- beziehungsweise 1-Alkyl-2,3-dimethylimidazoliumkationen erfolgen (Schema 8); in Gegenwart von deuteriertem Dimethylsulfoxid werden jedoch keine derartigen Reaktionen beobachtet. Diese Beobachtungen lassen sich im Falle der erstgenannten Solventien auf die unterschiedliche Stabilisierung und die damit einhergehende unterschiedliche Basizität des Phenolatanions durch das Lösungsmittel zurückführen. In Anwesenheit von Dimethylsulfoxid erfolgt eine solvensinduzierte Stabilisierung des Imidazoliumkations, wodurch die Bildung des Carbens erschwert wird.



Schema 8 Für den H/D-Austausch relevante Gleichgewichte am Beispiel eines 1,3-Dialkylimidazoliumphenolates.

Im Zuge der Untersuchungen zur Reaktivität von $[\text{Pr}_2\text{IM}]\text{OPh}$ (**49**) gegenüber CO_2 wurde unter Ausschluss von Feuchtigkeit das Zwitterion ${}^i\text{Pr}_2\text{IMCO}_2$ (**54**) in einkristalliner Form erhalten (Abbildung 10).

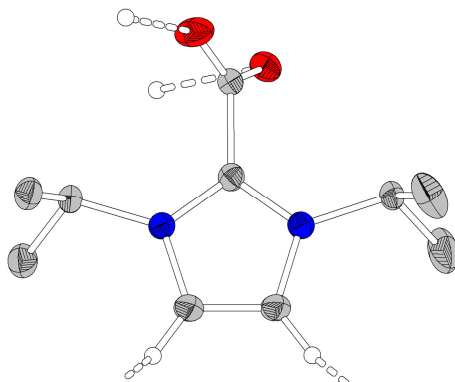
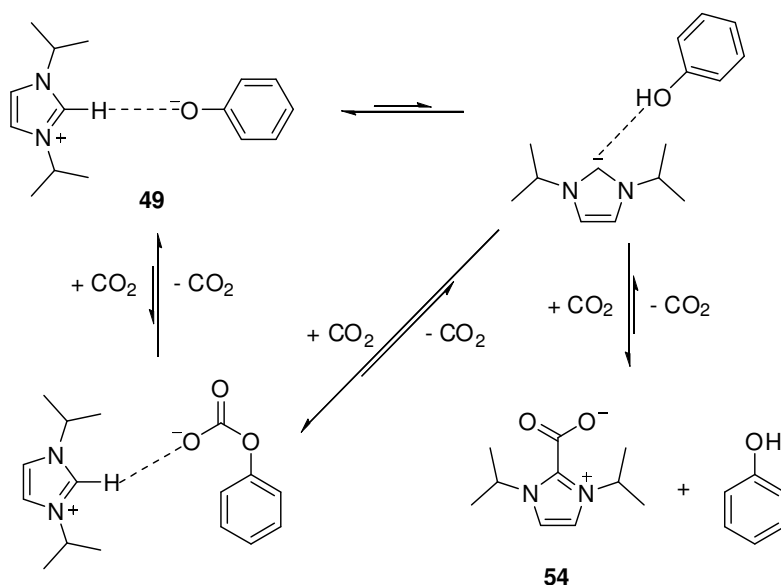


Abbildung 10 Molekülstruktur von ${}^i\text{Pr}_2\text{IMCO}_2$ (**54**). Ellipsoide sind für 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt.

Die Entstehung von ${}^i\text{Pr}_2\text{IMCO}_2$ (**54**) lässt sich unter Berücksichtigung folgender Gleichgewichte erklären (Schema 9).



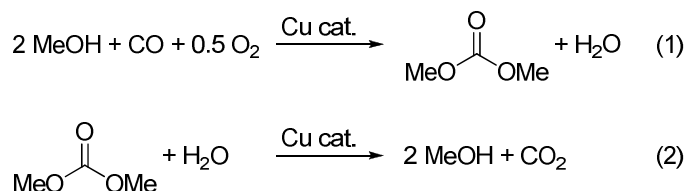
Schema 9 Postulierter Mechanismus für die Bildung des Zwitterions ${}^i\text{Pr}_2\text{IMCO}_2$ (**54**).

Um die Bildung eines Imidazoliumcarboxylates zu verhindern und so zu dem gewünschten Imidazoliumphenylcarbonat zu gelangen, wurde die Reaktion von $[\text{EMMIM}]\text{OPh}$ (**50**) mit CO_2 untersucht, da dieses Derivat ein in 2-Position methylysubstituiertes Imidazoliumkation besitzt. Es wurden jedoch Einkristalle erhalten, deren Zellkonstanten mit denjenigen des Ausgangsmaterials **50** übereinstimmten. Ionische Flüssigkeiten mit dem Phenylcarbonatanion konnten nicht isoliert beziehungsweise spektroskopisch oder strukturell nachgewiesen werden. Das Gleichgewicht dieser Reaktion scheint also auf der Seite des Eduktes zu liegen.

Summary

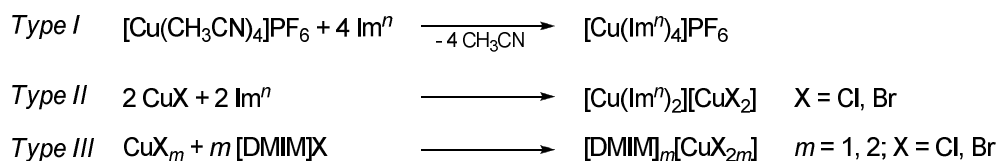
The aim of this doctoral thesis was the synthesis, characterisation and application of novel, task-specific ionic liquids (TSILs), especially of those containing monovalent copper or silver. The copper catalysed oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate and paraffin/olefin separations as well as the CO₂ absorption were defined as fields of application.

In a former work the author applied copper containing catalytic ionic liquids (CILs) in the oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate (Scheme 1). Within this dissertation that concept has been studied in depth. The results are described in **Chapter I**.



Scheme 1 Copper catalysed oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate (ENICHEM process);
Reaction conditions: $p = \text{ca. } 27 \text{ bar}$, $T = 120 \text{ }^\circ\text{C}$.

On the one hand the known set of well-defined CILs with copper in the cation (*type I*: $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_4]\text{PF}_6$) and with copper in the cation and in the anion (*type II*: $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2][\text{CuX}_2]$) was extended by several new compounds. On the other hand CILs revealing copper exclusively in the anion were introduced (*type III*: $[\text{DMIM}]_n[\text{CuX}_{2n}]$) (Scheme 2).



Scheme 2 Synthesis of ionic liquids of *type I*, *type II* and *type III*; $\text{Im}^n = 1\text{-alkylimidazole}$, $n = 6, 10 - 12$; $[\text{DMIM}]^+ = 1\text{-dodecyl-3-methylimidazolium}$.

With respect to the synthesis of a series of *type I* ionic liquids, $[\text{Cu}(\text{Im}^n)_4]\text{X}$, and of a set of *type II* ILs, $[\text{Cu}(\text{Im}^n)_2][\text{CuX}_2]$, some limitations were identified. In the case of *type I* ILs a weakly or non-coordinating anion seems to be essential as the neutral compound $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2\text{Cl}]$ (**3**) was crystallised from a melt of copper(I) chloride in 1-dodecylimidazole (1 : 4). Moreover, the ligand induced dissociation of the copper(I) salt, which is required for the synthesis of *type II* ionic liquids, is occurring with CuCl and CuBr (Figure 1), but failing in the case of CuI. When applying copper(I) iodide neutral compounds with the composition $[\text{Cu}(\text{Im}^n)]_m$ ($n = 10$ (**13**), 12 (**12**), $m = 6$; $n = 11$ (**14**), $m = 2$) are isolated. It is worth mentioning that both the 1-hexyl- and the 1-dodecylimidazole

derivative of *type I*, $[\text{Cu}(\text{Im}^n)_4]\text{PF}_6$ ($n = 6$ (**1**), 12 (**2**)), are room temperature ionic liquids (RTILs). In contrast, ionic liquids of *type II* form metallo-laminate solid state structures at ambient temperature in the case of $n = 10 - 12$ (Figure 1), whereas the 1-hexylimidazole derivatives are RTILs.

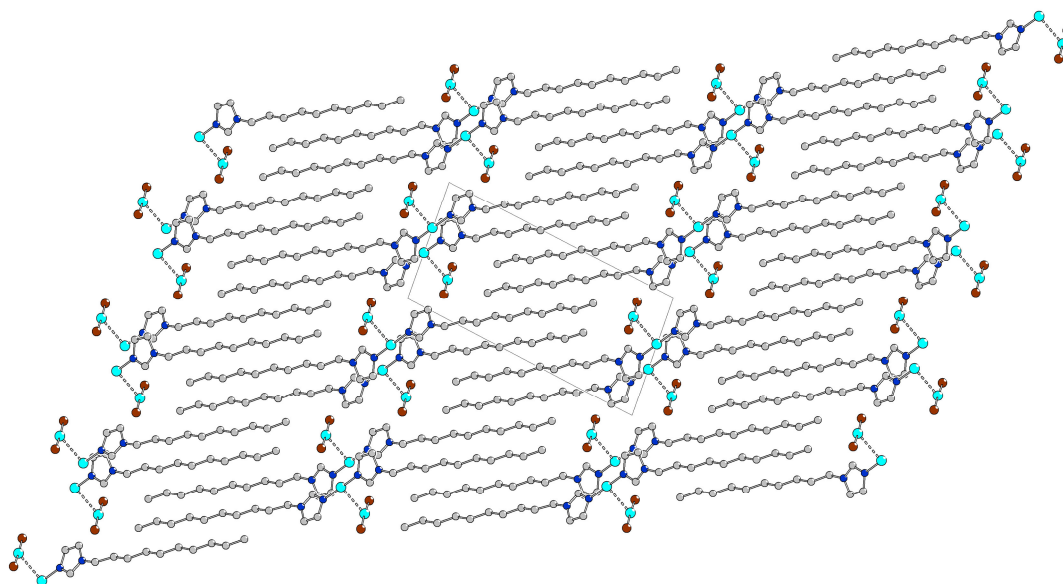


Figure 1 Lattice structure of $[\text{Cu}(\text{Im}^{10})_2][\text{CuBr}_2]$ (**7**) (*type II*).

Copper(I) based ILs of *type III* reveal interesting crystal structures concerning the cuprate(I) anions. For example, the RTIL $[\text{DMIM}][\text{CuBr}_2]$ (**17**) crystallised as its tetramer $[\text{DMIM}]_4[\text{Cu}_4\text{Br}_8]$ (Figure 2).

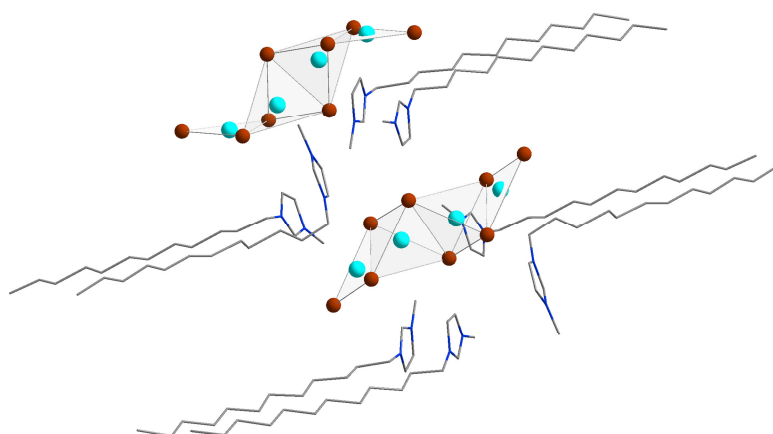
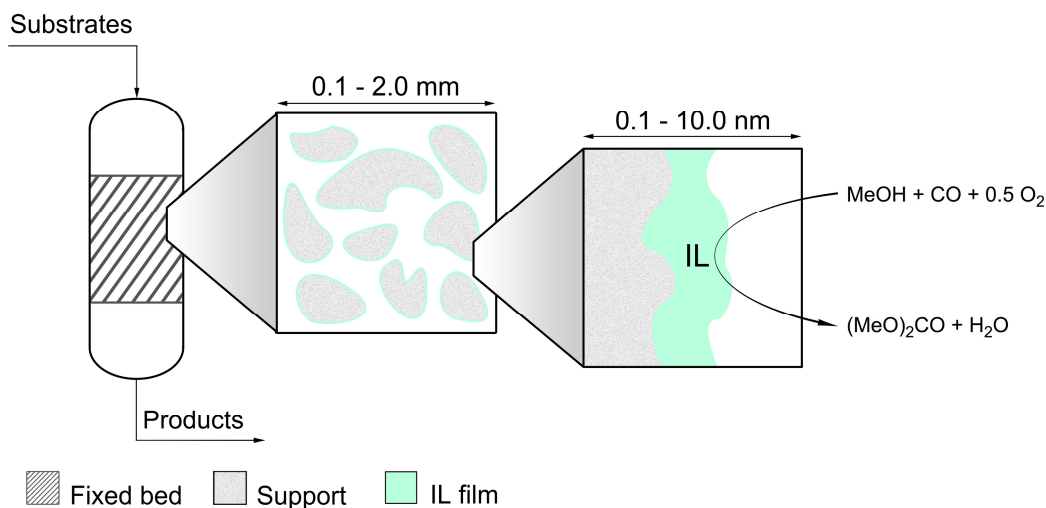


Figure 2 Molecular packing in the crystal structure of $[\text{DMIM}][\text{CuBr}_2]$ (**17**) (*type III*).

ILs of *type II*, $[\text{Cu}(\text{Im}^n)_2][\text{CuX}_2]$, proved to be particularly promising catalysts for the oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate. As a continuation of a former work of the author the more lipophilic representatives ($n = 12$, $\text{X} = \text{Cl}$ **10**, Br **11**) were investigated extensively in the discontinuous process. In the course of these studies the influence of the catalyst concentration and the long-term stability were examined for the CIL **11**. Within a continuous gas phase process based on the SILP concept (SILP = supported ionic liquid phase; Scheme 3) a comparison with the less lipophilic 1-hexylimidazole derivatives ($n = 6$, $\text{X} = \text{Cl}$ **4**, Br **5**) concerning the *catalyst stability* resulted

in the following trend: $\text{Br}^- > \text{Cl}^-$ and $\text{Im}^{12} = \text{Im}^6$. The *catalytic activity* turned out to be a function of temperature and pressure. The best results within the heterogenising, continuous SILP process were achieved with $[\text{Cu}(\text{Im}^{12})_2][\text{CuBr}_2]$ (**11**), which is in account with the discontinuous, homogeneously conducted experiments.



Scheme 3 Schematic representation of a SILP catalyst for the fixed bed reactor technology; either the catalyst is dissolved in the IL or the IL itself is the catalyst. The latter applies for the herein presented copper containing CILs.

In conjunction with the oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate applying CILs of *type II* ($[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2][\text{CuX}_2]$) a species analysis was carried out. For that purpose those compounds were treated with pure oxygen - under the exclusion of moisture - or exposed to air. Starting from the RTIL $[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2][\text{CuBr}_2]$ (**5**) single crystals of the tetranuclear copper(II) complex $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Br})_6(\text{Im}^6)_4]$ (**20**) were obtained in each case (Figure 3).

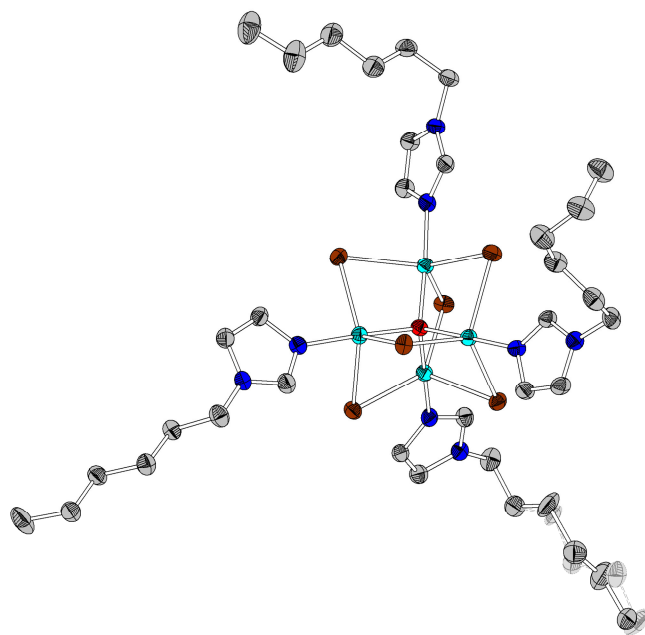
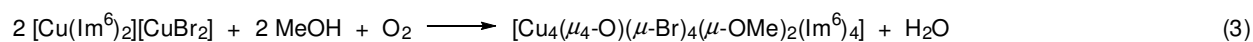
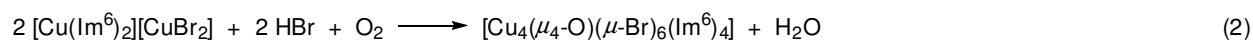
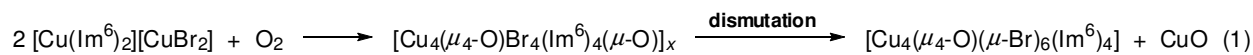


Figure 3 Molecular structure of $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Br})_6(\text{Im}^6)_4]$ (**20**); ellipsoids are shown for 50% probability.

In the case of the RTIL $[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2][\text{CuCl}_2]$ (**4**) the chloro complex analogous to **20** was yielded in single crystalline form under aerobic conditions. For the reaction of $[\text{Cu}(\text{Im}^n)_2][\text{CuX}_2]$ with oxygen three possible overall reaction equations are considered, which are given in Scheme 4 using the example of $[\text{Cu}(\text{Im}^6)_2][\text{CuBr}_2]$ (**5**).



Scheme 4 Postulated reaction equations for the reaction of $\text{Cu}(\text{Im}^6)_2][\text{CuBr}_2]$ (**5**) with oxygen.

Whereas exclusion of moisture has to be provided for the realisation of the reactions shown in equation (1), the presence of moisture is essential for the reaction postulated in equation (2) as only then the formation of the needed hydrogen bromide is possible. Equation (3) regards the conditions of the oxidative carbonylation of methanol to dimethyl carbonate; thus, the product of reaction equation (3) could be a catalytically active species. Admittedly, only the formation of $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Br})_6(\text{Im}^6)_4]$ (**20**) (equations (1) and (2)) has been proven unambiguously *via* crystal structure analysis (*cf.* Figure 3).

The existence of a mixed-valent copper(I)/(II) peroxo species of the composition $[(\text{Im}^6)_2\text{Cu}(\mu, \eta^2: \eta^2\text{-O}_2)\text{Cu}(\text{Im}^6)_2][\text{CuBr}_2]$, which was initially assumed due to the gravimetric determination of the oxygen uptake, is arguable owing to lack of evidence for the presence of a O-O valence vibration.

Tetranuclear copper(II) compounds with the redox active $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})]^{6+}$ core are described in the (patent) literature as redox catalysts, amongst others for the oxidative carbonylation of alcohols to dialkyl carbonates, as well as in the context of ionic liquids. Therefore, **Chapter II** of this doctoral thesis is dealing with the investigation of miscellaneous synthetic approaches towards tetranuclear complexes of the type $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6\text{L}_4]$ (Figure 4).

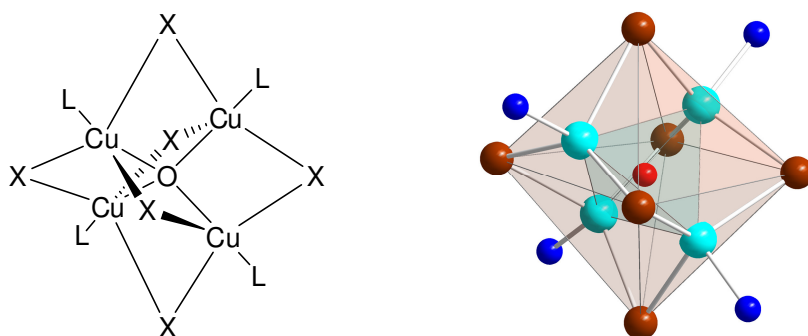


Figure 4 **On the left:** General representation of $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6\text{L}_4]$, (X = Cl, Br; L = monodentate neutral ligand or anionic ligand); **on the right:** detail of the molecular structure of $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-Br})_6(\text{Im}^6)_4]$ (**20**); turquoise: Cu, brown: Br, blue: N, red: O.

The novel starting materials $[\text{Cu}_4(\mu_4\text{-O})(\mu\text{-X})_6(n\text{-BuOH})_4]$ (X = Cl **21**, X = Br **22**) for the subsequent exchange of the terminal *n*-butanol ligands for (neutral) imidazole or (anionic)

halogenido ligands were obtained in good purity by commutation of CuO and CuX₂ in *n*-butanol. Starting from **21** neutral complexes with long-chain (hexyl, undecyl, dodecyl) substituted 1-alkylimidazole ligands were synthesised according to literature. Furthermore, ionic compounds of the composition [RMIM]₄[Cu₄(μ₄-O)(μ-Cl)₆Cl₄] ([RMIM]⁺ = 1-alkyl-3-methylimidazolium, alkyl = *n*-butyl **27**, dodecyl **28**) were prepared.

For **Chapter I** and **Chapter II** it can be stated that the (catalytic) reactions described therein always incorporate several copper(II) species in equilibrium side by side. Depending on the reactands compounds of the types [Cu₄(μ₄-O)(μ-X)₆L₄], [CuX₂L₂], (cation)₄[Cu₄(μ₄-O)(μ-X)₆Cl₄] and (cation)₂[CuCl₄] are probably involved.

In **Chapter III** of this thesis the results concerning the synthesis of bis(trifluoromethanesulfonyl)imides of the monovalent coinage metal cations Cu⁺ and Ag⁺ as well as the findings regarding the reactivity studies carried out with these species are summarised. The hitherto very small number of literature known, structurally characterised compounds of these metal salts was enlarged by a couple of representatives. In the case of the copper(I) bis(triflyl)imide (CuNTf₂) the solid state structures of [Cu(CO)₂(NTf₂)], [Cu(CH₃CN)₄]NTf₂, [Cu(CH₃CN)₂NTf₂] and [Cu(IPr)(NTf₂)] (IPr = 1,3-bis(diisopropylphenyl)imidazole-2-ylidene) are described in literature. Currently, five data sets of crystal structures revealing both silver(I) and bis(triflyl)imide are deposited in the *Cambridge Crystallographic Database*.

At first it was focused on the synthesis and characterisation of these two coinage metal(I) bis(triflyl)imides as starting materials for subsequent reactivity studies. Attempting to prepare pure CuNTf₂ according to literature, *i.e.* using mesityl copper(I) and bis(trifluoromethanesulfonyl)imide (HNTf₂), it was divergently found that mesitylene, the by-product of this reaction, remains in the coordination sphere of the copper atom. The ionic compound [Cu(η³-MesH)₂][Cu(NTf₂)₂] (**30**) (Figure 5) was obtained reproducibly in high purity. In order to synthesise pure CuNTf₂ it was tried to recrystallise **30** from diethyl ether. However, again a solvent adduct of CuNTf₂, namely [Cu(Et₂O)(NTf₂)] (**31**) (Figure 5), was obtained.

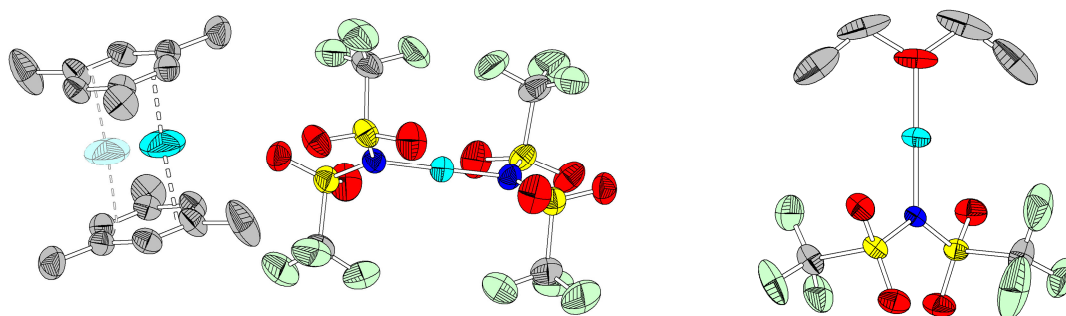
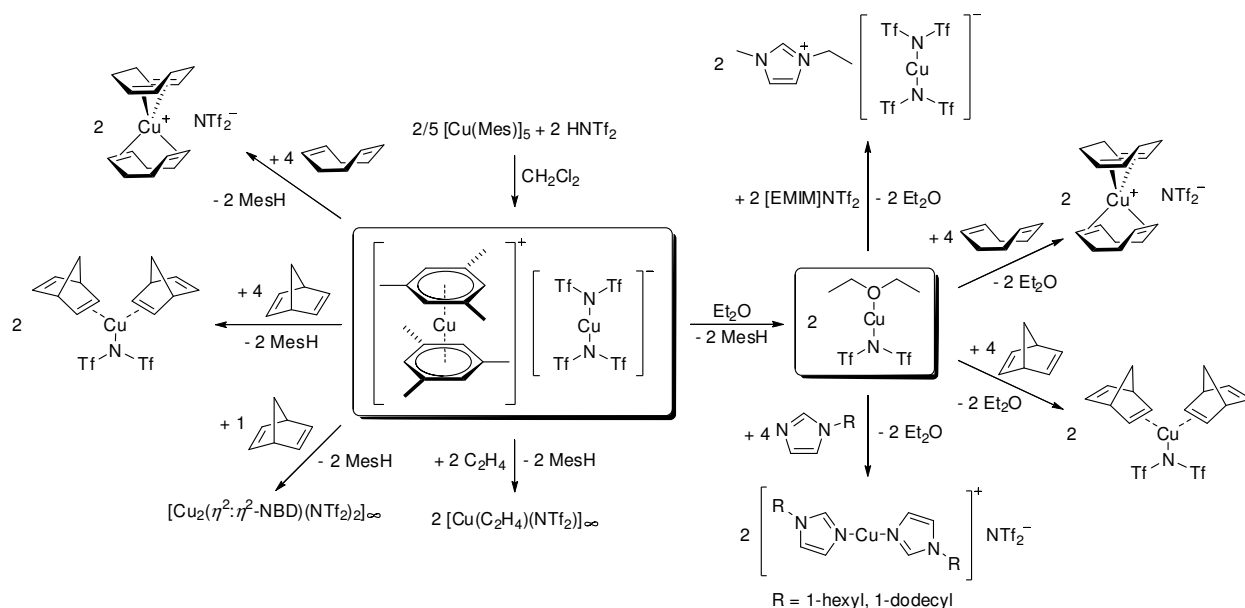


Figure 5 Crystal structures of the two novel solvent adducts of CuNTf₂: [Cu(η³-MesH)₂][Cu(NTf₂)₂] (**30**) and [Cu(Et₂O)(NTf₂)] (**31**). Ellipsoids are shown for 50% probability.

Although the preparation of pure CuNTf₂ was not successful, the etherate **31**, which could also be synthesised reproducibly in good purity, proved to be a very good starting material for the following conversions with [EMIM]NTf₂, 1-alkylimidazoles and various olefins (Scheme 5). This is presumably due to the fact that the diethyl ether being a comparatively hard donor ligand for the

soft copper(I) was replaced readily by a series of *N*-donors and olefinic ligands and removed easily in vacuum. However, starting from $[\text{Cu}(\eta^3\text{-MesH})_2][\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ (**30**) a multitude of well-defined compounds could also be isolated (Scheme 5).



Scheme 5 Preparation of $[\text{Cu}(\eta^3\text{-MesH})_2][\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ (**30**), conversion of **30** to $[\text{Cu}(\text{Et}_2\text{O})(\text{NTf}_2)]$ (**31**) and successful reactions of **30** and **31** with the RTIL $[\text{EMIM}]\text{NTf}_2$, 1-alkylimidazoles and diverse olefins.

In addition, a contribution was made to the clarification of the so far scarcely investigated interactions between the mentioned coinage metal(I) bis(trifluoromethanesulfonyl)imides and room temperature ionic liquids. In the case of the copper(I) bis(triflyl)imide it was not only succeeded in the high purity synthesis of $[\text{EMIM}][\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ (**35**), but also in its structural characterisation (Figure 6).

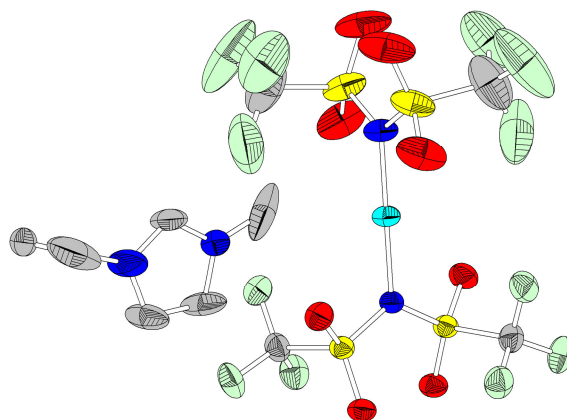


Figure 6 Molecular structure of $[\text{EMIM}][\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ (**35**). The second position of the cation is omitted for clarity. Ellipsoids are drawn for 50% probability.

For the silver(I) bis(triflyl)imide the synthesis, *e.g.* from Ag_2O and HNTf_2 , as well as its characterisation are well described in literature. Although there exist manifold applications for this metal salt, ranging from its use as transfer reagent to introduce the NTf_2^- ligand, over its application

in electrochemical studies to its employment in membrane based olefin/paraffin separation processes, the crystal structure of this compound has not been determined up to now. However, the latter was accomplished within this thesis (Figure 7).

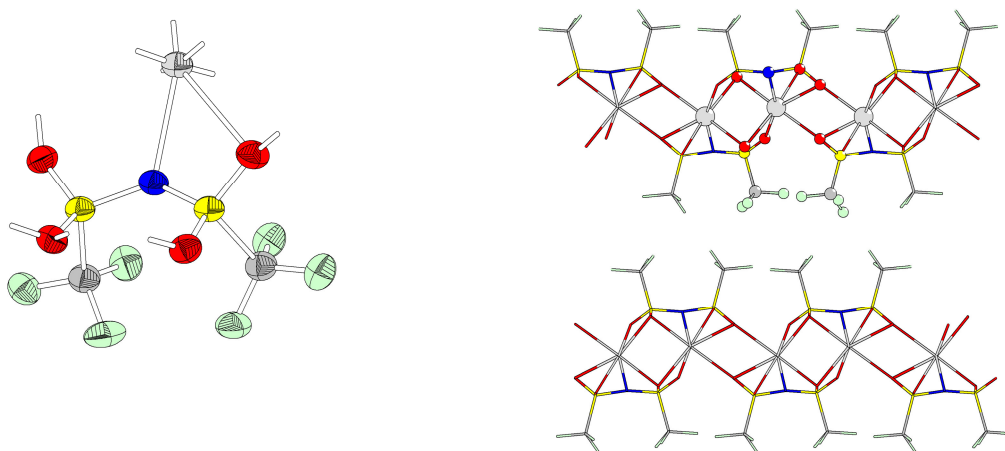
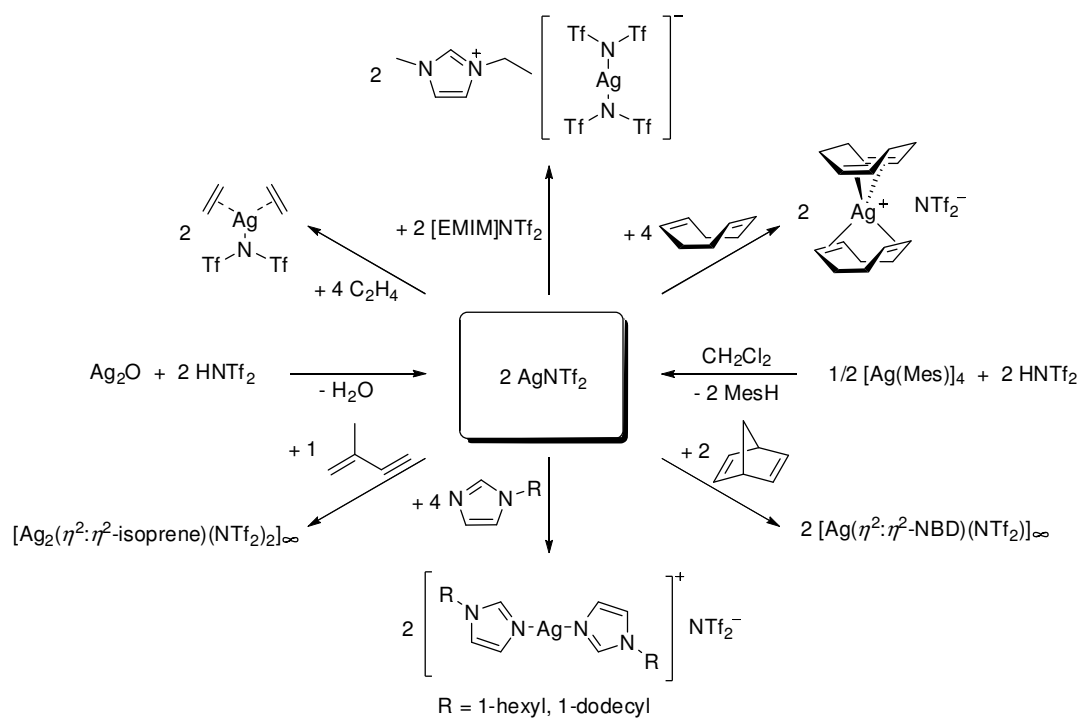


Figure 7 On the left: AgNTf_2 entity in the crystal structure of $[\text{AgNTf}_2]_\infty$ (**32**), ellipsoids are shown for 50% probability; on the right: detail of the layered structure of **32**.

The fact that AgNTf_2 (**32**) reveals a polymeric structure in the solid state accounts for its poor solubility in non-coordinating solvents like dichloromethane and for its good solubility in potentially coordinating solvents like diethyl ether.

Scheme 6 gives an overview of the successfully studied reactions of AgNTf_2 (**32**) with the RTIL $[\text{EMIM}]\text{NTf}_2$, 1-alkylimidazoles and several olefins.



Scheme 6 Synthesis of AgNTf_2 (**32**) from Ag_2O and $[\text{Ag}(\text{Mes})_4]$, respectively, and reactivity of **32** towards the RTIL $[\text{EMIM}]\text{NTf}_2$, 1-alkylimidazoles and diverse olefins.

Whereas in literature the ionic species $[\text{Ag}(\text{olefin})]\text{NTf}_2$ (olefin = 1-pentene, 1-hexene, isoprene) and $[\text{Ag}(\text{propylene})_x]\text{NTf}_2$ ($x \approx 1.7$, $p_{\text{propylene}} = 1$ bar) are formulated it was managed in this thesis to verify the neutral complexes $[\text{Ag}_2(\eta^2:\eta^2\text{-isoprene})(\text{NTf}_2)_2]_\infty$ (**46**) and $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{NTf}_2)]$ (**48**) (Figure 8) by means of crystal structure analysis. Hence, an ionic structure of the compounds postulated in literature has to be questioned.

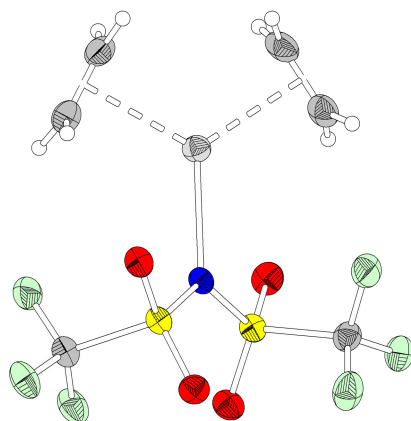


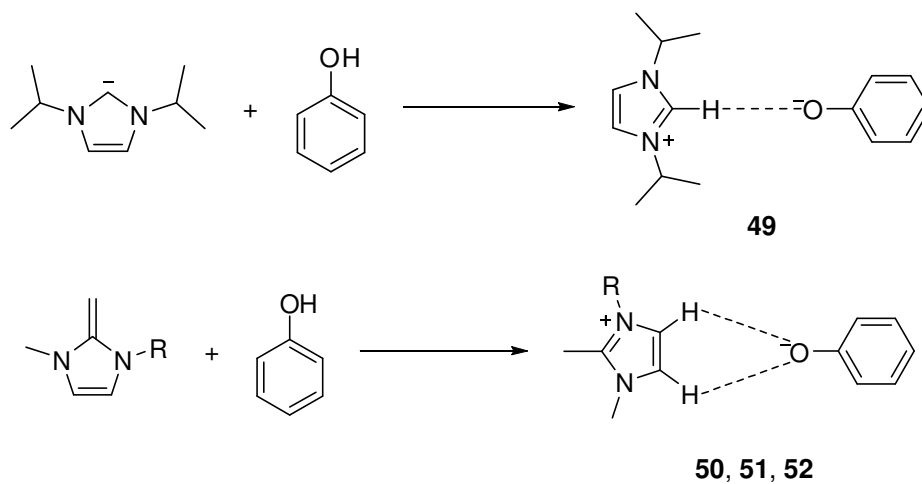
Figure 8 Molecular structure of $[\text{Ag}(\text{C}_2\text{H}_4)_2(\text{NTf}_2)]$ (**48**). Ellipsoids are drawn for 50% probability.

Starting from $[\text{Cu}(\eta^3\text{-MesH})_2][\text{Cu}(\text{NTf}_2)_2]$ (**30**) the ethylene complex $[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{NTf}_2)]_\infty$ (**47**) was obtained in the form of single crystals. Moreover, the two novel ionic compounds $[\text{EMIM}][\text{M}(\text{NTf}_2)_2]$ ($\text{M} = \text{Cu}$ **35**, Ag **36**) were tested as potential chemisorbers for ethylene. Within an NMR study concerning the stability of Cu(I) and Ag(I) ethylene complexes the silver(I) containing compounds **32** and **36** proved to be reversible ethylene absorbers, as expected.

As a conclusion it can be stated that in nearly all of the compounds presented in **Chapter III** the NTf_2^- anion does not serve as weakly coordinating anion, but as ligand. As expected for the soft coinage metals(I) ions, strong bonds *via* the nitrogen atom of the bis(triflyl)imide are observed in all cases. Additionally, in several examples the oxygen atoms of the NTf_2^- ligand take part in strong bonds and/or secondary interactions with the relevant coinage metal.

Chapter IV of this doctoral thesis is dealing with the synthesis and characterisation of phenolate based ionic liquids and the investigation of their potential for the CO_2 chemisorption, an environmentally and economically ongoing topic.

The author succeeded in preparing and characterising four novel, well-defined phenolate based ionic liquids in high purity. The synthesis was done from *N*-heterocyclic carbenes and *N,N'*-ketenediacetales, respectively, and phenol (Scheme 7). Thereby the use of *N,N'*-ketenediacetales as imidazolium precursors is an enlargement of the literature known synthetic protocol.



Scheme 7 Synthesis of $[\text{Pr}_2\text{IM}]\text{OPh}$ (**49**) and $[\text{RMMIM}]\text{OPh}$ (R = ethyl **50**, *n*-butyl **51**, *n*-octyl **52**).

At present only one example of an imidazolium phenolate with an unsubstituted phenolate anion is deposited in the *Cambridge Crystallographic Database*. Within this thesis another three compounds of this type were characterised with the help of crystal structure analysis (Figure 9).

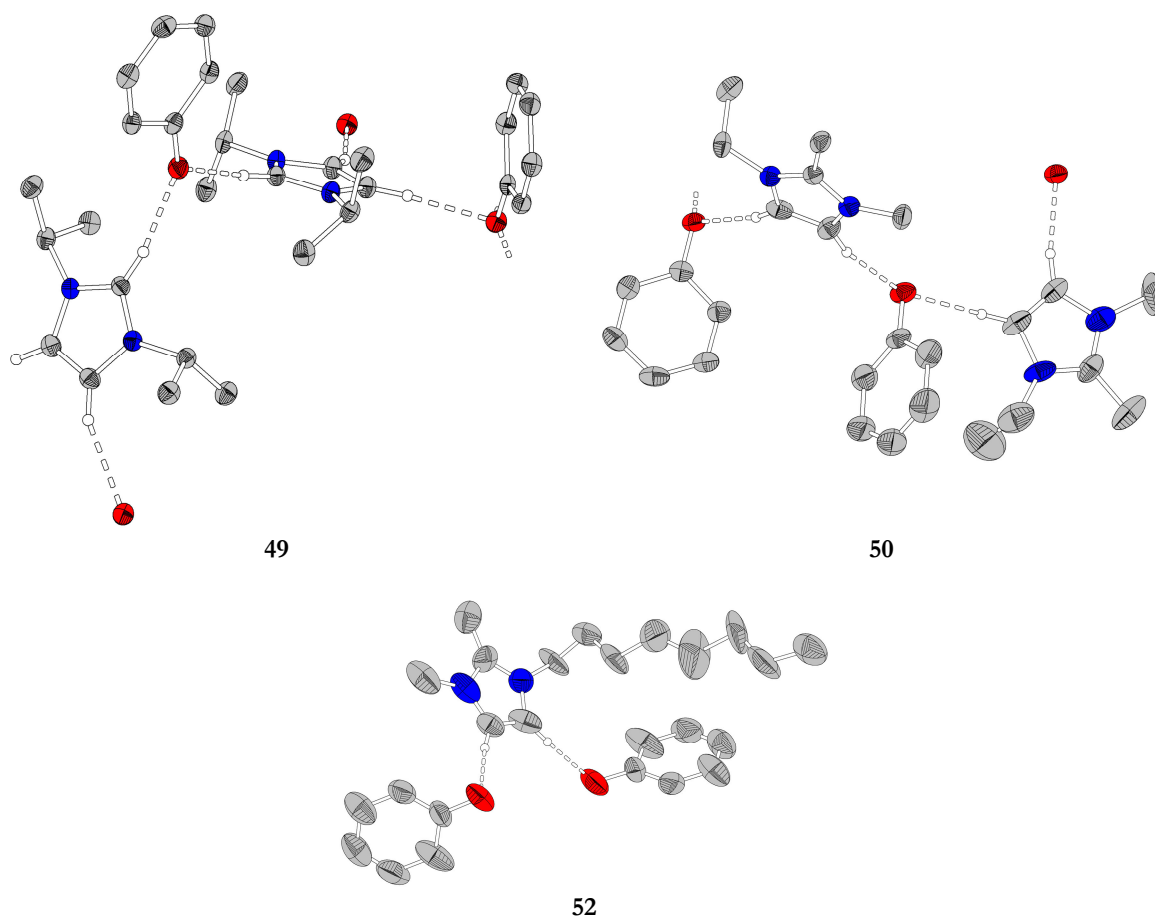
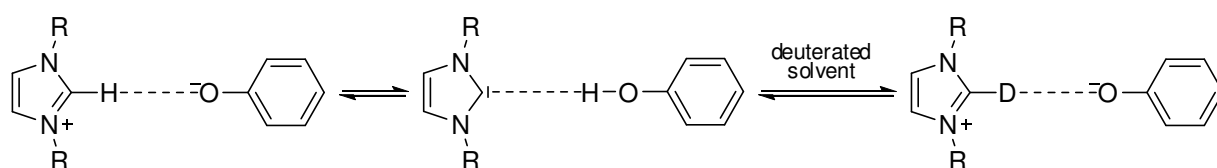


Figure 9 Molecular packings of $[\text{Pr}_2\text{IM}]\text{OPh}$ (**49**), $[\text{EMMIM}]\text{OPh}$ (**50**) (top) and $[\text{OMMIM}]\text{OPh}$ (**52**) (bottom). Ellipsoids are shown for 50% probability.

As expected it was found that the hydrogen bond network is dominated by contacts between the phenolate anion and the most acidic protons of the imidazolium cations, namely those in 2-, 4- and 5-position.

Within ^1H NMR spectroscopic studies of the herein presented phenolates it was ascertained that in the case of heavy water, and especially with deuterated acetonitrile H/D exchange reactions with the most acidic protons of the 1,3-dialkyl- and of the 1-alkyl-2,3-dimethylimidazolium cations are taking place (Scheme 8), however, in the presence of deuterated dimethyl sulfoxide no reactions are observed. In the case of the former solvents these observations can be ascribed to the different stabilisation by the solvent, attended by the differing basicity of the phenolate anion. In the presence of dimethyl sulfoxide a solvent induced stabilisation of the imidazolium cation occurs, whereby formation of the carbene is hampered.



Scheme 8 Equilibria relevant for H/D exchange reactions, using the example of a 1,3-dialkylimidazolium phenolate.

In the course of studies concerning the reactivity of $[\text{Pr}_2\text{IM}]\text{OPh}$ (**49**) towards CO_2 the zwitterion Pr_2IMCO_2 (**54**) was obtained in single crystalline form when excluding moisture (Figure 10).

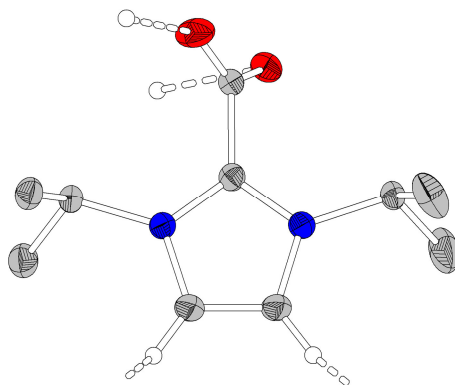
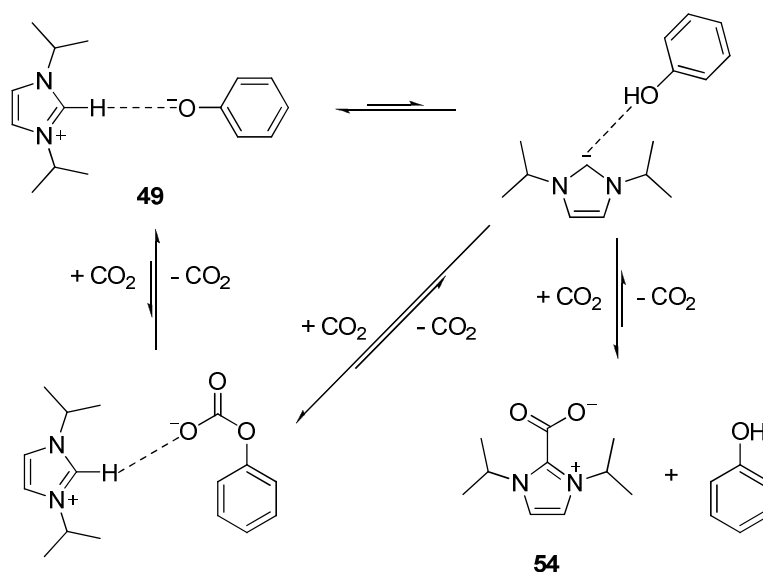


Figure 10 Molecular structure of Pr_2IMCO_2 (**54**). Ellipsoids are drawn for 50% probability.

The generation of ${}^t\text{Pr}_2\text{IMCO}_2$ (**54**) can be explained by the following equilibria (Scheme 9).



Scheme 9 Postulated mechanism for the formation of the zwitterion ${}^t\text{Pr}_2\text{IMCO}_2$ (**54**).

In order to avoid the generation of the imidazolium carboxylate and thus to obtain the desired imidazolium phenyl carbonate the reaction of $[\text{EMMIM}]\text{OPh}$ (**50**) with CO_2 was investigated as this derivative bears a methyl group in 2-position of the imidazolium cation. However, single crystals were yielded revealing cell dimensions matching those of the starting material **50**. Ionic liquids with the phenyl carbonate anion could not be isolated and spectroscopically/structurally verified, respectively. The equilibrium of this reaction seems to lie to the side of the starting material.

Kristallographischer Anhang

1 Probenvorbereitung und Datensammlung

Die Auswahl für eine Röntgenstrukturanalyse geeigneter Einkristalle unter Einsatz eines Lichtmikroskopes mit polarisiertem Licht, ihre Präparation in inertem Öl und die Datensammlung am Diffraktometer erfolgte am Fachbereich Chemie der Philipps-Universität Marburg durch die Mitarbeiter der zentralen Abteilung für Kristallstrukturanalyse (G. GEISELER, M. MARSCH und R. RIEDEL; Leiter: Dr. K. HARMS). Zur Messung der Einkristall-Röntgendiffraktogramme wurden Flächendetektorsysteme der Fa. STOE (IPDS I, IPDS II, IPDS 2T) mit Standardgraphit-monochromator (Mo-K α -Strahlung, $\lambda = 71.073$ pm) verwendet. Die jeweilige Messtemperatur ist den Datenblättern zu entnehmen. Die Zellbestimmung, Integration sowie Datenreduktion wurden mit den Programmen der Diffraktometer (STOE X-AREA und X-RED) durchgeführt.^[1]

2 Datenverarbeitung und Strukturmodell

2.1 Strukturlösung und -verfeinerung

Die Strukturlösung und -verfeinerung erfolgte für nahezu alle Einkristallstrukturen durch B. OELKERS^[2] aus der eigenen Arbeitsgruppe. In den übrigen, im Folgenden mit # gekennzeichneten Fällen führte die Autorin der vorliegenden Arbeit die Strukturlösung und -verfeinerung selber beziehungsweise gemeinsam mit T. LINDER oder B. OELKERS aus der eigenen Arbeitsgruppe durch. Dazu wurden folgende Programme verwendet: SIR92,^[3] SIR97,^[4] SIR2004,^[5] DIRDIF08,^[6] SUPERFLIP^[7] sowie SHELX-97.^[8] Dabei wurden die Benutzeroberflächen WINGX^[9] und SHELXLE^[10] verwendet. Zur Validierung kam PLATON^[11] zum Einsatz, die graphische Darstellung erfolgte mit dem Programm DIAMOND 3.2g.^[12]

Die Behandlung der Wasserstoffatome ist in den Datenblättern angegeben. Kohlenstoffgebundene Protonen wurden mit idealisierter Geometrie verfeinert, heteroatomgebundene Wasserstoffatome in der Regel in der Differenzfourierkarte lokalisiert und soweit möglich frei verfeinert.ⁱ

ⁱ Die Angaben zur Strukturlösung und -verfeinerung sowie zu den Datenblättern sind der Dissertation von B. OELKERS^[2] entnommen.

3 Aufbau der Datenblätter

3.1 Abbildung der Strukturen

In den Abbildungen sind - sofern nicht anders angegeben - alle symmetrisch unabhängigen Teilchen (evtl. durch nicht gezeigte Symmetrieoperationen vervollständigt) in der Molekülstruktur der Verbindung im ORTEP-Stil (ORTEP = *oak ridge thermal-ellipsoid plot*) wiedergegeben. Die Auslenkungsellipsoide sind stets für 50%ige Aufenthaltswahrscheinlichkeit gezeigt. In den Fällen, in welchen Wasserstoffatome dargestellt sind, sind sie als Kugeln mit willkürlichem Radius gezeigt.

3.2 Tabellarische Informationen

Für jede Kristallstruktur sind unterhalb von deren Abbildung die wichtigsten kristallographischen Kenngrößen der verfeinerten Strukturlösung aufgelistet. Die Datenblätter sind zeilenweise zu lesen; es sind nicht immer alle Einträge vorhanden.

Kristalldaten

Symbol	Einheit	Bedeutung
-	-	Summenformel der Verbindung
M	$\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	
-	-	Kristallsystem und Raumgruppe
a, b, c	Å	Längen der kristallographischen Achsen
α, β, γ	°	von den Achsen eingeschlossene Winkel
V	Å ³	Volumen der Elementarzelle
Z	-	Zahl der Formeleinheiten in der Elementarzelle
D_{calc}	$\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	an Hand von M , V und Z berechnete Dichte
μ	mm^{-1}	Absorptionskoeffizient
$F(000)$	-	(effektive) Anzahl von Elektronen in der Elementarzelle
-	-	Kristallfarbe und -form
-	mm^3	Kristallgröße

Datensammlung

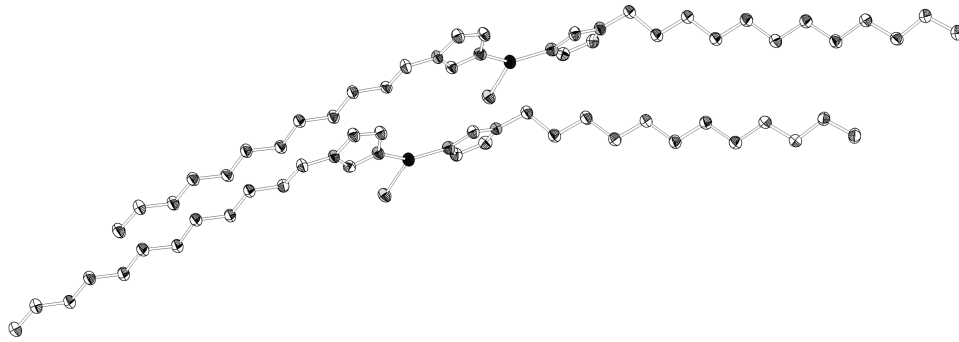
Symbol	Einheit	Bedeutung
T	K	Messtemperatur
λ	Å	Wellenlänge der verwendeten Strahlung
θ	°	minimaler und maximaler Beugungswinkel der gemessenen Reflexe
h, k, l	-	minimale und maximale Indizes gemessener Reflexe
-	-	Gesamtzahl gemessener Reflexe
-	-	Anzahl symmetrieunabhängiger Reflexe
-	-	Anzahl Reflexe mit Intensität > zweifache Standardabweichung, $I > 2\sigma(I)$
R_{int}	-	Zuverlässigkeitsfaktor bezüglich der Mittelung symmetrieabhängiger Reflexe
$C(\theta_{\text{max}})$	-	Vollständigkeit gemessener Reflexe bis θ_{max} (im Regelfall 25°)
-	-	Art der angewendeten Absorptionskorrektur
T_{min}	-	minimaler Wert der Transmission gemäß Absorptionskorrektur
T_{max}	-	maximaler Wert der Transmission gemäß Absorptionskorrektur

Verfeinerung

Symbol	Einheit	Bedeutung
-	-	Anzahl der in der Verfeinerung verwendeten Reflexe
-	-	Anzahl der eingesetzten <i>Restraints</i>
-	-	Anzahl der verfeinerten Parameter
-	-	Art der Verfeinerung (im Normalfall: vollständige Matrix gegen F^2)
-	-	Behandlung der Wasserstoffatome
$R_1 (I > 2\sigma(I))$	-	„konventioneller“ Zuverlässigkeitsfaktor für F bezüglich Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$wR_2 (I > 2\sigma(I))$	-	gewichteter Zuverlässigkeitsfaktor für F^2 bezüglich Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_1 (I)$	-	„konventioneller“ Zuverlässigkeitsfaktor für F bezüglich aller Reflexe
$wR_2 (I)$	-	gewichteter Zuverlässigkeitsfaktor für F^2 bezüglich aller Reflexe
$Goof(F^2)$	-	Gütefaktor (engl. <i>goodness of fit</i>) für F^2
$\Delta\rho_{\max}$	$e \cdot \text{\AA}^{-3}$	größtes Maximum in der Differenzfourierkarte („größter Berg“)
$\Delta\rho_{\min}$	$e \cdot \text{\AA}^{-3}$	größtes Minimum in der Differenzfourierkarte („größter Loch“)
E	-	Extinktionskoeffizient
x	-	Flack-Parameter

Daran anschließend sind die Atomkoordinaten sowie die äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter für alle Atome bis auf die Wasserstoffatome aufgelistet.ⁱⁱ

ⁱⁱ Weitere Details zu den Strukturösungen und -verfeinerungen, welche durch B. OELKERS erfolgten, sind in dessen Dissertation (Kristallographischer Teil)^[2] zu finden.

[Cu(Im)¹²Cl] (FPX18)**Kristalldaten**C₃₀ H₅₆ Cl Cu N₄ $a = 7.9639(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 82.975(4)^\circ$ $V = 3156.5(3) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.203 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

farbloses Prisma

 $M = 571.78 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $b = 11.4296(6) \text{ \AA}$ $\beta = 85.804(4)^\circ$ $Z = 4$ $\mu = 0.800 \text{ mm}^{-1}$ $0.3 \times 0.21 \times 0.15 \text{ mm}^3$ triklin, $P \bar{1}$ $c = 35.0371(17) \text{ \AA}$ $\gamma = 88.704(4)^\circ$ $F(000) = 1240$ **Datensammlung** $T = 100(2) \text{ K}$ $b = -10 \rightarrow 10$

40850 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0550$

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $k = -14 \rightarrow 14$

13293 unabhängige Reflexe

 $C(25.00^\circ) = 100.0\%$ $T_{\text{min}} = 0.6782$ $\theta = 1.17 \rightarrow 26.74^\circ$ $l = -44 \rightarrow 44$ 7180 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $T_{\text{max}} = 1.1199$ **Verfeinerung**

13293 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix) $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0313$ $R_1 (I) = 0.0709$ $GooF(F^2) = 0.746$

0 Restraints

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

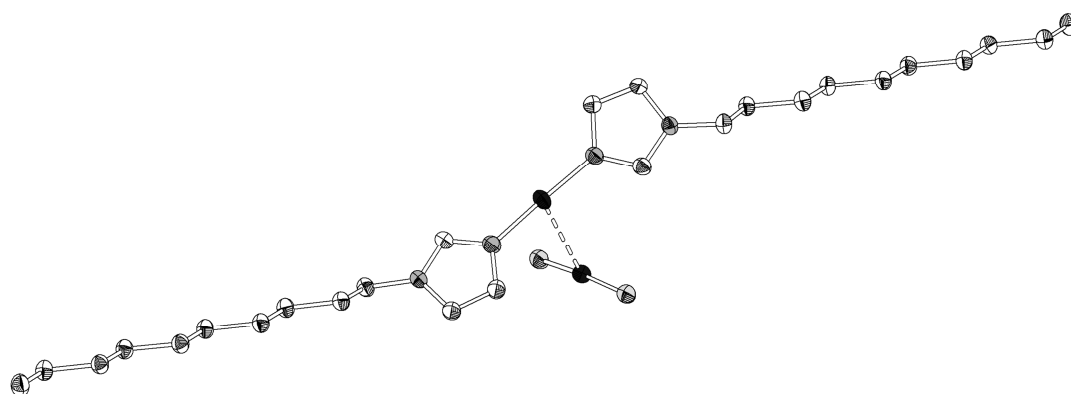
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0708$ $wR_2 (I) = 0.0771$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.382 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

653 Parameter

 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.458 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ **Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)**

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(101)	10051(3)	2693(2)	2079(1)	28(1)	C(126)	4202(3)	-8008(2)	5366(1)	32(1)
C(102)	12317(3)	1630(2)	1972(1)	31(1)	C(127)	4223(3)	-9327(2)	5494(1)	31(1)
C(103)	11106(3)	927(2)	2163(1)	30(1)	C(128)	4151(3)	-9678(2)	5929(1)	31(1)
C(104)	12577(3)	3784(2)	1727(1)	31(1)	C(129)	4234(3)	-11010(2)	6035(1)	31(1)
C(105)	11516(3)	4891(2)	1657(1)	29(1)	C(130)	4218(3)	-11411(2)	6465(1)	38(1)
C(106)	12543(3)	5869(2)	1415(1)	29(1)	C(201)	4980(3)	-2264(2)	2060(1)	27(1)
C(107)	11657(3)	7067(2)	1382(1)	29(1)	C(202)	7238(3)	-3361(2)	1978(1)	31(1)
C(108)	12665(3)	8030(2)	1129(1)	31(1)	C(203)	5985(3)	-4038(2)	2163(1)	29(1)
C(109)	11839(3)	9249(2)	1117(1)	31(1)	C(204)	7558(3)	-1213(2)	1721(1)	30(1)
C(110)	12823(3)	10209(2)	856(1)	31(1)	C(205)	6527(3)	-88(2)	1651(1)	28(1)
C(111)	11972(3)	11420(2)	830(1)	33(1)	C(206)	7575(3)	885(2)	1416(1)	29(1)
C(112)	12984(3)	12380(2)	578(1)	32(1)	C(207)	6695(3)	2082(2)	1381(1)	30(1)
C(113)	12112(3)	13579(2)	533(1)	32(1)	C(208)	7706(3)	3048(2)	1132(1)	31(1)
C(114)	13157(3)	14527(2)	288(1)	35(1)	C(209)	6867(3)	4264(2)	1118(1)	32(1)
C(115)	12285(3)	15728(2)	231(1)	39(1)	C(210)	7842(3)	5227(2)	857(1)	31(1)
C(116)	6600(3)	-1318(2)	2852(1)	28(1)	C(211)	6984(3)	6433(2)	831(1)	32(1)
C(117)	3840(3)	-1204(2)	2933(1)	30(1)	C(212)	7986(3)	7394(2)	578(1)	31(1)
C(118)	4448(3)	-145(2)	2766(1)	28(1)	C(213)	7108(3)	8593(2)	534(1)	33(1)
C(119)	5165(3)	-3178(2)	3155(1)	31(1)	C(214)	8157(3)	9543(2)	287(1)	34(1)
C(120)	4903(3)	-3326(2)	3593(1)	31(1)	C(215)	7279(3)	10741(2)	231(1)	39(1)
C(121)	4784(3)	-4631(2)	3753(1)	32(1)	C(216)	1839(3)	-6243(2)	2853(1)	30(1)
C(122)	4600(3)	-4847(2)	4191(1)	31(1)	C(217)	-896(3)	-6369(2)	2963(1)	30(1)
C(123)	4505(3)	-6154(2)	4344(1)	32(1)	C(218)	-498(3)	-5267(2)	2793(1)	30(1)
C(124)	4360(3)	-6405(2)	4782(1)	32(1)	C(219)	814(3)	-8205(2)	3170(1)	32(1)
C(125)	4312(3)	-7715(2)	4927(1)	32(1)	C(220)	723(3)	-8356(2)	3609(1)	31(1)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(221)	866(3)	-9652(2)	3771(1)	32(1)	N(102)	11644(2)	2749(2)	1918(1)	27(1)
C(222)	790(3)	-9869(2)	4210(1)	31(1)	N(103)	6192(2)	-223(2)	2719(1)	29(1)
C(223)	844(3)	-11175(2)	4363(1)	31(1)	N(104)	5208(2)	-1939(2)	2987(1)	26(1)
C(224)	742(3)	-11435(2)	4802(1)	31(1)	N(201)	4558(2)	-3349(2)	2214(1)	28(1)
C(225)	736(3)	-12747(2)	4944(1)	31(1)	N(202)	6589(2)	-2236(2)	1911(1)	26(1)
C(226)	598(3)	-13051(2)	5381(1)	31(1)	N(203)	1232(2)	-5190(2)	2726(1)	29(1)
C(227)	532(3)	-14376(2)	5505(1)	32(1)	N(204)	596(2)	-6977(2)	3002(1)	28(1)
C(228)	352(3)	-14749(2)	5939(1)	31(1)	Cl(1)	5720(1)	2753(1)	2455(1)	32(1)
C(229)	252(3)	-16082(2)	6035(1)	32(1)	Cl(2)	528(1)	-2232(1)	2458(1)	32(1)
C(230)	62(3)	-16520(2)	6464(1)	37(1)	Cu(1)	7561(1)	1068(1)	2482(1)	29(1)
N(101)	9673(2)	1598(2)	2232(1)	28(1)	Cu(2)	2414(1)	-3827(1)	2468(1)	29(1)

[Cu(Im¹⁰)₂][CuCl₂] (MSA11)**Kristalldaten**C₂₆ H₄₈ Cl₂ Cu₂ N₄ $a = 8.9258(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 81.389(3)^\circ$ $V = 1474.13(9) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.385 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

farblose Nadel

 $M = 614.66 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $b = 9.1317(3) \text{ \AA}$ $\beta = 84.599(3)^\circ$ $Z = 2$ $\mu = 1.645 \text{ mm}^{-1}$ $0.23 \times 0.18 \times 0.12 \text{ mm}^3$ triklin, $P \bar{1}$ $c = 18.7261(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 78.218(3)^\circ$ $F(000) = 648$ **Datensammlung** $T = 100(2) \text{ K}$ $h = -11 \rightarrow 9$

16484 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0290$

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $k = -11 \rightarrow 11$

6264 unabhängige Reflexe

 $C(25.00^\circ) = 99.9\%$ $T_{\text{min}} = 0.7196$ $\theta = 2.20 \rightarrow 26.72^\circ$ $l = -23 \rightarrow 23$ 4837 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $T_{\text{max}} = 0.7634$ **Verfeinerung**

6264 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix) $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0298$ $R_1 (I) = 0.0425$ $Goof(F^2) = 0.871$

0 Restraints

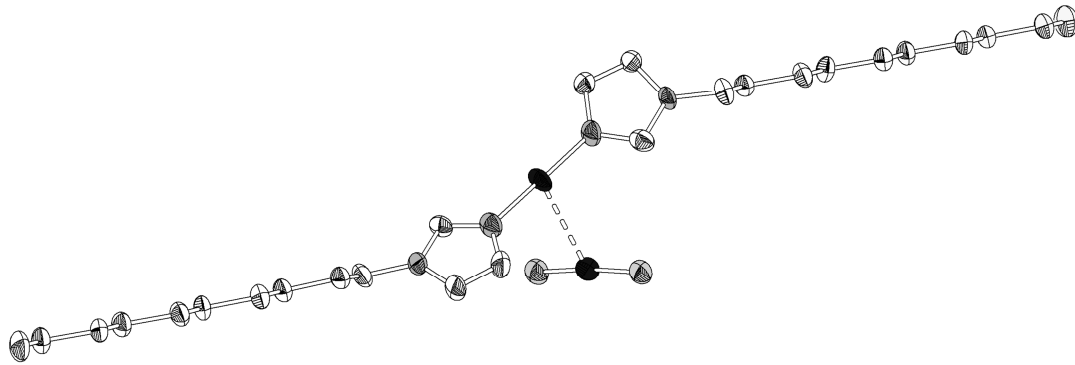
H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0695$ $wR_2 (I) = 0.0721$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.415 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

309 Parameter

 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.689 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ **Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)**

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Cu(2)	1691(1)	2926(1)	8786(1)	27(1)	C(107)	6182(2)	9665(2)	6438(1)	25(1)
Cu(1)	2324(1)	3977(1)	10015(1)	27(1)	C(111)	7520(2)	12710(2)	4044(1)	26(1)
Cl(1)	3992(1)	1753(1)	8707(1)	30(1)	C(113)	8162(3)	14239(3)	2842(1)	35(1)
Cl(2)	-647(1)	4003(1)	8797(1)	30(1)	C(207)	-1227(2)	-2097(2)	13580(1)	26(1)
N(101)	3332(2)	5501(2)	9540(1)	25(1)	C(109)	6862(2)	11184(2)	5240(1)	25(1)
C(101)	4368(2)	5378(2)	8987(1)	25(1)	C(106)	6758(2)	8469(2)	7062(1)	26(1)
N(102)	4939(2)	6642(2)	8810(1)	23(1)	C(105)	5489(2)	8148(2)	7632(1)	24(1)
N(201)	1523(2)	2336(2)	10516(1)	27(1)	C(206)	-1812(2)	-906(2)	12959(1)	26(1)
C(201)	320(2)	2377(2)	10988(1)	25(1)	C(104)	6101(2)	6911(2)	8223(1)	26(1)
N(202)	99(2)	983(2)	11253(1)	25(1)	C(103)	3254(3)	6929(2)	9727(1)	26(1)
C(208)	-2479(2)	-2449(2)	14152(1)	25(1)	C(212)	-3796(3)	-5521(2)	16550(1)	27(1)
C(210)	-3141(2)	-3978(2)	15352(1)	26(1)	C(205)	-529(2)	-552(2)	12405(1)	25(1)
C(108)	7443(2)	9996(2)	5866(1)	25(1)	C(102)	4241(3)	7632(2)	9278(1)	25(1)
C(211)	-2547(2)	-5162(2)	15976(1)	26(1)	C(112)	8765(3)	13059(2)	3467(1)	28(1)
C(213)	-3185(3)	-6701(2)	17170(1)	33(1)	C(204)	-1134(2)	605(2)	11777(1)	26(1)
C(209)	-1891(2)	-3634(2)	14776(1)	26(1)	C(203)	2095(3)	820(2)	10481(1)	36(1)
C(110)	8113(2)	11524(2)	4665(1)	25(1)	C(202)	1228(3)	-9(2)	10933(1)	38(1)

[Cu(Im¹⁰)₂][CuBr₂] (FPX9)[#]

Kristalldaten

 C₂₆ H₄₈ Br₂ Cu₂ N₄
 $a = 8.9865(12) \text{ \AA}$
 $\alpha = 81.276(16)^\circ$
 $V = 1542.7(4) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.515 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

blassgelbes Plättchen

 $M = 703.58 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $b = 9.4118(11) \text{ \AA}$
 $\beta = 84.961(16)^\circ$
 $Z = 2$
 $\mu = 3.989 \text{ mm}^{-1}$
 $0.36 \times 0.15 \times 0.04 \text{ mm}^3$

 triklin, $P \bar{1}$
 $c = 18.844(3) \text{ \AA}$
 $\gamma = 78.815(14)^\circ$
 $F(000) = 720$
Datensammlung
 $T = 293(2) \text{ K}$
 $h = -11 \rightarrow 11$

15306 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0903$

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $k = -11 \rightarrow 11$

5657 unabhängige Reflexe

 $C(25.00^\circ) = 94.3\%$
 $T_{\text{min}} = 0.5046$
 $\theta = 2.19 \rightarrow 26.06^\circ$
 $l = -23 \rightarrow 23$

 2827 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 0.5738$
Verfeinerung

5657 Reflexe

 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0516$
 $R_1 (I) = 0.1062$
 $\text{Goof}(F^2) = 0.613$

0 Restraints

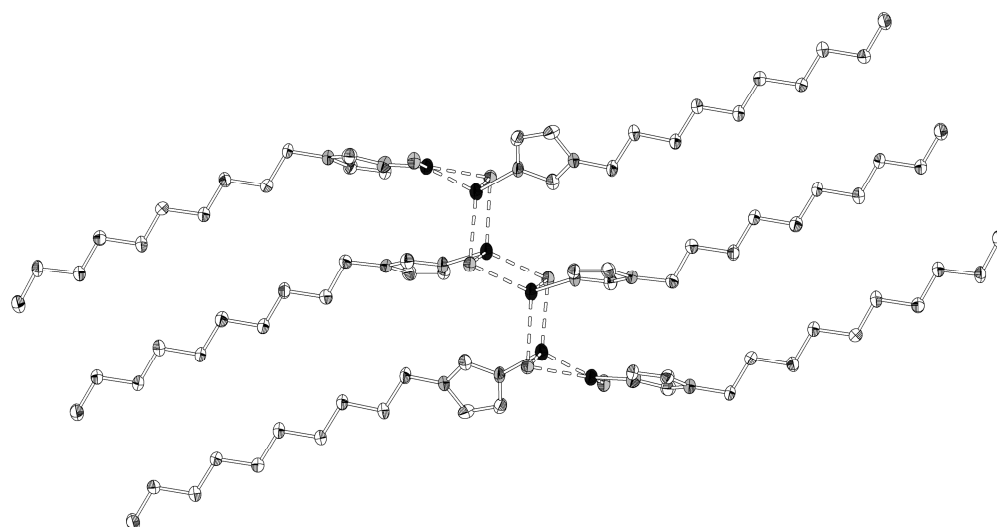
H-Atome gemischt verfeinert

 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1229$
 $wR_2 (I) = 0.1485$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.007 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

307 Parameter

 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.957 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$
Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C101	0.4358(8)	0.5367(8)	-0.1024(4)	0.0394(16)	C205	-0.0441(7)	-0.0463(7)	0.2387(3)	0.0340(15)
C102	0.4212(7)	0.7554(7)	-0.0723(3)	0.0357(15)	C206	-0.1725(7)	-0.0839(8)	0.2923(3)	0.0364(16)
C103	0.3243(7)	0.6843(7)	-0.0283(4)	0.0381(16)	C207	-0.1170(7)	-0.2011(8)	0.3539(3)	0.0355(15)
C104	0.6061(7)	0.6918(8)	-0.1777(3)	0.0377(16)	C208	-0.2419(7)	-0.2384(7)	0.4093(3)	0.0332(15)
C105	0.5455(7)	0.8079(7)	-0.2367(3)	0.0314(14)	C209	-0.1870(7)	-0.3544(8)	0.4705(3)	0.0361(15)
C106	0.6719(7)	0.8433(8)	-0.2930(3)	0.0367(16)	C210	-0.3107(7)	-0.3911(8)	0.5276(3)	0.0369(16)
C107	0.6177(7)	0.9584(8)	-0.3543(3)	0.0350(15)	C211	-0.2551(7)	-0.5069(7)	0.5886(3)	0.0342(15)
C108	0.7418(7)	0.9924(8)	-0.4103(3)	0.0373(16)	C212	-0.3799(7)	-0.5416(8)	0.6452(3)	0.0406(17)
C109	0.6862(7)	1.1096(8)	-0.4720(3)	0.0350(15)	C213	-0.3201(9)	-0.6583(9)	0.7062(4)	0.054(2)
C110	0.8102(7)	1.1454(8)	-0.5285(3)	0.0348(15)	N101	0.3337(6)	0.5462(6)	-0.0473(3)	0.0393(14)
C111	0.7539(7)	1.2616(8)	-0.5901(3)	0.0371(16)	N102	0.4904(6)	0.6618(6)	-0.1196(3)	0.0314(12)
C112	0.8770(8)	1.2986(8)	-0.6464(3)	0.0427(17)	N201	0.1557(6)	0.2351(6)	0.0500(3)	0.0383(14)
C113	0.8187(10)	1.4124(10)	-0.7079(4)	0.060(2)	N202	0.0176(6)	0.1001(6)	0.1235(3)	0.0342(13)
C201	0.0383(7)	0.2361(7)	0.0963(3)	0.0350(15)	Cu03	0.23527(10)	0.39482(10)	-0.00076(4)	0.0438(3)
C202	0.1294(9)	0.0067(8)	0.0920(4)	0.055(2)	Cu04	0.18465(10)	0.28718(10)	-0.12513(5)	0.0437(2)
C203	0.2145(9)	0.0892(9)	0.0471(4)	0.053(2)	Br01	0.42523(8)	0.16617(8)	-0.13094(4)	0.0459(2)
C204	-0.1042(7)	0.0629(8)	0.1757(4)	0.0387(16)	Br02	-0.05868(8)	0.39812(8)	-0.12553(4)	0.0464(2)

[Cu(Im¹⁰)I]₆ (FPX7)[#]**Kristalldaten**

$C_{39}H_{72}Cu_3I_3N_6$
 $a = 9.724(5) \text{ \AA}$
 $\alpha = 109.638(5)^\circ$
 $V = 2275.6(16) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.746 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
 uneinheitlich, farblos

$M = 1196.35 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $b = 13.489(5) \text{ \AA}$
 $\beta = 90.446(5)^\circ$
 $Z = 2$
 $\mu = 3.458 \text{ mm}^{-1}$
 $0.21 \times 0.12 \times 0.03 \text{ mm}^3$

triklin, $P \bar{1}$
 $c = 18.563(5) \text{ \AA}$
 $\gamma = 96.535(5)^\circ$
 $F(000) = 1188$

Datensammlung

$T = 293(2) \text{ K}$
 $b = -11 \rightarrow 11$
 27897 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0883$
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $k = -16 \rightarrow 14$
 8814 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 99.9\%$
 $T_{\text{min}} = 0.5885$

$\theta = 1.62 \rightarrow 25.91^\circ$
 $l = -22 \rightarrow 22$
 6770 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 1.2354$

Verfeinerung

8814 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0459$
 $R_1 (I) = 0.0587$
 $GoodF(F^2) = 0.957$

0 Restraints
 H-Atome gemischt verfeinert
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1075$
 $wR_2 (I) = 0.1124$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.167 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

460 Parameter

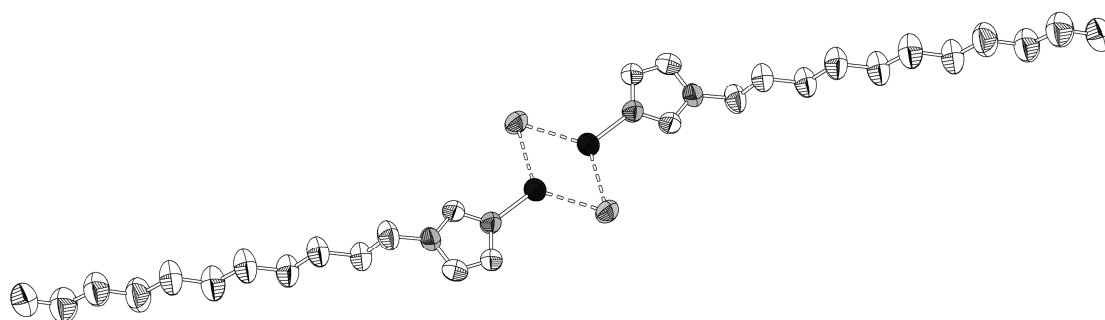
$\Delta\rho_{\text{min}} = -1.956 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C101	0.7738(5)	0.2252(4)	0.6245(3)	0.0294(11)	C207	0.7691(5)	-0.0531(4)	0.1317(3)	0.0306(11)
C102	0.5542(5)	0.1834(4)	0.5843(3)	0.0307(11)	C208	0.8136(6)	-0.1532(4)	0.0730(3)	0.0321(11)
C103	0.6317(5)	0.1146(4)	0.5368(3)	0.0285(10)	C209	0.9040(5)	-0.1289(4)	0.0131(3)	0.0292(11)
C104	0.6103(5)	0.3468(4)	0.7025(3)	0.0308(11)	C210	0.9518(5)	-0.2275(4)	-0.0459(3)	0.0276(10)
C105	0.5151(5)	0.3174(4)	0.7593(3)	0.0293(11)	C211	1.0428(5)	-0.2034(4)	-0.1056(3)	0.0292(11)
C106	0.4716(5)	0.4163(4)	0.8191(3)	0.0301(11)	C212	1.0938(5)	-0.3020(4)	-0.1626(3)	0.0286(10)
C107	0.3810(5)	0.3913(4)	0.8788(3)	0.0293(11)	C213	1.1854(6)	-0.2767(4)	-0.2210(3)	0.0354(12)
C108	0.3365(5)	0.4913(4)	0.9379(3)	0.0305(11)	C301	0.8985(5)	0.5530(4)	0.6365(3)	0.0314(11)
C109	0.2447(5)	0.4667(4)	0.9977(3)	0.0275(10)	C302	0.6797(5)	0.5157(4)	0.5972(3)	0.0286(10)
C110	0.1972(5)	0.5657(4)	1.0559(3)	0.0302(11)	C303	0.7523(5)	0.4368(4)	0.5548(3)	0.0305(11)
C111	0.1040(5)	0.5398(4)	1.1149(3)	0.0286(10)	C304	0.7449(5)	0.6858(4)	0.7102(3)	0.0294(11)
C112	0.0512(5)	0.6371(4)	1.1723(3)	0.0295(11)	C305	0.6526(5)	0.6611(4)	0.7690(3)	0.0301(11)
C113	-0.0427(5)	0.6102(4)	1.2292(3)	0.0345(12)	C306	0.6126(5)	0.7605(4)	0.8304(3)	0.0301(11)
C201	1.3714(5)	0.0964(4)	0.3972(3)	0.0307(11)	C307	0.5252(5)	0.7358(4)	0.8907(3)	0.0292(11)
C202	1.5503(5)	0.2016(4)	0.3828(3)	0.0318(11)	C308	0.4790(5)	0.8347(4)	0.9509(3)	0.0284(10)
C203	1.4644(5)	0.2593(4)	0.4330(3)	0.0294(10)	C309	0.3894(5)	0.8081(4)	1.0106(3)	0.0297(11)
C204	0.5478(5)	0.0039(4)	0.3110(3)	0.0311(11)	C310	0.3417(5)	0.9066(4)	1.0700(3)	0.0300(11)
C205	0.6330(5)	0.0261(4)	0.2485(3)	0.0309(11)	C311	0.2512(5)	0.8787(4)	1.1294(3)	0.0302(11)
C206	0.6794(5)	-0.0759(4)	0.1926(3)	0.0285(11)	C312	0.2008(5)	0.9757(4)	1.1896(3)	0.0311(11)

	x	y	z	U_{eq}
C313	0.1094(6)	0.9453(4)	1.2463(3)	0.0381(13)
N101	0.7683(4)	0.1400(3)	0.5620(2)	0.0277(9)
N102	0.6455(4)	0.2531(3)	0.6404(2)	0.0269(9)
N201	1.3518(4)	0.1935(3)	0.4420(2)	0.0275(9)
N202	0.4903(4)	0.0979(3)	0.3602(2)	0.0278(9)
N301	0.8881(4)	0.4613(3)	0.5796(2)	0.0319(10)
N302	0.7751(4)	0.5880(3)	0.6499(2)	0.0276(9)

	x	y	z	U_{eq}
Cu1	0.93146(6)	0.08179(5)	0.50202(3)	0.03178(15)
Cu2	1.19551(6)	0.23236(5)	0.51171(3)	0.03264(16)
Cu3	1.03948(6)	0.37587(5)	0.53792(3)	0.03044(15)
I1	0.85498(3)	-0.10976(2)	0.40266(2)	0.02800(9)
I2	0.97215(3)	0.21282(2)	0.41699(2)	0.02830(10)
I3	1.27529(3)	0.43077(3)	0.60892(2)	0.03169(10)

[Cu(Im¹¹)I]₂ (AN05a)**Kristalldaten**C₂₈ H₅₂ Cu₂ I₂ N₄ $a = 7.6487(7) \text{ \AA}$ $\alpha = 92.615(9)^\circ$ $V = 871.77(16) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.573 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

farblose Nadel

 $M = 825.64 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $b = 8.7825(8) \text{ \AA}$ $\beta = 97.660(9)^\circ$ $Z = 1$ $\mu = 3.011 \text{ mm}^{-1}$ $0.57 \times 0.06 \times 0.06 \text{ mm}^3$ triklin, $P \bar{1}$ $c = 13.6736(18) \text{ \AA}$ $\gamma = 106.003(7)^\circ$ $F(000) = 412$ **Datensammlung** $T = 203(2) \text{ K}$ $b = -9 \rightarrow 9$

8578 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0481$

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $k = -11 \rightarrow 10$

3683 unabhängige Reflexe

 $C(25.00^\circ) = 99.9\%$ $T_{\text{min}} = 0.5146$ $\theta = 1.51 \rightarrow 26.77^\circ$ $l = -17 \rightarrow 17$ 2563 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $T_{\text{max}} = 0.8101$ **Verfeinerung**

3683 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix) $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0398$ $R_1 (I) = 0.0586$ $\text{Goof}(F^2) = 0.906$

0 Restraints

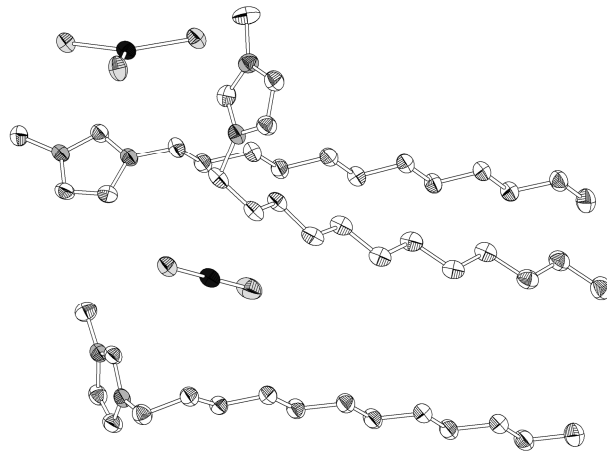
H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0940$ $wR_2 (I) = 0.1000$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.107 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

164 Parameter

 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.490 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ **Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)**

	x	y	z	U_{eq}	x	y	z	U_{eq}	
I(1)	16960(1)	8577(1)	5430(1)	71(1)	C(106)	4308(7)	3956(8)	2025(4)	85(2)
Cu(1)	13826(1)	8766(1)	4636(1)	64(1)	C(107)	3464(7)	3554(9)	958(4)	89(2)
N(101)	11835(5)	6894(4)	4100(3)	59(1)	C(108)	1385(7)	2993(9)	807(4)	94(2)
N(102)	9045(5)	5365(5)	3588(3)	63(1)	C(109)	440(8)	2621(10)	-233(5)	101(2)
C(101)	10107(6)	6841(5)	3851(4)	63(1)	C(110)	-1655(7)	2058(9)	-355(4)	100(2)
C(102)	10182(7)	4420(6)	3684(4)	75(1)	C(111)	-2624(9)	1676(11)	-1384(5)	115(2)
C(103)	11864(6)	5347(5)	3999(4)	65(1)	C(112)	-4729(9)	1076(10)	-1460(5)	107(2)
C(104)	7045(6)	4876(7)	3315(4)	80(2)	C(113)	-5770(10)	680(11)	-2428(5)	117(2)
C(105)	6387(7)	4490(7)	2229(4)	77(1)	C(114)	-7757(9)	102(9)	-2496(5)	111(2)

[DMIM]₃[CuCl₂][CuCl₃] (MS001)

Kristalldaten
 $C_{48}H_{93}Cl_5Cu_2N_6$
 $a = 8.8041(4) \text{ \AA}$
 $\alpha = 89.005(3)^\circ$
 $V = 2791.1(2) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.260 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

farbloses Prisma

 $M = 1058.61 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $b = 12.5714(5) \text{ \AA}$
 $\beta = 89.757(3)^\circ$
 $Z = 2$
 $\mu = 1.037 \text{ mm}^{-1}$
 $0.36 \times 0.3 \times 0.27 \text{ mm}^3$

 triklin, $P \bar{1}$
 $c = 25.2820(11) \text{ \AA}$
 $\gamma = 86.052(3)^\circ$
 $F(000) = 1132$
Datensammlung
 $T = 100(2) \text{ K}$
 $\theta = -11 \rightarrow 11$

43338 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0997$

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $\kappa = -15 \rightarrow 15$

11820 unabhängige Reflexe

 $C(25.00^\circ) = 100.0\%$
 $T_{\text{min}} = 0.5569$
 $\theta = 1.61 \rightarrow 26.78^\circ$
 $l = -31 \rightarrow 32$

 7433 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 0.7103$
Verfeinerung

11820 Reflexe

 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0399$
 $R_1 (I) = 0.0640$
 $\text{Goof}(F^2) = 0.815$

0 Restraints

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

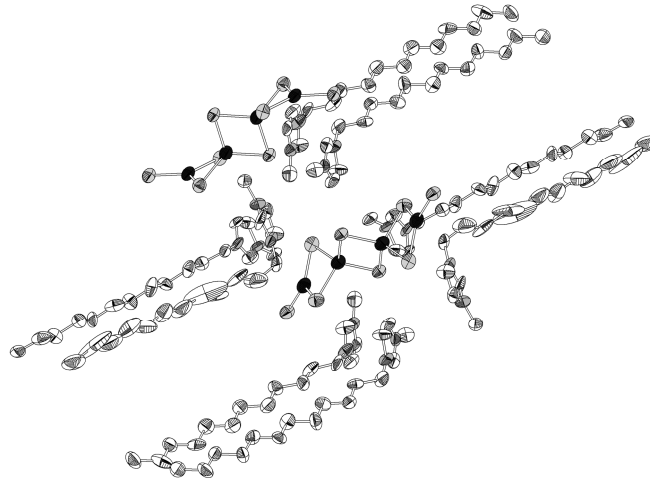
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0875$
 $wR_2 (I) = 0.0914$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.354 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

556 Parameter

 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.695 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$
Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(101)	7013(3)	5376(2)	4149(1)	33(1)	C(206)	909(3)	4320(2)	2605(1)	35(1)
C(102)	5343(3)	6196(2)	4675(1)	34(1)	C(207)	54(3)	5013(2)	2188(1)	39(1)
C(103)	4609(3)	5942(2)	4234(1)	35(1)	C(208)	1014(3)	5317(2)	1718(1)	40(1)
C(104)	5389(3)	5044(2)	3372(1)	35(1)	C(209)	125(3)	5896(2)	1275(1)	40(1)
C(105)	5741(3)	5850(2)	2949(1)	34(1)	C(210)	1072(3)	6057(2)	781(1)	41(1)
C(106)	5481(3)	5426(2)	2394(1)	35(1)	C(211)	177(3)	6530(2)	311(1)	40(1)
C(107)	5751(3)	6231(2)	1962(1)	35(1)	C(212)	1122(3)	6615(2)	-188(1)	41(1)
C(108)	5553(3)	5826(2)	1401(1)	34(1)	C(213)	266(3)	7083(2)	-665(1)	40(1)
C(109)	5746(3)	6660(2)	973(1)	36(1)	C(214)	1256(3)	7164(2)	-1156(1)	42(1)
C(110)	5575(3)	6249(2)	416(1)	33(1)	C(215)	418(4)	7650(2)	-1633(1)	48(1)
C(111)	5772(3)	7094(2)	-13(1)	34(1)	C(216)	4181(3)	131(2)	3011(1)	50(1)
C(112)	5588(3)	6696(2)	-571(1)	35(1)	C(301)	357(3)	8658(2)	4354(1)	33(1)
C(113)	5762(3)	7540(2)	-998(1)	35(1)	C(302)	987(3)	10316(2)	4351(1)	36(1)
C(114)	5518(3)	7157(2)	-1555(1)	39(1)	C(303)	-538(3)	10331(2)	4312(1)	37(1)
C(115)	5709(4)	7997(3)	-1975(1)	47(1)	C(304)	-2466(3)	8926(2)	4239(1)	38(1)
C(116)	8045(3)	5904(2)	5011(1)	39(1)	C(305)	-2590(3)	8377(2)	3708(1)	35(1)
C(201)	2693(3)	1792(2)	3268(1)	36(1)	C(306)	-2083(3)	9048(2)	3242(1)	33(1)
C(202)	1363(3)	590(2)	2896(1)	38(1)	C(307)	-2450(3)	8610(2)	2701(1)	34(1)
C(203)	404(3)	1439(2)	3014(1)	37(1)	C(308)	-2063(3)	9358(2)	2255(1)	36(1)
C(204)	641(3)	3225(2)	3448(1)	40(1)	C(309)	-2528(3)	9012(2)	1708(1)	35(1)
C(205)	-138(3)	3919(2)	3028(1)	36(1)	C(310)	-2162(3)	9808(2)	1274(1)	38(1)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(311)	-2587(3)	9490(2)	718(1)	37(1)	N(301)	-921(2)	9293(2)	4312(1)	32(1)
C(312)	-2227(3)	10306(2)	297(1)	39(1)	N(302)	1521(2)	9268(2)	4374(1)	32(1)
C(313)	-2611(3)	10006(2)	-265(1)	38(1)	Cl(1)	8148(1)	3033(1)	4646(1)	35(1)
C(314)	-2236(3)	10831(2)	-679(1)	43(1)	Cl(2)	4352(1)	1655(1)	4467(1)	42(1)
C(315)	-2631(4)	10531(3)	-1240(1)	51(1)	Cl(3)	6594(1)	2244(1)	3236(1)	37(1)
C(316)	3131(3)	8879(2)	4410(1)	41(1)	Cl(4)	2111(1)	7855(1)	2561(1)	53(1)
N(101)	5669(2)	5421(2)	3907(1)	32(1)	Cl(5)	683(1)	6050(1)	3856(1)	38(1)
N(102)	6849(2)	5848(2)	4612(1)	32(1)	Cu(1)	6442(1)	2372(1)	4111(1)	36(1)
N(201)	1251(2)	2177(2)	3246(1)	32(1)	Cu(2)	1355(1)	6943(1)	3193(1)	38(1)
N(202)	2785(2)	833(2)	3062(1)	36(1)					

[DMIM]₄[Cu₄Br₈] (MSC03B)[#]

Kristalldaten

$C_{64}H_{124}Br_8Cu_4N_8$
 $a = 10.3068(13) \text{ \AA}$
 $\alpha = 73.875(17)^\circ$
 $V = 4093.0(10) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.541 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
 farbloses Plättchen

$M = 1899.15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $b = 16.172(2) \text{ \AA}$
 $\beta = 87.515(17)^\circ$
 $Z = 2$
 $\mu = 4.969 \text{ mm}^{-1}$
 $0.2 \times 0.18 \times 0.1 \text{ mm}^3$

triklin, $P \bar{1}$
 $c = 25.595(4) \text{ \AA}$
 $\gamma = 87.742(17)^\circ$
 $F(000) = 1920$

Datensammlung

$T = 193(2) \text{ K}$
 $h = -12 \rightarrow 12$
 40859 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.2262$
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $k = -19 \rightarrow 19$
 14954 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 94.2\%$
 $T_{\text{min}} = 0.4021$

$\theta = 2.17 \rightarrow 26.06^\circ$
 $l = -31 \rightarrow 31$
 3090 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 0.5082$

Verfeinerung

14954 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0620$
 $R_1 (I) = 0.2416$
 $\text{Goof}(F^2) = 0.604$

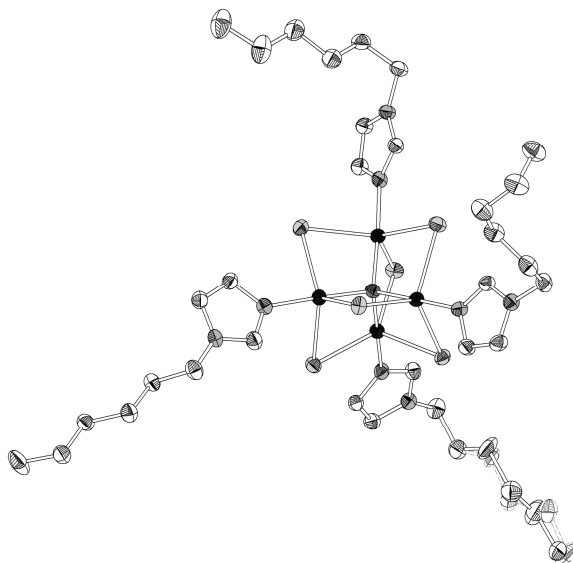
87 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1339$
 $wR_2 (I) = 0.1803$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.899 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

765 Parameter
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.658 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(101)	7530(20)	7695(10)	6170(9)	66(6)	C(205)	440(20)	-2235(11)	13277(9)	76(5)
C(102)	6810(20)	6501(13)	6072(9)	82(7)	C(206)	180(30)	-1964(14)	12691(11)	115(7)
C(103)	7750(20)	6787(10)	5739(10)	78(7)	C(207)	720(30)	-1100(13)	12383(11)	114(8)
C(104)	9277(18)	8118(11)	5432(9)	72(6)	C(208)	630(30)	-806(17)	11811(13)	147(9)
C(105)	5700(20)	7086(10)	6812(8)	79(7)	C(209)	1000(30)	-160(16)	11424(13)	126(8)
C(106)	6137(16)	6436(10)	7325(7)	54(5)	C(210)	1030(30)	227(17)	10893(14)	153(10)
C(107)	5120(20)	6288(11)	7785(8)	83(7)	C(211)	1430(30)	881(16)	10475(13)	140(9)
C(108)	5410(20)	5500(12)	8262(9)	79(6)	C(212)	1310(30)	1212(16)	9902(13)	137(9)
C(109)	4440(20)	5322(13)	8721(8)	86(7)	C(213)	1860(30)	1872(18)	9574(15)	173(12)
C(110)	4921(19)	4516(11)	9196(9)	73(6)	C(214)	1810(40)	2169(19)	9031(15)	178(12)
C(111)	3929(18)	4251(11)	9671(8)	62(5)	C(215)	2390(40)	2860(20)	8636(15)	203(14)
C(112)	4400(19)	3492(11)	10101(8)	69(6)	C(216)	2320(40)	3174(17)	8035(13)	181(14)
C(113)	3521(18)	3240(11)	10607(7)	62(5)	C(301)	4743(19)	6916(11)	3424(9)	69(6)
C(114)	4019(19)	2420(10)	11051(8)	66(5)	C(302)	4143(18)	7971(9)	3724(8)	53(5)
C(115)	3170(20)	2182(13)	11536(8)	84(6)	C(303)	3400(20)	7331(12)	3994(8)	71(6)
C(116)	3800(30)	1430(13)	11963(9)	109(9)	C(304)	3423(17)	5729(9)	4021(8)	62(5)
C(201)	-360(20)	-981(12)	13699(10)	97(8)	C(305)	5786(17)	8270(9)	2969(7)	50(5)
C(202)	-1600(20)	-2191(12)	13870(9)	81(7)	C(306)	5194(17)	8599(10)	2422(8)	58(5)
C(203)	-2220(20)	-1630(10)	14118(8)	66(6)	C(307)	6094(19)	9224(10)	2026(8)	72(6)
C(204)	-1746(19)	-48(9)	14091(8)	65(5)	C(308)	5550(20)	9518(11)	1436(7)	65(5)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(309)	6490(20)	10227(11)	1059(10)	100(8)	C(415)	-2270(30)	2011(15)	11778(9)	102(8)
C(310)	6060(20)	10518(11)	496(9)	72(6)	C(416)	-1860(20)	1136(13)	12240(8)	94(7)
C(311)	6895(19)	11227(10)	91(9)	72(7)	N(101)	6661(15)	7124(7)	6362(7)	60(4)
C(312)	6380(20)	11513(10)	-478(8)	77(6)	N(102)	8254(15)	7545(8)	5758(6)	55(4)
C(313)	7307(18)	12241(10)	-817(8)	63(5)	N(201)	-481(17)	-1830(8)	13617(7)	71(5)
C(314)	6844(19)	12581(12)	-1441(8)	69(6)	N(202)	-1447(15)	-906(7)	13977(6)	56(4)
C(315)	7690(20)	13268(12)	-1792(10)	96(8)	N(301)	4960(15)	7729(7)	3362(7)	65(5)
C(316)	7260(30)	13631(14)	-2360(10)	106(9)	N(302)	3779(16)	6590(8)	3800(7)	65(5)
C(401)	1700(20)	6712(10)	6191(9)	76(7)	N(401)	1156(16)	7059(8)	6569(8)	76(5)
C(402)	1950(20)	7735(11)	6546(10)	78(7)	N(402)	2600(14)	7180(8)	5913(7)	55(4)
C(403)	2780(20)	7834(10)	6131(9)	58(5)	Cu(1)	4219(2)	-121(1)	14535(1)	68(1)
C(404)	3380(20)	6943(11)	5454(9)	75(6)	Cu(2)	2662(2)	187(1)	13689(1)	64(1)
C(405)	140(20)	6682(9)	6985(9)	75(6)	Cu(3)	2528(2)	4620(1)	6256(1)	71(1)
C(406)	761(18)	6121(10)	7496(9)	68(6)	Cu(4)	854(2)	4740(1)	5454(1)	67(1)
C(407)	-298(19)	5804(10)	7930(8)	65(6)	Br(1)	5620(2)	-1188(1)	15156(1)	58(1)
C(408)	286(19)	5157(12)	8449(8)	69(5)	Br(2)	2005(2)	-770(1)	14551(1)	65(1)
C(409)	-690(20)	4949(11)	8919(9)	83(7)	Br(3)	4963(2)	312(1)	13515(1)	64(1)
C(410)	-210(20)	4197(12)	9404(8)	76(6)	Br(4)	1099(2)	970(1)	13095(1)	65(1)
C(411)	-1200(20)	4018(12)	9891(9)	81(6)	Br(5)	3917(2)	5090(1)	6812(1)	66(1)
C(412)	-780(20)	3266(13)	10344(9)	81(6)	Br(6)	200(2)	4590(1)	6454(1)	68(1)
C(413)	-1740(20)	3015(11)	10867(9)	73(6)	Br(7)	3222(2)	4222(1)	5461(1)	67(1)
C(414)	-1350(20)	2237(14)	11313(9)	86(7)	Br(8)	528(2)	6231(1)	4874(1)	56(1)

[Cu₄(μ₄-O)(μ-Br)₆(Im⁶)₄] (MS072)

Kristalldaten

 C₃₆ H₆₄ Br₆ Cu₄ N₈ O

 $a = 31.0553(7) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 10091.2(3) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.788 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

orangefarbenes Plättchen

 $M = 1358.55 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $b = 14.1470(2) \text{ \AA}$
 $\beta = 98.502(2)^\circ$
 $Z = 8$
 $\mu = 6.450 \text{ mm}^{-1}$
 $0.32 \times 0.26 \times 0.16 \text{ mm}^3$

 monoklin, $C 2/c$
 $c = 23.2243(5) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 5360$
Datensammlung
 $T = 100(2) \text{ K}$
 $h = -39 \rightarrow 39$

77188 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0933$

Absorptionskorrektur: Gaussian

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $k = -17 \rightarrow 17$

10707 unabhängige Reflexe

 $C(25.00^\circ) = 100.0\%$
 $T_{\text{min}} = 0.2549$
 $\theta = 1.33 \rightarrow 26.74^\circ$
 $l = -29 \rightarrow 29$

 7981 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 0.5402$
Verfeinerung

10707 Reflexe

 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0333$
 $R_1 (I) = 0.0499$
 $\text{Goof}(F^2) = 0.883$

13 Restraints

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

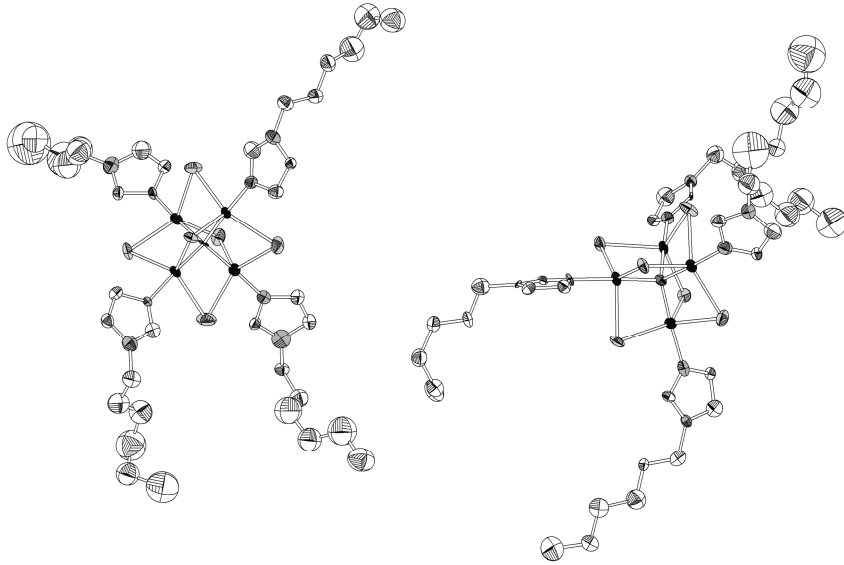
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0738$
 $wR_2 (I) = 0.0770$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.959 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

538 Parameter

 $\Delta\rho_{\text{min}} = -1.082 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$
Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
C(11)	7710(1)	1562(3)	-401(2)	26(1)	C(25)	6409(2)	2150(3)	4106(2)	36(1)
C(12)	8115(1)	1815(3)	-500(2)	30(1)	C(26)	5997(2)	1915(3)	3684(2)	39(1)
C(13)	8157(1)	1139(3)	351(2)	28(1)	C(27)	5596(2)	2448(4)	3814(2)	47(1)
C(14)	8867(1)	1713(3)	93(2)	36(1)	C(28)	5201(2)	2351(4)	3346(3)	56(1)
C(15)	9115(2)	1167(4)	-307(2)	51(1)	C(29)	4836(2)	3038(4)	3428(3)	66(2)
C(16)	9068(8)	107(10)	-160(13)	66(7)	C(31)	5382(1)	1293(3)	213(2)	29(1)
C(17)	9237(4)	-716(9)	-577(5)	49(4)	C(32)	5050(1)	1257(3)	-235(2)	32(1)
C(18)	9708(5)	-569(14)	-660(7)	62(4)	C(33)	5580(1)	346(3)	-424(2)	33(1)
C(19)	9862(10)	-1330(20)	-1028(14)	40(6)	C(34)	4919(2)	355(3)	-1191(2)	35(1)
C(16A)	9176(5)	125(8)	-245(8)	48(4)	C(35)	4758(1)	1188(3)	-1574(2)	31(1)
C(17A)	9487(3)	-132(7)	-670(4)	36(3)	C(36)	4461(2)	879(3)	-2125(2)	34(1)
C(18A)	9628(3)	-1160(8)	-595(5)	45(3)	C(37)	4273(2)	1721(3)	-2483(2)	33(1)
C(19A)	9978(8)	-1370(20)	-1001(16)	60(7)	C(38)	3998(2)	1463(3)	-3062(2)	36(1)
C(21)	7019(1)	2320(3)	2573(2)	28(1)	C(39)	3816(2)	2326(4)	-3395(2)	62(2)
C(22)	6988(1)	2540(3)	3130(2)	28(1)	C(41)	6971(2)	-3209(3)	709(2)	31(1)
C(23)	6871(1)	1022(3)	2995(2)	27(1)	C(42)	7004(2)	-4106(3)	914(2)	32(1)
C(24)	6808(2)	1604(3)	4001(2)	32(1)	C(43)	6989(1)	-3117(3)	1642(2)	26(1)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(44)	7039(2)	-4825(3)	1922(2)	35(1)	N(42)	7018(1)	-4039(2)	1506(2)	28(1)
C(45)	6593(2)	-5211(3)	1996(2)	39(1)	O(1)	6848(1)	138(2)	989(1)	24(1)
C(46)	6299(2)	-4469(3)	2222(2)	39(1)	Cu(1)	7288(1)	624(1)	556(1)	24(1)
C(47)	5875(2)	-4868(4)	2388(2)	47(1)	Cu(2)	6908(1)	715(1)	1743(1)	24(1)
C(48)	5932(2)	-5566(4)	2885(2)	49(1)	Cu(3)	6284(1)	429(1)	559(1)	25(1)
C(49)	6179(2)	-5167(4)	3442(2)	51(1)	Cu(4)	6913(1)	-1215(1)	1088(1)	24(1)
N(11)	7736(1)	1131(2)	133(1)	27(1)	Br(1)	6687(1)	858(1)	-279(1)	28(1)
N(12)	8397(1)	1536(2)	-18(1)	26(1)	Br(2)	7599(1)	1476(1)	1491(1)	29(1)
N(21)	6948(1)	1363(2)	2488(1)	26(1)	Br(3)	6187(1)	1544(1)	1371(1)	30(1)
N(22)	6893(1)	1713(2)	3398(1)	27(1)	Br(4)	7566(1)	-1094(1)	568(1)	28(1)
N(31)	5719(1)	720(2)	93(1)	28(1)	Br(5)	6978(1)	-913(1)	2180(1)	30(1)
N(32)	5180(1)	652(2)	-639(1)	29(1)	Br(6)	6124(1)	-1330(1)	608(1)	29(1)
N(41)	6960(1)	-2587(2)	1167(1)	26(1)					

[Cu₄(μ₄-O)(μ-Br)₆(Im⁶)₄] (SFX28-2O2)

Kristalldaten

C₃₆ H₆₄ Br₆ Cu₄ N₈ O
a = 27.3943(11) Å
 α = 90°
V = 9995.6(8) Å³
*D*_{calc} = 1.806 Mg·m⁻³
 rote Nadel

M = 1358.57 g·mol⁻¹
b = 18.2694(11) Å
 β = 97.691(3)°
Z = 8
 μ = 6.512 mm⁻¹
 0.17 × 0.03 × 0.03 mm³

monoklin, *C* *c*
c = 20.1535(8) Å
 γ = 90°
F(000) = 5360

Datensammlung

T = 100(2) K
b = -25 → 26
 20435 gemessene Reflexe
*R*_{int} = 0.1662
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

λ = 0.71073 Å
 k = -17 → 17
 8759 unabhängige Reflexe
C(20.00°) = 100.0%
*T*_{min} = 0.6029

θ = 1.34 → 20.00°
l = -19 → 19
 5364 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*)
*T*_{max} = 0.7266

Verfeinerung

8759 Reflexe
 Verfeinerung gegen *F*² (vollst. Matrix)
*R*₁ (*I* > 2σ(*I*)) = 0.0741
*R*₁ (*I*) = 0.1169
Goof(*F*²) = 0.877

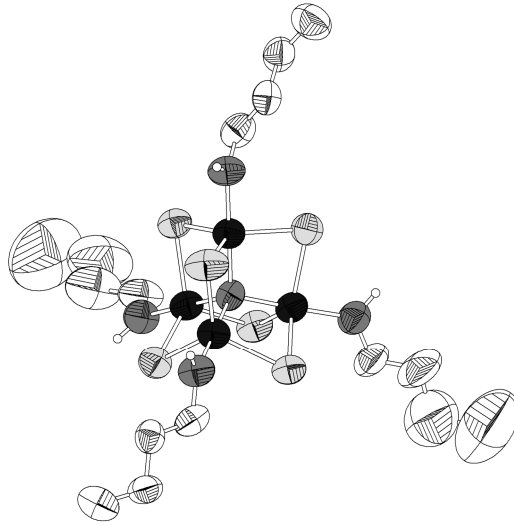
794 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
*wR*₂ (*I* > 2σ(*I*)) = 0.1426
*wR*₂ (*I*) = 0.1589
 $\Delta\rho_{\max}$ = 0.816 e·Å⁻³

991 Parameter
 $\Delta\rho_{\min}$ = -0.632 e·Å⁻³

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
C(11)	2244(13)	2633(17)	2353(16)	34(9)	C(29)	-110(20)	-2150(30)	5410(20)	106(17)
C(12)	2309(13)	3361(18)	2333(16)	34(9)	C(31)	999(12)	-120(16)	-172(16)	28(8)
C(13)	2560(12)	2818(16)	1468(15)	26(8)	C(32)	801(17)	-420(20)	-680(20)	63(12)
C(14)	2680(10)	4192(16)	1528(14)	29(8)	C(33)	1546(12)	-313(16)	-847(15)	28(8)
C(15)	3064(11)	4572(17)	1963(18)	54(11)	C(34)	1002(19)	-910(30)	-1810(20)	107(18)
C(16)	3523(13)	4200(20)	2150(20)	130(20)	C(35)	896(17)	-410(30)	-2360(30)	130(20)
C(17)	3904(13)	4610(20)	2675(17)	93(16)	C(36)	416(16)	-100(30)	-2470(20)	113(19)
C(18)	3806(17)	4620(30)	3369(19)	140(20)	C(37)	280(20)	360(30)	-3130(20)	200(40)
C(19)	4229(17)	4960(30)	3892(19)	107(18)	C(38)	70(20)	-60(30)	-3730(20)	120(20)
C(21)	2296(13)	-894(18)	3499(16)	36(9)	C(39)	-210(40)	480(50)	-4280(40)	320(70)
C(22)	2039(11)	-1335(16)	3901(16)	23(8)	C(41)	3919(12)	-800(17)	673(15)	29(8)
C(23)	1702(15)	-1382(19)	2840(20)	49(10)	C(42)	4422(12)	-738(17)	735(15)	31(8)
C(24)	1243(12)	-2041(17)	3649(18)	45(10)	C(43)	4160(14)	150(20)	1229(17)	42(9)
C(25)	880(11)	-1591(14)	3932(18)	39(9)	C(44)	5096(14)	167(17)	1266(18)	53(10)
C(26)	517(11)	-2024(16)	4213(18)	46(10)	C(45)	5203(16)	707(17)	776(19)	72(13)
C(27)	24(13)	-1610(20)	4300(20)	112(19)	C(46)	4984(15)	1411(18)	840(20)	94(16)
C(28)	-326(13)	-2030(30)	4650(20)	115(18)	C(47)	5225(17)	2050(20)	460(20)	160(30)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(48)	5757(16)	2130(20)	650(20)	89(15)	N(11)	2395(10)	2270(13)	1827(12)	26(7)
C(49)	5890(20)	2480(40)	1370(30)	180(30)	N(12)	2531(12)	3457(16)	1762(16)	56(9)
C(111)	1832(11)	7329(14)	9537(14)	19(7)	N(21)	2069(9)	-939(14)	2820(12)	29(7)
C(112)	2155(14)	7940(20)	9539(18)	45(10)	N(22)	1649(11)	-1621(15)	3398(14)	40(8)
C(113)	2452(12)	6925(16)	9114(15)	23(8)	N(31)	1489(9)	-85(12)	-183(12)	24(6)
C(114)	3019(12)	8045(17)	9134(16)	42(10)	N(32)	1092(12)	-514(15)	-1178(15)	50(8)
C(115)	3304(9)	7668(13)	8678(14)	22(8)	N(41)	3774(9)	-184(12)	1043(11)	19(6)
C(116)	3729(12)	8088(18)	8550(20)	67(12)	N(42)	4578(11)	-155(14)	1076(13)	40(7)
C(117)	4045(13)	7716(18)	8040(20)	67(12)	N(111)	2032(11)	6748(14)	9298(13)	35(7)
C(118)	4470(12)	8142(17)	7877(18)	53(11)	N(112)	2536(9)	7630(13)	9247(11)	21(6)
C(119)	4765(18)	7710(30)	7370(30)	110(18)	N(121)	1377(10)	4103(14)	11101(13)	35(7)
C(121)	1337(12)	4479(17)	11645(14)	25(8)	N(122)	1138(11)	3381(15)	11840(14)	40(8)
C(122)	1193(14)	4050(20)	12130(20)	52(10)	N(131)	19(9)	5010(12)	8583(12)	25(6)
C(123)	1262(13)	3393(18)	11212(17)	36(9)	N(132)	-781(9)	5171(13)	8590(12)	27(6)
C(124)	1031(13)	2690(20)	12110(20)	80(14)	N(141)	2071(9)	3422(12)	8214(11)	17(6)
C(125)	527(15)	2420(30)	11990(50)	230(40)	N(142)	2326(8)	2972(11)	7371(10)	8(5)
C(126)	181(12)	2967(17)	12137(19)	54(11)	O(1)	2433(7)	266(10)	1375(9)	18(5)
C(127)	-361(13)	2660(30)	12160(30)	140(20)	O(101)	1400(7)	4840(10)	9287(9)	21(5)
C(128)	-430(20)	2280(40)	12780(30)	160(30)	Cu(1)	2409(2)	1265(2)	1617(2)	28(1)
C(129)	-920(30)	1810(50)	12740(40)	240(40)	Cu(2)	2256(1)	-368(2)	2082(2)	22(1)
C(131)	-169(12)	5330(16)	8002(15)	27(8)	Cu(3)	1979(1)	72(2)	573(2)	24(1)
C(132)	-676(15)	5400(20)	7960(20)	54(11)	Cu(4)	3099(1)	20(2)	1207(2)	23(1)
C(133)	-347(10)	4979(13)	8934(13)	8(6)	Cu(11)	1716(1)	5751(2)	9277(2)	22(1)
C(134)	-1296(14)	5226(16)	8838(18)	53(10)	Cu(12)	1435(2)	4453(2)	10191(2)	25(1)
C(135)	-1372(14)	5974(16)	9058(19)	70(12)	Cu(13)	708(1)	4887(2)	8935(2)	23(1)
C(136)	-1018(16)	6238(19)	9590(20)	111(18)	Cu(14)	1716(1)	4129(2)	8762(2)	24(1)
C(137)	-1064(16)	7057(19)	9800(30)	107(18)	Br(1)	1642(1)	1346(2)	771(2)	37(1)
C(138)	-1540(17)	7420(20)	9680(30)	120(20)	Br(2)	2327(2)	785(2)	2786(2)	49(1)
C(139)	-1520(20)	8200(30)	10050(40)	170(30)	Br(3)	1630(1)	-945(2)	1232(2)	39(1)
C(141)	2437(12)	3056(16)	8455(17)	30(9)	Br(4)	3299(2)	1346(2)	1435(3)	65(1)
C(142)	2600(12)	2718(16)	7885(15)	26(8)	Br(5)	3104(1)	-1008(2)	2045(2)	25(1)
C(143)	2014(11)	3430(15)	7554(14)	17(7)	Br(6)	2710(1)	-221(2)	-6(2)	31(1)
C(144)	2392(11)	2796(19)	6616(17)	49(10)	Br(11)	856(1)	6250(2)	8876(2)	29(1)
C(145)	2875(10)	3037(17)	6483(12)	31(8)	Br(12)	1807(1)	5649(2)	10578(2)	37(1)
C(146)	2968(10)	2905(17)	5801(12)	37(9)	Br(13)	536(1)	4011(2)	9827(2)	41(1)
C(147)	3515(10)	3081(14)	5693(17)	49(10)	Br(14)	2342(1)	5161(2)	8667(2)	32(1)
C(148)	3677(11)	3840(14)	5811(17)	49(10)	Br(15)	1973(1)	3429(2)	9855(2)	30(1)
C(149)	3358(15)	4412(19)	5347(19)	71(13)	Br(16)	937(1)	4162(2)	7922(2)	30(1)

[Cu₄(μ₄-O)(μ-Cl)₆(*n*-BuOH)₄] (juza21)

Kristalldaten

C₁₆ H₄₀ Cl₆ Cu₄ O₅
 $a = 21.9787(17) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 10617.1(14) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.463 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
 grüner Block

$M = 779.34 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $b = 21.9787(17) \text{ \AA}$
 $\beta = 90^\circ$
 $Z = 12$
 $\mu = 2.844 \text{ mm}^{-1}$
 $0.29 \times 0.27 \times 0.2 \text{ mm}^3$

kubisch, $Pn\bar{3}$
 $c = 21.9787(17) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 4728$

Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$
 $\theta = -27 \rightarrow 27$
 71027 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.1123$
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $\kappa = -26 \rightarrow 27$
 3808 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 100.0\%$
 $T_{\text{min}} = 0.4291$

$\theta = 1.31 \rightarrow 26.86^\circ$
 $l = -27 \rightarrow 27$
 1252 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 0.5362$

Verfeinerung

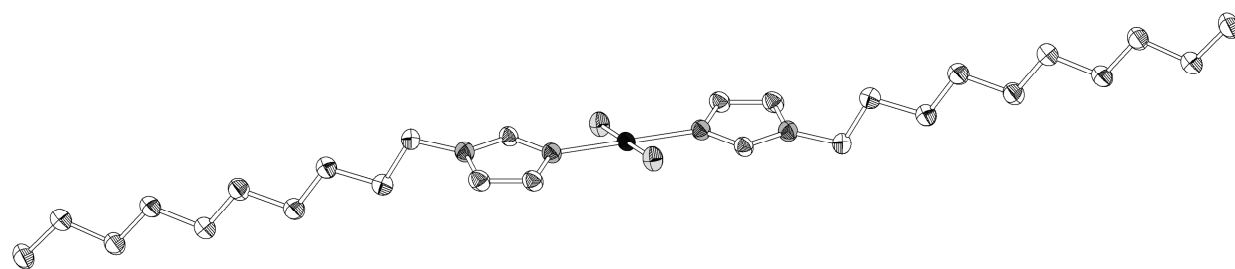
3808 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0666$
 $R_1 (I) = 0.2352$
 $Goof(F^2) = 0.833$

23 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1431$
 $wR_2 (I) = 0.1930$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.621 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

144 Parameter
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.372 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
C(1)	1242(3)	968(3)	8805(3)	99(3)	O(2)	1432(2)	1436(2)	8391(2)	93(2)
C(2)	1602(3)	963(3)	9370(3)	86(2)	O(3)	-562(2)	3356(2)	8666(2)	101(2)
C(3)	1394(4)	467(3)	9809(3)	107(3)	Cl(1)	1695(1)	2500	7500	109(1)
C(4)	1798(4)	509(4)	10410(3)	133(4)	Cl(2)	313(1)	1177(1)	7403(1)	86(1)
C(5)	-1010(4)	3806(3)	8531(4)	130(3)	Cl(3)	352(1)	2318(1)	8818(1)	91(1)
C(6)	-1048(4)	4279(4)	8997(5)	188(5)	Cl(4)	-953(1)	2500	7500	88(1)
C(7)	-1542(7)	4753(6)	8750(6)	301(9)	Cu(1)	894(1)	1971(1)	7946(1)	81(1)
C(8)	-1572(10)	5276(7)	9301(9)	439(14)	Cu(2)	-90(1)	2932(1)	8071(1)	83(1)
O(1)	388(2)	2500	7500	72(2)					

[CuCl₂(Im¹⁰)₂] (jnza19)**Kristalldaten**C₂₆ H₄₈ Cl₂ Cu N₄ $a = 7.1513(5) \text{ \AA}$ $\alpha = 95.523(7)^\circ$ $V = 716.23(10) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.278 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

gelbes Prisma

 $M = 551.13 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $b = 7.9707(6) \text{ \AA}$ $\beta = 98.869(6)^\circ$ $Z = 1$ $\mu = 0.969 \text{ mm}^{-1}$ $0.3 \times 0.12 \times 0.06 \text{ mm}^3$ triklin, $P \bar{1}$ $c = 13.7082(12) \text{ \AA}$ $\gamma = 109.969(6)^\circ$ $F(000) = 295$ **Datensammlung** $T = 100(2) \text{ K}$ $b = -9 \rightarrow 9$

6625 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0596$

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $k = -10 \rightarrow 9$

3007 unabhängige Reflexe

 $C(25.00^\circ) = 99.5\%$ $T_{\text{min}} = 0.7971$ $\theta = 1.52 \rightarrow 26.73^\circ$ $l = -17 \rightarrow 17$ 2065 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $T_{\text{max}} = 0.954$ **Verfeinerung**

3007 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix) $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0341$ $R_1 (I) = 0.0571$ $\text{Goof}(F^2) = 0.841$

0 Restraints

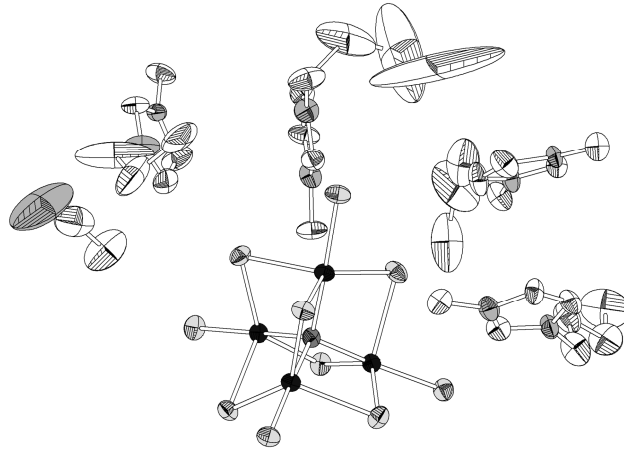
H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0726$ $wR_2 (I) = 0.0766$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.327 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

152 Parameter

 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.422 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ **Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)**

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(01)	5735(3)	7517(3)	9174(2)	26(1)	C(10)	-7136(4)	1820(4)	4471(2)	33(1)
C(02)	5824(4)	4813(4)	8804(2)	30(1)	C(11)	-8217(4)	1451(4)	3387(2)	33(1)
C(03)	7722(4)	5999(3)	9200(2)	29(1)	C(12)	-10510(4)	747(4)	3265(2)	34(1)
C(04)	2367(3)	5104(3)	8461(2)	30(1)	C(13)	-11645(4)	306(4)	2190(2)	39(1)
C(05)	1690(4)	4728(4)	7336(2)	31(1)	N(01)	7680(3)	7710(3)	9429(1)	26(1)
C(06)	-627(4)	3984(4)	7063(2)	32(1)	N(02)	4574(3)	5796(3)	8793(1)	28(1)
C(07)	-1524(4)	3619(4)	5954(2)	32(1)	Cl(01)	8105(1)	11610(1)	9405(1)	32(1)
C(08)	-3837(4)	2883(4)	5744(2)	33(1)	Cu(01)	10000	10000	10000	25(1)
C(09)	-4838(4)	2554(4)	4639(2)	33(1)					

[BMIM]₄[Cu₄(μ₄-O)(μ-Cl)₆Cl₄] · CH₃CN (MWA01)[#]

Kristalldaten

C₃₄ H₆₃ Cl₁₀ Cu₄ N₉ O
a = 12.275(5) Å
 α = 90°
V = 5095(3) Å³
*D*_{calc} = 1.594 g·cm⁻³
 dunkelrotes Prisma

M = 1222.59 g·mol⁻¹
b = 12.275(5) Å
 β = 90°
Z = 4
 μ = 2.209 mm⁻¹
 0.39 × 0.3 × 0.21 mm³

tetragonal, *P* 4₁
c = 33.812(5) Å
 γ = 90°
F(000) = 2496

Datensammlung

T = 100(2) K
h = -14 → 11
 16327 gemessene Reflexe
*R*_{int} = 0.0380
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

λ = 0.71073 Å
 k = -14 → 14
 8639 unabhängige Reflexe
C(25.00°) = 99.8%
*T*_{min} = 0.4651

θ = 1.66 → 25.00°
l = -37 → 40
 5954 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*)
*T*_{max} = 0.5533

Verfeinerung

8639 Reflexe
 Verfeinerung gegen *F*² (vollst. Matrix)
*R*₁ (*I* > 2σ(*I*)) = 0.0359
*R*₁ (*I*) = 0.0574
Goof(*F*²) = 0.799

5 Restraints
 H-Atome gemischt verfeinert
 wR_2 (*I* > 2σ(*I*)) = 0.0681
 wR_2 (*I*) = 0.0719
 $\Delta\rho_{\max}$ = 0.607 e·Å⁻³

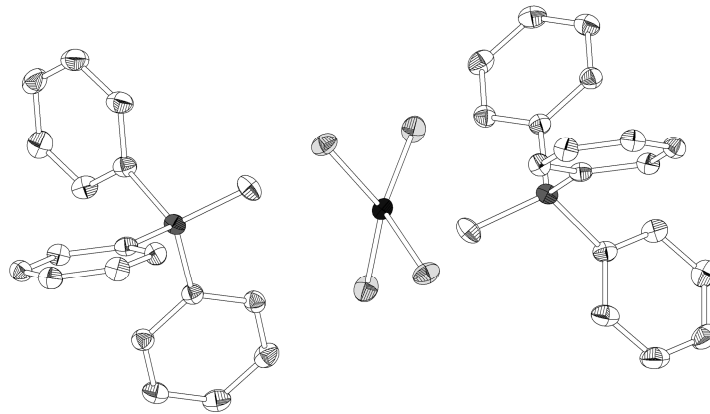
532 Parameter

$\Delta\rho_{\min}$ = -0.364 e·Å⁻³

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	<i>x</i>	<i>y</i>	\tilde{z}	<i>U</i> _{eq}		<i>x</i>	<i>y</i>	\tilde{z}	<i>U</i> _{eq}
C(10)	899(7)	8704(8)	847(3)	39(2)	C(555)	71(19)	7512(13)	1345(4)	179(10)
C(17)	8804(7)	3806(7)	1240(3)	31(2)	C(556)	5593(14)	8024(13)	1371(4)	148(7)
C(27)	6990(11)	5075(12)	581(4)	106(5)	C(666)	7190(30)	6597(15)	1558(8)	650(60)
C(99)	6359(8)	910(8)	1259(3)	35(2)	C(667)	6577(18)	7340(30)	1307(8)	460(40)
C(102)	7752(9)	193(10)	774(3)	62(3)	C(888)	6676(11)	4950(13)	119(4)	145(6)
C(121)	4050(8)	7121(7)	290(3)	45(3)	C(905)	8456(8)	594(8)	108(2)	70(3)
C(135)	903(8)	6990(7)	699(3)	45(2)	C(915)	4006(7)	6174(8)	820(3)	36(2)
C(144)	3456(9)	5140(8)	210(3)	45(2)	Cl(1)	2574(1)	2323(2)	183(1)	30(1)
C(151)	1676(8)	9555(8)	231(3)	47(3)	Cl(2)	330(2)	1602(2)	955(1)	29(1)
C(172)	4498(9)	7551(8)	1327(3)	63(3)	Cl(4)	3273(2)	117(2)	1159(1)	34(1)
C(178)	4327(8)	7791(8)	580(3)	44(2)	Cl(23)	4785(2)	3116(2)	937(1)	33(1)
C(181)	5379(8)	1552(8)	1836(3)	36(2)	Cl(28)	1791(2)	4571(2)	1138(1)	30(1)
C(192)	7844(7)	1098(8)	485(3)	60(2)	Cl(31)	4816(2)	688(2)	363(1)	32(1)
C(194)	7446(7)	4000(7)	701(2)	46(2)	Cl(38)	900(2)	191(2)	1779(1)	31(1)
C(201)	7130(7)	4027(9)	1450(3)	49(3)	Cl(42)	2579(1)	2408(1)	1915(1)	29(1)
C(202)	7346(7)	1028(8)	1800(3)	37(2)	Cl(46)	341(2)	3980(2)	329(1)	33(1)
C(212)	1326(9)	7569(8)	394(3)	57(3)	Cl(51)	4194(2)	4655(2)	1732(1)	34(1)
C(222)	8695(13)	1407(14)	-148(5)	158(9)	Cu(1)	1787(1)	1377(1)	1394(1)	24(1)
C(224)	7991(7)	721(8)	1503(3)	39(2)	Cu(3)	3577(1)	1569(1)	727(1)	25(1)
C(252)	9737(8)	3471(9)	1863(3)	42(2)	Cu(5)	1564(1)	3108(1)	708(1)	24(1)
C(262)	7754(9)	3919(9)	1772(4)	50(3)	Cu(10)	3324(1)	3392(1)	1373(1)	26(1)
C(765)	256(13)	6769(10)	1591(5)	111(5)	N(66)	3847(6)	6123(7)	435(2)	33(2)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
N(75)	4264(6)	7179(7)	917(2)	39(2)	O(3)	2561(4)	2358(3)	1058(3)	23(1)
N(76)	6312(6)	1152(7)	1632(3)	37(2)	C(878)	1483(11)	7081(9)	1754(6)	153(8)
N(92)	1286(6)	8631(6)	483(2)	26(2)	C(987)	1631(14)	6246(14)	2166(5)	151(8)
N(555)	702(7)	7726(7)	976(3)	53(2)	C(432)	-1209(10)	7254(9)	165(4)	92(4)
N(903)	7386(6)	598(6)	1166(2)	36(2)	N(987)	-1760(17)	7613(11)	475(4)	217(10)
N(912)	7793(6)	3995(6)	1119(2)	35(2)	C(321)	-800(11)	6647(10)	-190(3)	100(4)
N(913)	8813(5)	3761(6)	1626(2)	30(2)	C(489)	6066(10)	3949(13)	-14(3)	123(6)

(MePPh₃)₂[CuCl₄] (MWA05)[#]

Kristalldaten

C₃₈ H₃₆ Cl₄ Cu P₂
a = 32.6794(11) Å
 α = 90°
V = 7080.0(4) Å³
*D*_{calc} = 1.426 g·cm⁻³
 gelbe Nadel

M = 759.95 g·mol⁻¹
b = 24.8981(9) Å
 β = 90°
Z = 8
 μ = 1.036 mm⁻¹
 0.45 × 0.15 × 0.12 mm³

orthorhombisch, *F* *d* *d* 2
c = 8.7015(3) Å
 γ = 90°
F(000) = 3128

Datensammlung

T = 100(2) K
b = -41 → 34
 11173 gemessene Reflexe
*R*_{int} = 0.0461
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

λ = 0.71073 Å
k = -31 → 29
 3742 unabhängige Reflexe
C(25.00°) = 99.9%
*T*_{min} = 0.6793

θ = 2.06 → 26.71°
l = -10 → 10
 3536 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*)
*T*_{max} = 0.8815

Verfeinerung

3742 Reflexe
 Verfeinerung gegen *F*² (vollst. Matrix)
*R*₁ (*I* > 2σ(*I*)) = 0.0265
*R*₁ (*I*) = 0.0281
Goof(*F*²) = 1.005

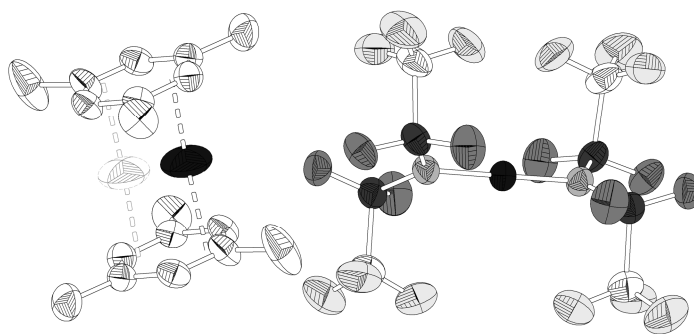
1 Restraints
 H-Atome gemischt verfeinert
*wR*₂ (*I* > 2σ(*I*)) = 0.0657
*wR*₂ (*I*) = 0.0661
 $\Delta\rho_{\max}$ = 0.618 e·Å⁻³

205 Parameter

$\Delta\rho_{\min}$ = -1.038 e·Å⁻³

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}	
C(1)	3478(1)	203(1)	1223(2)	20(1)	C(13)	4095(1)	1062(1)	1519(2)	19(1)
C(2)	3242(1)	466(1)	2317(2)	24(1)	C(14)	3868(1)	1534(1)	1686(2)	21(1)
C(3)	2884(1)	233(1)	2850(3)	29(1)	C(15)	4007(1)	1930(1)	2671(2)	24(1)
C(4)	2760(1)	-260(1)	2288(3)	30(1)	C(16)	4370(1)	1862(1)	3471(3)	26(1)
C(5)	2996(1)	-527(1)	1199(3)	31(1)	C(17)	4600(1)	1396(1)	3286(2)	26(1)
C(6)	3352(1)	-300(1)	659(2)	26(1)	C(18)	4462(1)	993(1)	2319(2)	21(1)
C(7)	3689(1)	801(1)	-1440(2)	19(1)	C(19)	4301(1)	78(1)	-145(2)	24(1)
C(8)	3915(1)	779(1)	-2797(2)	21(1)	P(1)	3901(1)	536(1)	310(1)	18(1)
C(9)	3745(1)	974(1)	-4147(2)	23(1)	Cl(1)	4582(1)	-396(1)	3609(1)	25(1)
C(10)	3358(1)	1194(1)	-4144(2)	22(1)	Cl(2)	4992(1)	683(1)	7013(1)	27(1)
C(11)	3130(1)	1217(1)	-2788(2)	21(1)	Cu(1)	5000	0	5317(1)	17(1)
C(12)	3296(1)	1018(1)	-1439(2)	20(1)					

[Cu(η^3 -MesH)₂][Cu(NTf₂)₂] (CPR4-2)**Kristalldaten**C₂₂H₂₄Cu₂F₁₂N₂O₈S₄ $a = 21.229(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 3539.6(11) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.741 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

farbloses Plättchen

 $M = 927.75 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $b = 8.4531(18) \text{ \AA}$ $\beta = 109.474(18)^\circ$ $Z = 4$ $\mu = 1.545 \text{ mm}^{-1}$ $0.54 \times 0.16 \times 0.1 \text{ mm}^3$ monoklin, $C2/c$ $c = 20.921(3) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 1856$ **Datensammlung** $T = 193(2) \text{ K}$ $b = -26 \rightarrow 26$

16822 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0569$

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $k = -10 \rightarrow 10$

3434 unabhängige Reflexe

 $C(25.00^\circ) = 99.9\%$ $T_{\text{min}} = 0.6465$ $\theta = 2.04 \rightarrow 26.05^\circ$ $l = -25 \rightarrow 25$ 2192 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $T_{\text{max}} = 0.7278$ **Verfeinerung**

3434 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix) $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0428$ $R_1 (I) = 0.0711$ $Goof(F^2) = 0.907$

0 Restraints

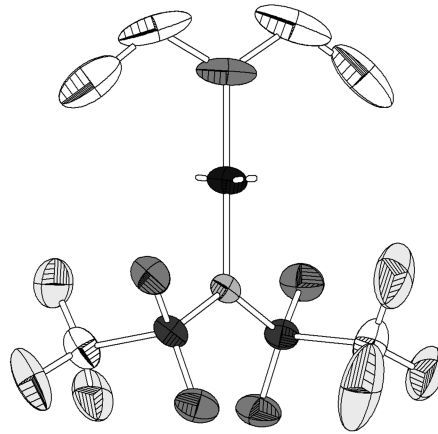
H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1039$ $wR_2 (I) = 0.1139$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.865 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

234 Parameter

 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.709 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ **Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)**

	x	y	z	U_{eq}	x	y	z	U_{eq}	
C(1)	8786(3)	201(5)	2890(3)	79(1)	O(2)	8224(1)	2872(3)	2988(1)	60(1)
C(2)	9548(2)	5839(5)	3624(2)	64(1)	O(3)	10405(1)	3559(4)	4031(1)	78(1)
C(11)	7301(2)	795(4)	4192(2)	46(1)	O(4)	9320(1)	3287(3)	4200(1)	62(1)
C(12)	7997(2)	964(4)	4453(2)	50(1)	F(1)	9187(2)	-462(3)	2600(2)	113(1)
C(13)	8365(2)	356(4)	5093(2)	54(1)	F(2)	8206(2)	-511(4)	2661(2)	123(1)
C(14)	8024(2)	-378(4)	5475(2)	51(1)	F(3)	9044(2)	-40(3)	3551(2)	97(1)
C(15)	7336(2)	-537(4)	5240(2)	48(1)	F(4)	8921(1)	6138(3)	3278(1)	74(1)
C(16)	6980(2)	43(4)	4591(2)	50(1)	F(5)	9922(2)	6383(3)	3270(1)	94(1)
C(17)	6914(2)	1352(6)	3477(2)	72(1)	F(6)	9710(2)	6621(3)	4204(1)	98(1)
C(18)	9122(2)	434(8)	5347(3)	107(2)	S(1)	8683(1)	2313(1)	2686(1)	50(1)
C(19)	6972(2)	-1315(5)	5667(2)	70(1)	S(2)	9703(1)	3719(1)	3790(1)	49(1)
N(1)	9433(1)	2981(3)	3031(1)	45(1)	Cu(1)	10000	2971(1)	2500	47(1)
O(1)	8536(2)	2386(4)	1972(1)	78(1)	Cu(2)	7841(1)	2698(2)	5005(1)	115(1)

[Cu(Et₂O)(NTf₂)] (MS-CuTFSI)]

Kristalldaten

C₆ H₁₀ Cu F₆ N O₅ S₂
a = 8.6434(15) Å
 α = 89.785(18)°
V = 727.9(2) Å³
*D*_{calc} = 1.906 g·cm⁻³
 farbloses Plättchen

M = 417.81 g·mol⁻¹
b = 9.3529(14) Å
 β = 69.462(18)°
Z = 2
 μ = 1.871 mm⁻¹
 0.52 × 0.24 × 0.12 mm³

triklin, *P* $\bar{1}$
c = 9.8648(14) Å
 γ = 77.847(19)°
F(000) = 416

Datensammlung

T = 193(2) K
b = -10 → 10
 7200 gemessene Reflexe
*R*_{int} = 0.0469
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

λ = 0.71073 Å
k = -11 → 11
 2652 unabhängige Reflexe
C(25.00°) = 94.1%
*T*_{min} = 0.5829

θ = 2.21 → 26.02°
l = -12 → 12
 1919 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*)
*T*_{max} = 0.6229

Verfeinerung

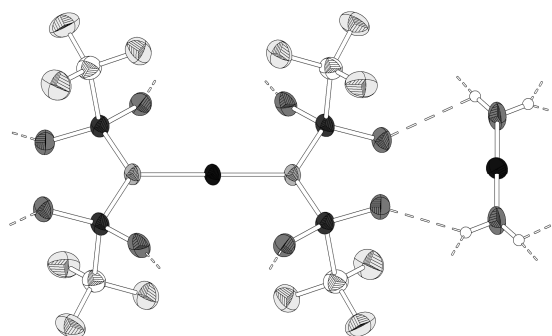
2652 Reflexe
 Verfeinerung gegen *F*² (vollst. Matrix)
*R*₁ (*I* > 2σ(*I*)) = 0.0334
*R*₁ (*I*) = 0.0527
Goof(*F*²) = 0.908

0 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
*wR*₂ (*I* > 2σ(*I*)) = 0.0769
*wR*₂ (*I*) = 0.0820
 $\Delta\rho_{\max}$ = 0.394 e·Å⁻³

192 Parameter
 $\Delta\rho_{\min}$ = -0.476 e·Å⁻³

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}	
C(1)	-3496(5)	3231(5)	12829(5)	59(1)	F(1)	-3401(4)	2099(4)	13583(5)	127(2)
C(2)	2836(5)	1807(4)	11575(4)	49(1)	F(2)	-4768(3)	4264(3)	13608(3)	78(1)
C(3)	-946(10)	2918(6)	6626(6)	99(2)	F(3)	-3830(3)	2851(4)	11694(4)	114(1)
C(4)	-2598(9)	3331(6)	7871(8)	104(2)	F(4)	2479(3)	2968(3)	12471(3)	67(1)
C(5)	2085(8)	1932(5)	6047(4)	86(2)	F(5)	3870(3)	751(3)	11919(3)	84(1)
C(6)	3365(7)	1502(6)	6724(5)	92(2)	F(6)	3634(3)	2133(3)	10254(3)	75(1)
O(1)	-1825(3)	5040(3)	11369(2)	48(1)	S(1)	-1520(1)	3875(1)	12236(1)	31(1)
O(2)	-1209(3)	4147(3)	13515(2)	49(1)	S(2)	931(1)	1183(1)	11685(1)	32(1)
O(3)	1525(3)	14(2)	10579(2)	44(1)	Cu(1)	96(1)	2505(1)	9155(1)	39(1)
O(4)	166(3)	930(3)	13166(2)	47(1)	N(1)	-164(3)	2538(3)	11150(2)	28(1)
O(5)	397(4)	2444(3)	7167(2)	60(1)					

[Cu(H₂O)₂][Cu(NTf₂)₂] (pkms162)**Kristalldaten**C₄ H₄ Cu₂ F₁₂ N₂ O₁₀ S₄ $a = 9.5000(10) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 998.51(17) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 2.406 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

farbloser Block

 $M = 723.41 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $b = 9.4391(7) \text{ \AA}$ $\beta = 110.244(8)^\circ$ $Z = 2$ $\mu = 2.708 \text{ mm}^{-1}$ $0.15 \times 0.12 \times 0.08 \text{ mm}^3$ monoklin, $P 2_1/n$ $c = 11.8684(14) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 704$ **Datensammlung** $T = 100(2) \text{ K}$ $b = -11 \rightarrow 12$

8754 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.1732$

Absorptionskorrektur: Gaussian

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $k = -11 \rightarrow 11$

2102 unabhängige Reflexe

 $C(25.00^\circ) = 100.0\%$ $T_{\text{min}} = 0.7236$ $\theta = 2.38 \rightarrow 26.71^\circ$ $l = -14 \rightarrow 15$ 1497 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $T_{\text{max}} = 0.8066$ **Verfeinerung**

2102 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix) $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0621$ $R_1 (I) = 0.0763$ $G_{\text{ooF}}(F^2) = 0.921$

2 Restraints

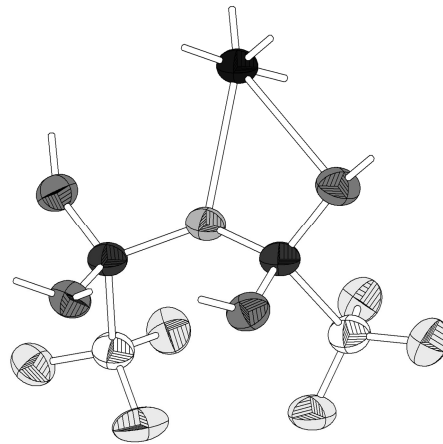
Position der H-Atome frei verfeinert

 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1551$ $wR_2 (I) = 0.1596$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.223 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

163 Parameter

 $\Delta\rho_{\text{min}} = -1.199 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ **Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)**

	x	y	z	U_{eq}	x	y	z	U_{eq}	
C(1)	2412(6)	1044(6)	3190(5)	30(1)	F(2)	3556(4)	613(5)	2895(3)	44(1)
C(2)	1820(6)	3265(7)	6911(5)	34(1)	F(3)	2040(5)	2328(4)	2806(3)	46(1)
N(1)	1446(4)	1393(5)	5074(4)	24(1)	F(4)	1250(4)	2321(4)	7459(3)	46(1)
O(1)	3170(4)	-541(5)	5115(4)	32(1)	F(5)	3303(4)	3096(5)	7307(3)	50(1)
O(2)	4153(4)	1920(4)	5316(4)	31(1)	F(6)	1500(5)	4550(4)	7173(3)	50(1)
O(3)	-551(4)	3075(4)	4998(4)	32(1)	S(1)	2964(1)	935(1)	4845(1)	24(1)
O(4)	1770(4)	4038(4)	4789(4)	31(1)	S(2)	1036(1)	3027(1)	5271(1)	24(1)
O(5)	3553(4)	6396(4)	4898(4)	36(1)	Cu(1)	0	0	5000	23(1)
F(1)	1271(4)	173(4)	2699(3)	44(1)	Cu(2)	5000	5000	5000	28(1)

[AgNTf₂]_∞ (MS095)

Kristalldaten

 C₂ Ag F₆ N O₄ S₂
 $a = 5.3569(4) \text{ \AA}$
 $\alpha = 105.202(7)^\circ$
 $V = 424.60(6) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 3.035 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

farbloses Prisma

 $M = 388.02 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $b = 7.5967(7) \text{ \AA}$
 $\beta = 92.726(6)^\circ$
 $Z = 2$
 $\mu = 2.970 \text{ mm}^{-1}$
 $0.26 \times 0.055 \times 0.03 \text{ mm}^3$

 triklin, $P\bar{1}$
 $c = 11.4452(9) \text{ \AA}$
 $\gamma = 107.497(6)^\circ$
 $F(000) = 368$
Datensammlung
 $T = 100(2) \text{ K}$
 $h = -6 \rightarrow 6$

4214 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0326$

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $k = -9 \rightarrow 9$

1789 unabhängige Reflexe

 $C(25.00^\circ) = 99.3\%$
 $T_{\text{min}} = 0.6895$
 $\theta = 4.66 \rightarrow 26.76^\circ$
 $l = -14 \rightarrow 14$

 1608 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 0.8431$
Verfeinerung

1789 Reflexe

 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0394$
 $R_1 (I) = 0.0429$
 $G_{\text{ooF}}(F^2) = 1.014$

0 Restraints

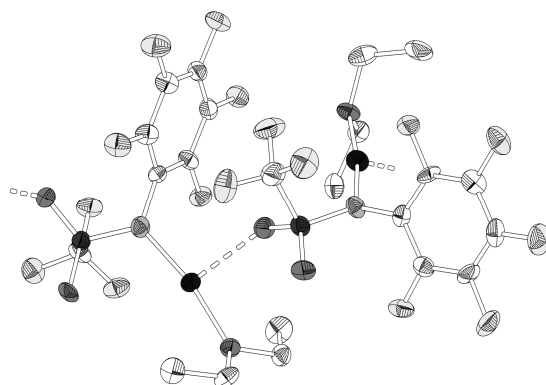
keine H-Atome in der Struktur

 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1020$
 $wR_2 (I) = 0.1043$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.813 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

146 Parameter

 $\Delta\rho_{\text{min}} = -1.258 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$
Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}	
Ag(1)	4325(1)	7662(1)	-191(1)	34(1)	F(16)	-537(7)	1727(5)	3975(3)	53(1)
S(11)	2089(2)	4543(2)	1834(1)	33(1)	O(11)	3833(7)	5516(5)	1120(3)	41(1)
S(12)	380(2)	572(2)	1723(1)	32(1)	O(12)	-587(7)	4525(5)	1767(3)	39(1)
F(11)	4202(6)	7773(4)	3548(3)	47(1)	O(13)	-2346(7)	414(5)	1447(3)	38(1)
F(12)	5771(6)	5536(4)	3686(3)	44(1)	O(14)	1224(7)	-1001(5)	1103(3)	39(1)
F(13)	1946(7)	5450(5)	4196(3)	53(1)	N(11)	2489(8)	2488(6)	1639(3)	33(1)
F(14)	3259(6)	1317(5)	3814(3)	46(1)	C(11)	3605(10)	5907(7)	3436(4)	39(1)
F(15)	-308(6)	-1140(4)	3419(3)	44(1)	C(12)	732(10)	631(7)	3341(4)	38(1)

[Cu(Et₂O)(N(C₆F₅)Tf)] (MS089)**Kristalldaten**C₂₂H₂₀Cu₂F₁₆N₂O₆S₂ $a = 9.625(4) \text{ \AA}$ $\alpha = 104.78(3)^\circ$ $V = 1593.9(11) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.883 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

farbloses Plättchen

 $M = 903.60 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $b = 10.313(3) \text{ \AA}$ $\beta = 91.80(4)^\circ$ $Z = 2$ $\mu = 1.600 \text{ mm}^{-1}$ $0.33 \times 0.05 \times 0.05 \text{ mm}^3$ triklin, $P \bar{1}$ $c = 16.675(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 94.18(3)^\circ$ $F(000) = 896$ **Datensammlung** $T = 100(2) \text{ K}$ $b = -12 \rightarrow 12$

17419 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0000$

Absorptionskorrektur: Integration

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $k = -13 \rightarrow 13$

17419 unabhängige Reflexe

 $C(25.00^\circ) = 99.1\%$ $T_{\text{min}} = 0.7291$ $\theta = 2.05 \rightarrow 27.20^\circ$ $l = -21 \rightarrow 21$ 7496 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $T_{\text{max}} = 0.9462$ **Verfeinerung**

17419 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix) $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0851$ $R_1 (I) = 0.1572$ $Goof(F^2) = 0.835$

0 Restraints

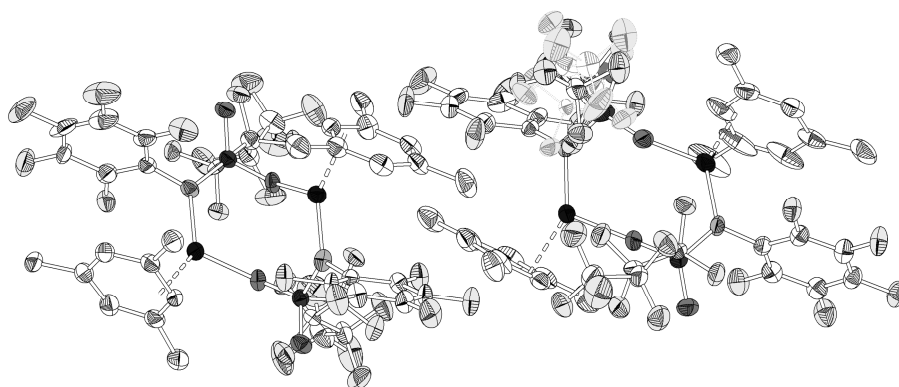
H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1906$ $wR_2 (I) = 0.2130$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.228 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

456 Parameter

 $\Delta\rho_{\text{min}} = -1.193 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ **Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)**

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	9276(7)	12021(8)	5811(5)	29(2)	O(2)	8856(5)	13529(5)	7251(3)	31(1)
C(2)	9017(7)	10929(7)	7574(5)	23(2)	O(3)	7147(5)	8202(5)	7288(3)	30(1)
C(3)	10035(7)	10032(8)	7318(5)	25(2)	O(4)	4770(5)	7426(5)	7595(4)	35(1)
C(4)	11002(7)	9773(8)	7872(5)	27(2)	O(5)	5357(5)	8355(5)	5705(3)	25(1)
C(5)	11004(8)	10416(8)	8688(5)	28(2)	O(6)	10789(5)	6298(5)	7799(3)	28(1)
C(6)	10042(8)	11315(8)	8975(5)	28(2)	F(1)	10579(4)	11894(5)	6095(3)	33(1)
C(7)	9072(7)	11563(8)	8402(5)	29(2)	F(2)	8848(4)	10874(5)	5252(3)	34(1)
C(8)	5580(8)	6946(7)	5384(5)	28(2)	F(3)	9377(4)	12989(5)	5418(3)	37(1)
C(9)	7079(8)	6862(9)	5135(6)	42(2)	F(4)	10045(4)	9361(4)	6511(3)	31(1)
C(10)	3886(7)	8538(8)	5853(5)	29(2)	F(5)	11984(4)	8915(4)	7600(3)	33(1)
C(11)	3714(7)	9995(8)	6129(6)	40(2)	F(6)	11947(4)	10147(5)	9235(3)	36(1)
C(12)	6493(9)	8687(10)	8791(6)	41(2)	F(7)	10026(5)	11951(5)	9778(3)	45(1)
C(13)	5967(7)	5192(7)	8038(5)	24(2)	F(8)	8103(4)	12437(5)	8708(3)	38(1)
C(14)	4901(8)	4421(8)	7495(5)	28(2)	F(9)	5812(6)	8185(5)	9355(3)	52(1)
C(15)	4096(7)	3441(8)	7728(6)	34(2)	F(10)	7845(5)	8876(5)	9057(3)	54(2)
C(16)	4331(8)	3109(8)	8452(6)	36(2)	F(11)	6040(6)	9877(5)	8807(4)	59(2)
C(17)	5412(8)	3871(9)	9009(5)	32(2)	F(12)	4661(4)	4639(4)	6749(3)	34(1)
C(18)	6205(7)	4868(8)	8794(5)	28(2)	F(13)	3050(5)	2737(5)	7203(4)	48(1)
C(19)	11437(8)	5689(8)	7030(5)	29(2)	F(14)	3560(5)	2159(5)	8674(4)	53(2)
C(20)	10619(8)	5973(8)	6322(5)	33(2)	F(15)	5670(5)	3589(5)	9736(3)	44(1)
C(21)	11588(8)	6278(9)	8567(5)	37(2)	F(16)	7229(4)	5588(4)	9324(3)	35(1)
C(22)	11176(8)	5037(9)	8840(6)	43(2)	S(1)	8115(2)	12407(2)	6671(1)	25(1)
N(1)	7968(6)	11101(6)	6990(4)	27(2)	S(2)	6248(2)	7553(2)	7767(1)	27(1)
N(2)	6839(6)	6205(6)	7820(4)	29(2)	Cu(1)	6725(1)	9625(1)	6415(1)	26(1)
O(1)	6818(5)	12559(5)	6267(3)	29(1)	Cu(2)	8804(1)	6111(1)	7790(1)	29(1)

[Cu(η^3 -MesH)(N(C₆F₅)Nf)₂] (MS076)

Kristalldaten

$C_{38}H_{24}Cu_2F_{28}N_2O_4S_2$
 $a = 13.4809(12) \text{ \AA}$
 $\alpha = 111.986(5)^\circ$
 $V = 4631.5(6) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.858 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
 farbloses Prisma

$M = 1295.83 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $b = 19.7229(14) \text{ \AA}$
 $\beta = 98.478(7)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 1.165 \text{ mm}^{-1}$
 $0.39 \times 0.15 \times 0.09 \text{ mm}^3$

triklin, $P \bar{1}$
 $c = 20.0745(15) \text{ \AA}$
 $\gamma = 103.991(6)^\circ$
 $F(000) = 2560$

Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$
 $\theta = -17 \rightarrow 17$
 63990 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0000$
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $k = -25 \rightarrow 25$
 63990 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 99.8\%$
 $T_{\text{min}} = 0.7096$

$\theta = 1.24 \rightarrow 27.18^\circ$
 $l = -25 \rightarrow 25$
 ? Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 0.8918$

Verfeinerung

63990 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0557$
 $R_1 (I) = 0.1619$
 $Goodness(F^2) = 0.672$

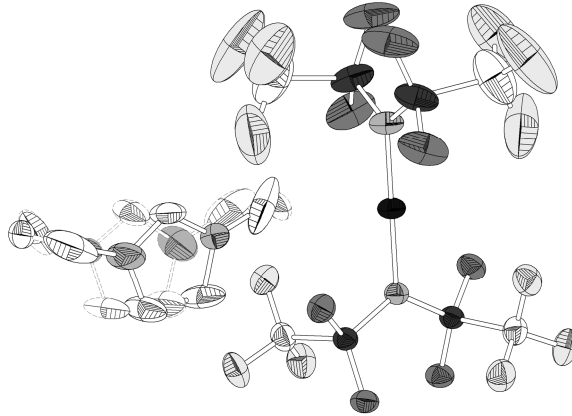
48 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1144$
 $wR_2 (I) = 0.1389$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.059 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

1509 Parameter
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.812 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	U_{eq}
C(1)	4779(4)	1813(3)	8559(3)	32(1)	C(25)	7488(4)	177(3)	4072(3)	44(1)
C(2)	3741(4)	1767(3)	8346(3)	41(1)	C(26)	7530(4)	712(3)	3781(3)	39(1)
C(3)	3010(5)	1557(3)	8704(4)	60(2)	C(27)	6244(8)	1432(6)	2614(6)	20(2)
C(4)	3315(6)	1404(3)	9293(4)	69(2)	C(28)	5428(12)	1549(10)	2051(10)	30(4)
C(5)	4337(6)	1428(3)	9518(3)	54(2)	C(29)	4353(15)	1569(11)	2243(11)	39(5)
C(6)	5081(4)	1654(3)	9151(3)	40(1)	C(30)	3770(13)	1953(9)	1972(12)	45(4)
C(7)	6594(4)	1092(3)	7655(3)	30(1)	C(27A)	6119(7)	880(5)	2013(5)	36(2)
C(8)	6782(4)	498(3)	6953(3)	32(1)	C(28A)	5822(11)	1597(8)	2236(7)	25(3)
C(9)	7776(4)	273(3)	7101(3)	39(1)	C(29A)	4706(11)	1529(8)	2380(8)	25(3)
C(10)	7831(4)	-445(3)	6479(3)	42(1)	C(30A)	4297(11)	2180(8)	2350(7)	44(3)
C(11)	6542(4)	4394(3)	7042(2)	26(1)	C(31)	10547(4)	3134(3)	1389(3)	32(1)
C(12)	6907(4)	4532(3)	6478(3)	29(1)	C(32)	10113(4)	3314(3)	828(3)	33(1)
C(13)	6688(4)	5076(3)	6268(3)	34(1)	C(33)	10704(4)	3538(3)	402(3)	38(1)
C(14)	6091(4)	5493(3)	6606(3)	34(1)	C(34)	11748(4)	3595(3)	525(3)	37(1)
C(15)	5679(4)	5363(3)	7159(3)	37(1)	C(35)	12209(4)	3424(3)	1075(3)	38(1)
C(16)	5924(4)	4820(3)	7366(3)	30(1)	C(36)	11597(4)	3187(3)	1501(3)	35(1)
C(17)	8680(3)	3638(3)	7383(3)	26(1)	C(37)	8925(4)	3840(3)	2538(3)	34(1)
C(18)	9482(4)	3470(3)	7861(3)	29(1)	C(38)	8639(4)	4207(3)	3296(3)	34(1)
C(19)	10487(4)	3393(3)	7586(3)	38(1)	C(39)	8052(4)	4769(3)	3322(3)	42(1)
C(20)	11102(5)	2965(4)	7865(3)	52(2)	C(40)	7456(5)	4936(3)	3933(3)	51(2)
C(21)	8068(3)	717(3)	3244(2)	26(1)	C(41)	7086(4)	4201(3)	9935(3)	37(1)
C(22)	8585(4)	194(3)	3037(3)	35(1)	C(42)	6259(4)	4272(3)	9491(3)	34(1)
C(23)	8568(4)	-342(3)	3334(3)	45(1)	C(43)	5176(4)	3961(3)	9484(3)	34(1)
C(24)	7999(4)	-338(3)	3849(3)	42(1)	C(44)	4977(4)	3616(3)	9961(3)	36(1)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(45)	5779(4)	3539(3)	10410(3)	36(1)	F(15)	7486(2)	4126(2)	6135(2)	44(1)
C(46)	6818(4)	3823(3)	10383(3)	38(1)	F(16)	7066(2)	5209(2)	5730(2)	51(1)
C(47)	8226(4)	4600(3)	10010(3)	46(1)	F(17)	5859(3)	6021(2)	6397(2)	54(1)
C(48)	4301(4)	4045(3)	9002(3)	43(1)	F(18)	5056(2)	5744(2)	7466(2)	52(1)
C(49)	5559(4)	3182(3)	10948(3)	41(1)	F(19)	5526(2)	4700(2)	7911(2)	43(1)
C(50)	4935(4)	1798(3)	5378(3)	42(1)	F(20)	8148(2)	2985(2)	6763(1)	36(1)
C(51)	4291(4)	2015(3)	5856(3)	33(1)	F(21)	9188(2)	4174(2)	7176(2)	41(1)
C(52)	4028(4)	2674(3)	5984(3)	38(1)	F(22)	9014(2)	2786(2)	7879(2)	42(1)
C(53)	4353(4)	3108(3)	5586(3)	39(1)	F(23)	9791(2)	4019(2)	8559(2)	39(1)
C(54)	4940(4)	2896(3)	5091(3)	39(1)	F(24)	10233(2)	3074(2)	6843(2)	53(1)
C(55)	5259(4)	2255(3)	5006(3)	40(1)	F(25)	11164(2)	4121(2)	7811(2)	57(1)
C(56)	5211(5)	1062(3)	5215(3)	51(2)	F(26)	11988(2)	3009(2)	7666(2)	77(1)
C(57)	3313(4)	2904(3)	6487(3)	51(2)	F(27)	11309(3)	3224(2)	8595(2)	63(1)
C(58)	5302(5)	3362(3)	4662(3)	61(2)	F(28)	10536(3)	2215(2)	7557(2)	78(1)
C(59)	11010(4)	2658(3)	4458(3)	41(1)	F(29)	9161(2)	199(2)	2546(2)	55(1)
C(60)	10319(4)	3103(3)	4566(3)	36(1)	F(30)	9103(3)	-836(2)	3138(2)	75(1)
C(61)	9489(4)	2962(3)	4896(3)	43(1)	F(31)	7974(3)	-862(2)	4142(2)	68(1)
C(62)	9370(4)	2358(3)	5130(3)	45(1)	F(32)	6946(3)	172(2)	4586(2)	70(1)
C(63)	10070(5)	1945(3)	5062(3)	43(1)	F(33)	7010(3)	1221(2)	4018(2)	61(1)
C(64)	10869(4)	2100(3)	4708(3)	47(1)	F(34)	5710(5)	894(5)	2803(5)	34(2)
C(65)	11890(5)	2835(4)	4104(3)	65(2)	F(35)	5194(5)	944(4)	1372(3)	40(2)
C(66)	8780(5)	3454(3)	5063(3)	55(2)	F(36)	6633(8)	2102(6)	3210(5)	39(2)
C(67)	9978(5)	1346(3)	5369(3)	60(2)	F(37)	5880(10)	2195(6)	2003(7)	49(3)
C(68)	9943(6)	884(4)	689(4)	74(2)	F(38)	4556(7)	1915(5)	3049(5)	49(2)
C(69)	8849(6)	650(3)	603(3)	63(2)	F(39)	3756(12)	804(9)	2039(9)	47(3)
C(70)	8117(4)	764(3)	111(3)	44(1)	F(40)	4244(9)	2684(6)	2230(8)	86(4)
C(71)	8543(4)	1122(3)	-315(3)	43(1)	F(41)	2844(7)	1885(6)	2193(6)	65(3)
C(72)	9608(5)	1320(3)	-283(3)	48(2)	F(42)	3494(9)	1576(7)	1227(6)	75(3)
C(73)	10288(5)	1209(4)	211(4)	74(2)	F(34A)	5764(4)	493(4)	2417(4)	34(2)
C(74)	10686(6)	754(4)	1218(4)	98(3)	F(35A)	5593(4)	422(3)	1279(3)	38(2)
C(75)	6954(5)	475(3)	15(3)	63(2)	F(36A)	6550(7)	2164(5)	2891(4)	37(2)
C(76)	9992(5)	1640(4)	-819(3)	75(2)	F(37A)	5904(10)	1865(6)	1707(5)	47(2)
N(1)	5555(3)	2111(2)	8232(2)	28(1)	F(38A)	4735(6)	1554(4)	3041(4)	40(2)
N(2)	6679(3)	3783(2)	7224(2)	29(1)	F(39A)	4017(10)	862(9)	1854(7)	54(3)
N(3)	8142(3)	1299(2)	2980(2)	28(1)	F(40A)	5019(5)	2853(3)	2726(4)	44(2)
N(4)	9891(3)	2840(2)	1781(2)	32(1)	F(41A)	3433(6)	2147(4)	2603(4)	45(2)
O(1)	6113(2)	2005(2)	7102(2)	29(1)	F(42A)	3953(7)	2058(6)	1601(6)	53(2)
O(2)	4648(2)	912(2)	7026(2)	33(1)	F(43)	9080(2)	3254(2)	688(2)	41(1)
O(3)	7479(2)	3495(2)	8225(2)	31(1)	F(44)	10265(2)	3711(2)	-131(2)	49(1)
O(4)	8203(3)	4801(2)	8289(2)	35(1)	F(45)	12366(2)	3828(2)	124(2)	48(1)
O(5)	7829(3)	1618(2)	1913(2)	45(1)	F(46)	13231(2)	3461(2)	1194(2)	53(1)
O(6)	6869(6)	339(4)	1792(4)	32(2)	F(47)	12049(2)	3005(2)	2016(2)	48(1)
O(6A)	7481(5)	193(3)	1658(3)	28(2)	F(48)	9226(2)	4380(2)	2287(2)	42(1)
O(7)	9654(3)	2958(2)	2999(2)	40(1)	F(49)	8037(2)	3292(2)	2038(2)	41(1)
O(8)	10945(3)	4050(2)	2944(2)	40(1)	F(50)	9532(2)	4564(2)	3844(2)	48(1)
F(1)	3405(2)	1937(2)	7783(2)	54(1)	F(51)	8041(2)	3630(2)	3404(2)	51(1)
F(2)	1998(3)	1520(2)	8493(2)	86(1)	F(52)	8743(3)	5467(2)	3468(2)	55(1)
F(3)	2620(3)	1189(2)	9656(2)	95(2)	F(53)	7327(3)	4539(2)	2672(2)	56(1)
F(4)	4675(3)	1262(2)	10089(2)	78(1)	F(54)	8091(3)	5093(2)	4579(2)	60(1)
F(5)	6097(2)	1729(2)	9413(2)	45(1)	F(55)	7118(3)	5524(2)	4017(2)	77(1)
F(6)	6255(2)	725(1)	8065(1)	34(1)	F(56)	6602(3)	4328(2)	3771(2)	68(1)
F(7)	7517(2)	1654(1)	8056(1)	32(1)	S(1)	5599(1)	1545(1)	7452(1)	27(1)
F(8)	5932(2)	-153(2)	6672(2)	40(1)	S(2)	7700(1)	3996(1)	7859(1)	26(1)
F(9)	6830(2)	768(2)	6437(2)	45(1)	S(3)	7445(1)	1047(1)	2185(1)	58(1)
F(10)	7867(2)	160(2)	7724(2)	52(1)	S(4)	9989(1)	3409(1)	2600(1)	33(1)
F(11)	8633(2)	860(2)	7212(2)	58(1)	Cu(1)	6317(1)	3205(1)	8765(1)	31(1)
F(12)	7119(3)	-1082(2)	6423(2)	65(1)	Cu(2)	5681(1)	2756(1)	6672(1)	31(1)
F(13)	8774(3)	-525(2)	6626(2)	72(1)	Cu(3)	9190(1)	2293(1)	3599(1)	30(1)
F(14)	7629(3)	-429(2)	5830(2)	68(1)	Cu(4)	9026(1)	1768(1)	1328(1)	43(1)

[EMIM][Cu(NTf₂)₂] (MS079)

Kristalldaten
 $C_{10}H_{11}CuF_{12}N_4O_8S_4$
 $a = 13.4262(7) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 2468.2(2) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.978 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

farbloses Plättchen

 $M = 735.01 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $b = 15.7684(6) \text{ \AA}$
 $\beta = 95.346(4)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 1.359 \text{ mm}^{-1}$
 $0.49 \times 0.3 \times 0.18 \text{ mm}^3$

 monoklin, $C 2/c$
 $c = 11.7094(6) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 1456$
Datensammlung
 $T = 100(2) \text{ K}$
 $\theta = -16 \rightarrow 16$

18774 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0496$

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $k = -19 \rightarrow 19$

2617 unabhängige Reflexe

 $C(25.00^\circ) = 100.0\%$
 $T_{\text{min}} = 0.4275$
 $\theta = 2.00 \rightarrow 26.75^\circ$
 $l = -14 \rightarrow 14$

 2313 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 0.9048$
Verfeinerung

2617 Reflexe

 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0452$
 $R_1 (I) = 0.0494$
 $Goof(F^2) = 1.086$

0 Restraints

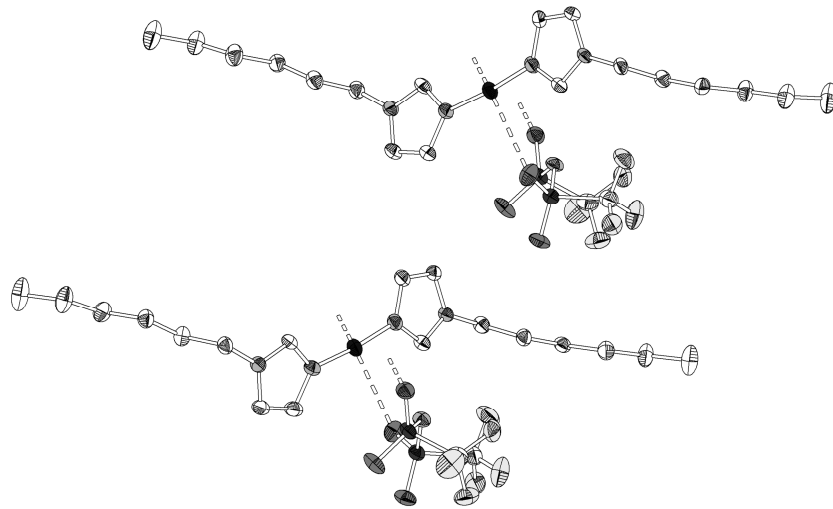
H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1203$
 $wR_2 (I) = 0.1226$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 1.121 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

216 Parameter

 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.725 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$
Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	x	y	z	U_{eq}	x	y	z	U_{eq}	
C(11)	186(7)	2242(5)	2811(11)	64(3)	O(22)	3225(2)	449(2)	2830(2)	40(1)
C(12)	-213(7)	914(6)	2523(18)	66(4)	O(23)	4530(3)	2678(2)	4457(3)	78(1)
C(13)	789(8)	978(5)	2837(11)	63(3)	O(24)	4521(3)	4087(2)	3577(4)	90(1)
C(14)	-1696(13)	2027(8)	2552(14)	110(5)	F(21)	4239(2)	-686(1)	385(2)	48(1)
C(15)	-2047(10)	2143(8)	1490(17)	53(4)	F(22)	2688(2)	-551(2)	701(2)	53(1)
C(16)	1842(14)	2158(14)	3350(17)	94(8)	F(23)	3571(2)	557(1)	398(2)	50(1)
N(11)	1017(5)	1816(4)	2995(5)	34(1)	F(24)	6661(3)	2664(4)	4327(4)	147(2)
N(12)	-568(6)	1726(5)	2546(13)	91(4)	F(25)	6296(4)	3756(4)	5257(4)	169(3)
C(21)	3594(2)	-205(2)	874(3)	38(1)	F(26)	6700(3)	3882(3)	3536(4)	134(2)
C(22)	6235(5)	3407(6)	4232(6)	104(2)	S(21)	3933(1)	-125(1)	2430(1)	29(1)
N(21)	5000	363(2)	2500	29(1)	S(22)	4920(1)	3264(1)	3698(1)	57(1)
N(22)	5000	2771(2)	2500	40(1)	Cu(1)	5000	1568(1)	2500	33(1)
O(21)	4002(2)	-974(1)	2839(2)	35(1)					

[Cu(Im₆)₂]NTf₂ (MS152)**Kristalldaten**C₂₀H₃₂CuF₆N₅O₄S₂*a* = 9.0777(5) Å α = 72.587(5)°*V* = 2847.7(3) Å³*D*_{calc} = 1.512 g·cm⁻³

farbloses Plättchen

M = 648.17 g·mol⁻¹*b* = 17.5978(10) Å β = 83.063(5)°*Z* = 4 μ = 0.988 mm⁻¹0.26 × 0.13 × 0.07 mm³triklin, *P* $\bar{1}$ *c* = 18.8326(12) Å γ = 89.922(5)°*F*(000) = 1336**Datensammlung***T* = 100(2) K*b* = -11 → 11

11981 gemessene Reflexe

*R*_{int} = 0.0000

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

 λ = 0.71073 Å*k* = -22 → 22

11981 unabhängige Reflexe

C(25.00°) = 99.5%*T*_{min} = 0.8292 θ = 1.39 → 26.92°*l* = -23 → 237048 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*)*T*_{max} = 0.8857**Verfeinerung**

11981 Reflexe

Verfeinerung gegen *F*² (vollst. Matrix)*R*₁ (*I* > 2σ(*I*)) = 0.0479*R*₁ (*I*) = 0.1057*GooF*(*F*²) = 0.898

0 Restraints

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

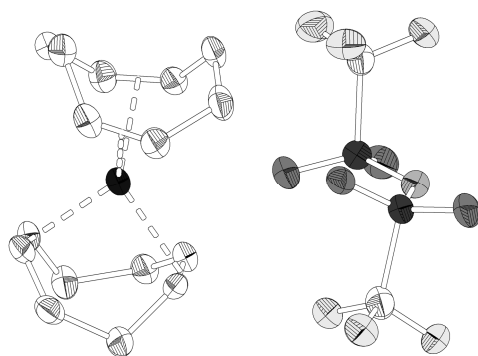
*wR*₂ (*I* > 2σ(*I*)) = 0.0717*wR*₂ (*I*) = 0.0833 $\Delta\rho_{\max}$ = 0.508 e·Å⁻³

690 Parameter

 $\Delta\rho_{\min}$ = -0.479 e·Å⁻³**Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)**

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
C(1)	5089(4)	4357(2)	1142(2)	24(1)	C(103)	8831(4)	-1215(2)	326(2)	28(1)
C(2)	4860(4)	3314(2)	761(2)	25(1)	C(104)	10967(4)	-1645(2)	1902(2)	24(1)
C(3)	5996(4)	3790(2)	324(2)	28(1)	C(105)	9962(4)	-2030(2)	2632(2)	27(1)
C(4)	3107(4)	3348(2)	1906(2)	26(1)	C(106)	10822(4)	-2435(2)	3280(2)	27(1)
C(5)	3739(4)	2973(2)	2634(2)	27(1)	C(107)	9808(5)	-2935(2)	3967(2)	33(1)
C(6)	2562(4)	2560(2)	3278(2)	26(1)	C(108)	10612(5)	-3380(3)	4617(3)	43(1)
C(7)	3216(5)	2083(2)	3973(2)	31(1)	C(109)	9582(6)	-3908(3)	5274(3)	60(2)
C(8)	2055(5)	1626(3)	4610(3)	39(1)	C(110)	5455(4)	1086(2)	-880(2)	26(1)
C(9)	2721(6)	1131(3)	5304(3)	56(1)	C(111)	5235(5)	2293(2)	-805(2)	31(1)
C(10)	9989(4)	6084(2)	-880(2)	23(1)	C(112)	6077(5)	1883(2)	-282(2)	29(1)
C(11)	10177(5)	7291(2)	-793(2)	30(1)	C(113)	4028(4)	1971(2)	-1833(2)	28(1)
C(12)	9071(5)	6879(2)	-281(2)	30(1)	C(114)	5023(4)	2394(2)	-2548(2)	30(1)
C(13)	11898(4)	6971(2)	-1829(2)	27(1)	C(115)	4205(4)	2651(2)	-3236(2)	28(1)
C(14)	11234(4)	7398(2)	-2543(2)	31(1)	C(116)	5190(5)	3109(3)	-3948(3)	37(1)
C(15)	12402(4)	7650(2)	-3231(2)	29(1)	C(117)	4363(5)	3436(3)	-4611(3)	41(1)
C(16)	11748(5)	8112(3)	-3934(3)	35(1)	C(118)	5338(6)	3905(3)	-5331(3)	58(2)
C(17)	12904(5)	8452(3)	-4611(3)	48(1)	C(201)	11631(5)	5416(3)	2529(3)	40(1)
C(18)	12225(6)	8937(4)	-5306(3)	65(2)	C(202)	7144(5)	5147(2)	2795(3)	32(1)
C(101)	9361(4)	-635(2)	1138(2)	24(1)	C(301)	6488(5)	147(2)	2790(3)	34(1)
C(102)	9760(4)	-1695(2)	771(2)	25(1)	C(302)	2110(5)	421(3)	2529(3)	36(1)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
N(1)	6144(3)	4453(2)	565(2)	25(1)	F(201)	10910(3)	5778(2)	2985(2)	47(1)
N(2)	4293(3)	3681(2)	1279(2)	22(1)	F(202)	11442(3)	4636(2)	2859(2)	50(1)
N(3)	8944(4)	6115(2)	-329(2)	26(1)	F(203)	13072(3)	5600(2)	2476(2)	64(1)
N(4)	10758(3)	6778(2)	-1177(2)	24(1)	F(204)	5909(3)	5450(1)	3038(2)	41(1)
N(101)	8582(3)	-549(2)	573(2)	25(1)	F(205)	6768(3)	4457(2)	2704(2)	53(1)
N(102)	10093(3)	-1320(2)	1279(2)	22(1)	F(206)	8033(3)	5017(2)	3316(2)	52(1)
N(103)	6216(4)	1120(2)	-338(2)	26(1)	F(301)	6887(3)	-547(1)	2702(2)	51(1)
N(104)	4836(3)	1785(2)	-1179(2)	23(1)	F(302)	5325(3)	10(2)	3314(2)	52(1)
N(201)	9394(3)	5379(2)	1721(2)	26(1)	F(303)	7588(3)	443(1)	3038(2)	40(1)
N(301)	4778(3)	386(2)	1719(2)	26(1)	F(304)	2616(3)	782(2)	2980(2)	47(1)
O(201)	11934(3)	5238(2)	1226(2)	32(1)	F(305)	2137(3)	-358(2)	2847(2)	49(1)
O(202)	11263(3)	6552(1)	1342(2)	39(1)	F(306)	700(3)	614(2)	2459(2)	63(1)
O(203)	6905(3)	5866(2)	1411(2)	36(1)	S(201)	11041(1)	5708(1)	1602(1)	27(1)
O(204)	8282(3)	6556(1)	2091(2)	35(1)	S(202)	7982(1)	5846(1)	1911(1)	26(1)
O(301)	7407(3)	867(2)	1406(2)	37(1)	S(301)	6073(1)	847(1)	1910(1)	27(1)
O(302)	5685(3)	1559(1)	2092(2)	36(1)	S(302)	3174(1)	713(1)	1595(1)	27(1)
O(303)	2469(3)	245(2)	1222(2)	31(1)	Cu(1)	7521(1)	5303(1)	154(1)	27(1)
O(304)	3092(3)	1560(1)	1328(2)	40(1)	Cu(2)	7402(1)	302(1)	153(1)	26(1)

[Cu(COD)₂]NTf₂ (CPR19)**Kristalldaten**C₁₈ H₂₄ Cu F₆ N O₄ S₂ $a = 8.7546(9) \text{ \AA}$ $\alpha = 87.203(9)^\circ$ $V = 1089.2(2) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.708 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

farbloses Plättchen

 $M = 560.04 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $b = 9.5278(12) \text{ \AA}$ $\beta = 75.720(8)^\circ$ $Z = 2$ $\mu = 1.271 \text{ mm}^{-1}$ $0.24 \times 0.16 \times 0.03 \text{ mm}^3$ triklin, $P \bar{1}$ $c = 14.0366(14) \text{ \AA}$ $\gamma = 73.781(9)^\circ$ $F(000) = 572$ **Datensammlung** $T = 100(2) \text{ K}$ $b = -11 \rightarrow 10$

10710 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.1222$

Absorptionskorrektur: Gaussian

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $k = -12 \rightarrow 11$

4581 unabhängige Reflexe

 $C(25.00^\circ) = 99.8\%$ $T_{\text{min}} = 0.8164$ $\theta = 1.50 \rightarrow 26.78^\circ$ $l = -17 \rightarrow 17$ 2260 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $T_{\text{max}} = 0.9679$ **Verfeinerung**

4581 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix) $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0561$ $R_1 (I) = 0.1175$ $Goof(F^2) = 0.790$

0 Restraints

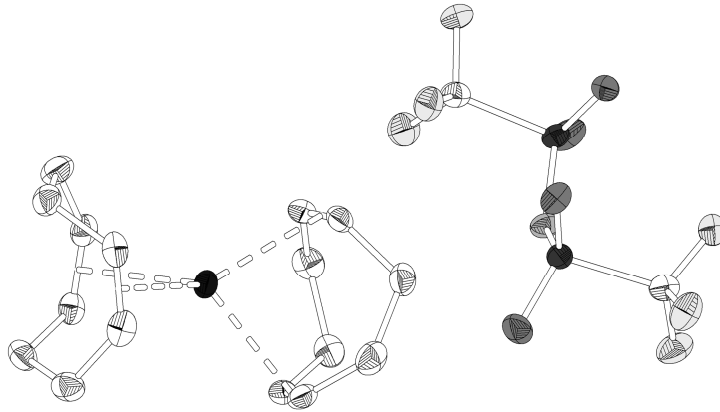
H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1228$ $wR_2 (I) = 0.1379$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.994 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

289 Parameter

 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.979 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ **Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)**

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	9751(7)	-345(7)	2843(5)	48(2)	C(17)	5530(6)	7402(7)	4101(4)	39(2)
C(2)	8341(6)	638(6)	3310(4)	38(1)	C(18)	5696(6)	6483(7)	566(4)	37(1)
C(3)	6907(6)	1424(7)	2882(4)	40(2)	N(1)	4771(5)	7765(5)	2351(3)	34(1)
C(4)	7325(6)	1766(7)	1792(4)	39(2)	O(1)	5515(4)	5221(4)	3062(3)	35(1)
C(5)	8792(6)	2366(6)	1455(4)	35(1)	O(2)	2892(4)	7072(5)	3751(3)	46(1)
C(6)	10401(6)	1581(6)	1116(4)	34(1)	O(3)	7789(4)	6498(5)	1575(3)	43(1)
C(7)	11092(6)	-51(7)	1053(5)	45(2)	O(4)	6367(5)	8829(5)	970(3)	47(1)
C(8)	10204(7)	-918(7)	1804(5)	45(2)	F(1)	7060(4)	7463(4)	3673(2)	44(1)
C(9)	12775(6)	2184(7)	2516(4)	36(1)	F(2)	4662(4)	8758(4)	4431(2)	47(1)
C(10)	12450(6)	1244(7)	3235(4)	38(2)	F(3)	5574(4)	6537(4)	4869(3)	49(1)
C(11)	11792(6)	1541(6)	4311(4)	38(1)	F(4)	4336(4)	7288(4)	322(3)	61(1)
C(12)	10598(6)	3065(6)	4628(4)	37(1)	F(5)	5452(4)	5260(4)	924(3)	48(1)
C(13)	9298(6)	3553(6)	4030(4)	36(2)	F(6)	6877(4)	6200(4)	-266(3)	52(1)
C(14)	9446(6)	4307(6)	3200(4)	36(1)	S(1)	4599(2)	6723(2)	3244(1)	35(1)
C(15)	10891(6)	4825(6)	2647(4)	37(1)	S(2)	6309(2)	7491(2)	1427(1)	37(1)
C(16)	12603(6)	3778(7)	2657(5)	41(2)	Cu(1)	10127(1)	1978(1)	2709(1)	35(1)

[Ag(COD)₂]NTf₂ (CPR25)

Kristalldaten

 C₁₈ H₂₄ Ag F₆ N O₄ S₂
 $a = 14.9810(7) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 2227.85(18) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.802 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

farbloser Block

 $M = 604.37 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $b = 10.5508(4) \text{ \AA}$
 $\beta = 106.841(4)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 1.168 \text{ mm}^{-1}$
 $0.44 \times 0.41 \times 0.23 \text{ mm}^3$

 monoklin, $C 2/c$
 $c = 14.7264(8) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 1216$
Datensammlung
 $T = 100(2) \text{ K}$
 $h = -18 \rightarrow 18$

11527 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0564$

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $k = -13 \rightarrow 13$

2361 unabhängige Reflexe

 $C(25.00^\circ) = 100.0\%$
 $T_{\text{min}} = 0.5021$
 $\theta = 2.40 \rightarrow 26.70^\circ$
 $l = -18 \rightarrow 18$

 2044 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 0.8583$
Verfeinerung

2361 Reflexe

 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0204$
 $R_1 (I) = 0.0252$
 $Goof(F^2) = 0.953$

0 Restraints

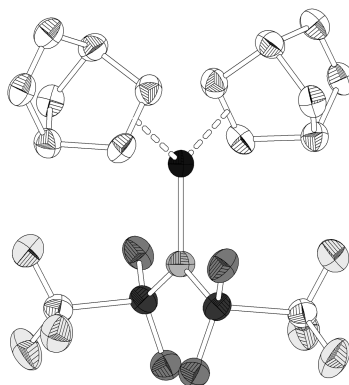
H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0467$
 $wR_2 (I) = 0.0472$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.358 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

146 Parameter

 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.630 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$
Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	x	y	z	U_{eq}	x	y	z	U_{eq}	
C(1)	-1011(1)	2972(2)	918(1)	25(1)	Ag(1)	0	3664(1)	2500	22(1)
C(2)	-1153(1)	2076(2)	1511(1)	23(1)	F(1)	3483(1)	4081(1)	1068(1)	30(1)
C(3)	-1958(1)	2011(2)	1931(1)	27(1)	F(2)	4212(1)	4130(1)	6(1)	33(1)
C(4)	-1806(2)	2692(2)	2888(1)	29(1)	F(3)	3776(1)	2344(1)	448(1)	35(1)
C(5)	-1412(1)	4014(2)	2962(1)	27(1)	N(1)	5000	2662(2)	2500	22(1)
C(6)	-1498(1)	4876(2)	2273(1)	25(1)	O(1)	5756(1)	2512(2)	1243(1)	32(1)
C(7)	-2082(1)	4738(2)	1251(1)	29(1)	O(2)	5564(1)	4647(1)	1830(1)	26(1)
C(8)	-1572(2)	4151(2)	581(1)	32(1)	S(1)	5247(1)	3371(1)	1656(1)	20(1)
C(9)	4112(1)	3487(2)	746(1)	23(1)					

[Cu(η^2 -NBD)₂(NTf₂)] (CPR20)**Kristalldaten**C₁₆ H₁₆ Cu F₆ N O₄ S₂ $a = 17.3208(14) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 1905.7(2) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.840 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

farbloses Plättchen

 $M = 527.96 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $b = 9.2388(5) \text{ \AA}$ $\beta = 107.536(6)^\circ$ $Z = 4$ $\mu = 1.448 \text{ mm}^{-1}$ $0.24 \times 0.15 \times 0.06 \text{ mm}^3$ monoklin, $C2/c$ $c = 12.4896(10) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 1064$ **Datensammlung** $T = 100(2) \text{ K}$ $b = -21 \rightarrow 21$

10594 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.1245$

Absorptionskorrektur: Gaussian

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $k = -11 \rightarrow 11$

2021 unabhängige Reflexe

 $C(25.00^\circ) = ?\%$ $T_{\text{min}} = 0.7695$ $\theta = 2.47 \rightarrow 26.69^\circ$ $l = -15 \rightarrow 15$ 1743 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $T_{\text{max}} = 0.9543$ **Verfeinerung**

2021 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix) $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0350$ $R_1 (I) = 0.0413$ $\text{Goof}(F^2) = 1.035$

0 Restraints

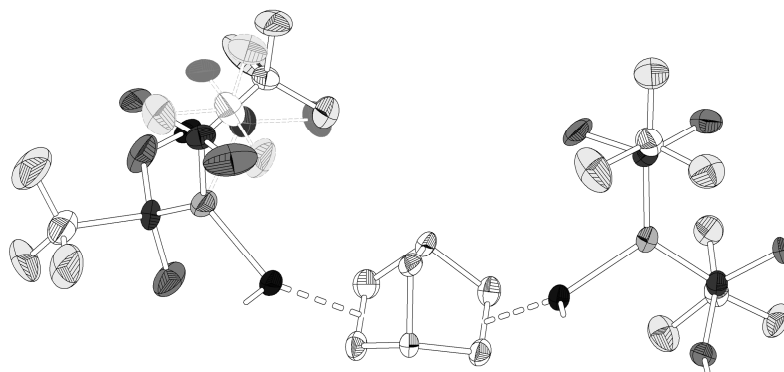
H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0911$ $wR_2 (I) = 0.0938$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.593 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

137 Parameter

 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.556 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ **Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)**

	x	y	z	U_{eq}	x	y	z	U_{eq}	
C(1)	6133(1)	1603(3)	9363(2)	37(1)	N(1)	5000	2635(3)	7500	34(1)
C(2)	6867(1)	5382(3)	8352(2)	37(1)	O(1)	4759(1)	2734(2)	9347(1)	42(1)
C(3)	6168(1)	5298(3)	7249(2)	36(1)	O(2)	4736(1)	333(2)	8462(1)	40(1)
C(4)	5754(1)	6558(3)	7157(2)	36(1)	F(1)	6244(1)	670(2)	10198(1)	58(1)
C(5)	6166(1)	7457(3)	8202(2)	38(1)	F(2)	6442(1)	2867(2)	9777(1)	50(1)
C(6)	7007(1)	7832(3)	8075(2)	41(1)	F(3)	6525(1)	1138(2)	8673(1)	51(1)
C(7)	7418(1)	6608(3)	8170(2)	39(1)	S(1)	5035(1)	1774(1)	8643(1)	34(1)
C(8)	6439(1)	6237(3)	9076(2)	38(1)	Cu(1)	5000	4860(1)	7500	31(1)

[Cu₂(η²:η²-NBD)(NTf₂)₂]_∞ (CPR27)

Kristalldaten

C₁₁ H₈ Cu₂ F₁₂ N₂ O₈ S₄
a = 10.3219(5) Å
 α = 90°
V = 2313.38(18) Å³
*D*_{calc} = 2.238 g·cm⁻³
 farbloses Prisma

M = 779.51 g·mol⁻¹
b = 17.3026(7) Å
 β = 108.269(3)°
Z = 4
 μ = 2.341 mm⁻¹
 0.36 × 0.18 × 0.15 mm³

monoklin, *P* 2₁/*a*
c = 13.6407(6) Å
 γ = 90°
F(000) = 1528

Datensammlung

T = 100(2) K
b = -13 → 12
 17563 gemessene Reflexe
*R*_{int} = 0.1519
 Absorptionskorrektur: Gaussian

λ = 0.71073 Å
k = -21 → 21
 4916 unabhängige Reflexe
C(25.00°) = 100.0%
*T*_{min} = 0.5511

θ = 1.57 → 26.81°
l = -17 → 17
 3627 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*)
*T*_{max} = 0.7041

Verfeinerung

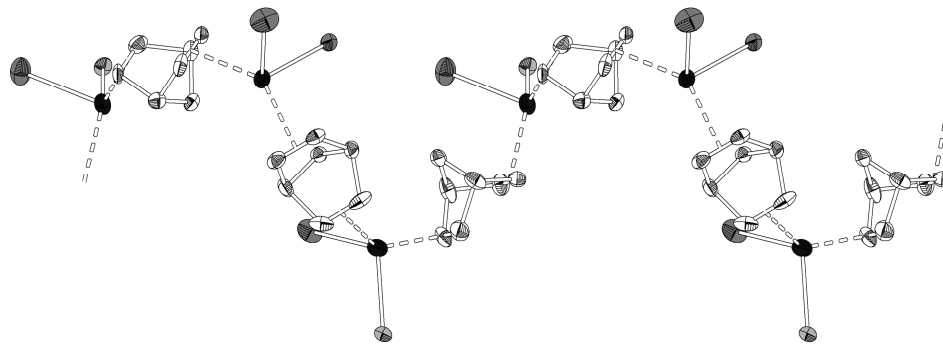
4916 Reflexe
 Verfeinerung gegen *F*² (vollst. Matrix)
*R*₁ (*I* > 2σ(*I*)) = 0.0713
*R*₁ (*I*) = 0.0908
Goof(*F*²) = 1.116

60 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
*wR*₂ (*I* > 2σ(*I*)) = 0.1820
*wR*₂ (*I*) = 0.1902
 $\Delta\rho_{\max}$ = 1.658 e·Å⁻³

417 Parameter
 $\Delta\rho_{\min}$ = -1.017 e·Å⁻³

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}		<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
C(1)	8324(8)	5266(5)	11979(5)	31(2)	O(8)	701(6)	7662(4)	4742(4)	46(2)
C(2)	7510(8)	3154(5)	9250(6)	33(2)	F(1)	9062(5)	5301(3)	12964(3)	38(1)
C(3)	1820(12)	5663(6)	5232(8)	38(3)	F(2)	8289(5)	5965(3)	11563(3)	41(1)
C(3A)	2590(50)	5630(30)	4400(30)	53(10)	F(3)	7069(4)	5056(3)	11904(3)	32(1)
C(4)	1838(10)	8071(7)	3392(7)	53(3)	F(4)	8686(5)	2894(3)	9875(4)	44(1)
C(5)	5506(7)	6131(4)	7856(5)	26(2)	F(5)	7717(7)	3446(3)	8413(4)	59(2)
C(6)	5234(8)	6972(5)	7469(6)	31(2)	F(6)	6654(6)	2552(3)	8977(4)	46(1)
C(7)	6397(8)	7221(4)	7266(5)	26(2)	F(7)	2813(13)	5624(7)	6118(9)	80(4)
C(8)	7404(7)	6545(4)	7522(5)	23(1)	F(8)	1450(8)	4973(4)	4906(6)	53(2)
C(9)	7767(7)	6488(4)	8709(5)	26(2)	F(9)	754(10)	6010(5)	5339(8)	65(3)
C(10)	6611(7)	6246(4)	8902(5)	27(2)	F(7A)	3880(50)	5620(30)	4710(20)	48(9)
C(11)	6393(7)	5861(4)	7199(5)	24(1)	F(8A)	2080(30)	4962(12)	4307(19)	51(6)
N(1)	7978(6)	4516(4)	10186(4)	26(1)	F(9A)	2210(30)	5929(16)	3414(16)	49(6)
N(2)	2954(7)	7004(4)	4937(5)	38(2)	F(10)	2973(6)	7963(5)	3170(4)	77(2)
O(1)	9338(5)	3885(3)	11902(4)	28(1)	F(11)	1529(8)	8835(4)	3360(6)	96(3)
O(2)	10236(5)	4999(3)	11174(4)	26(1)	F(12)	852(7)	7711(5)	2727(4)	79(2)
O(3)	6564(6)	3506(3)	10743(4)	32(1)	S(1)	9099(2)	4575(1)	11306(1)	23(1)
O(4)	5666(6)	4203(4)	9098(5)	44(2)	S(2)	6771(2)	3880(1)	9885(1)	27(1)
O(5)	3682(18)	5764(9)	4317(12)	62(4)	S(3)	2486(3)	6173(2)	4319(2)	30(1)
O(6)	1364(10)	6253(5)	3398(6)	46(2)	S(3A)	2036(9)	6255(5)	5231(6)	32(3)
O(5A)	2520(50)	5940(20)	6260(30)	39(9)	S(4)	2075(2)	7769(1)	4725(1)	27(1)
O(6A)	630(30)	6310(20)	4810(20)	54(9)	Cu(1)	8086(1)	5384(1)	9233(1)	24(1)
O(7)	2901(6)	8340(3)	5360(5)	46(2)	Cu(2)	4874(1)	7115(1)	5900(1)	27(1)

[Ag(η^2 : η^2 -NBD)(NTf₂)]_∞ (CPR26)**Kristalldaten**C₂₇H₂₄Ag₃F₁₈N₃O₁₂S₆ $a = 12.3452(16) \text{ \AA}$ $\alpha = 90^\circ$ $V = 2171.0(4) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 2.204 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

farbloses Prisma

 $M = 1440.46 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $b = 10.3843(9) \text{ \AA}$ $\beta = 90.013(14)^\circ$ $Z = 2$ $\mu = 1.766 \text{ mm}^{-1}$ $0.15 \times 0.15 \times 0.09 \text{ mm}^3$ monoklin, $P 2_1$ $c = 16.9346(17) \text{ \AA}$ $\gamma = 90^\circ$ $F(000) = 1404$ **Datensammlung** $T = 193(2) \text{ K}$ $b = -15 \rightarrow 15$

14146 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0700$

Absorptionskorrektur: Gaussian

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $k = -12 \rightarrow 12$

7159 unabhängige Reflexe

 $C(25.00^\circ) = 87.3\%$ $T_{\text{min}} = 0.7785$ $\theta = 2.04 \rightarrow 25.98^\circ$ $l = -20 \rightarrow 20$ 5534 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $T_{\text{max}} = 0.8763$ **Verfeinerung**

7159 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix) $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0352$ $R_1 (I) = 0.0525$ $Goof(F^2) = 0.931$

1 Restraint

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

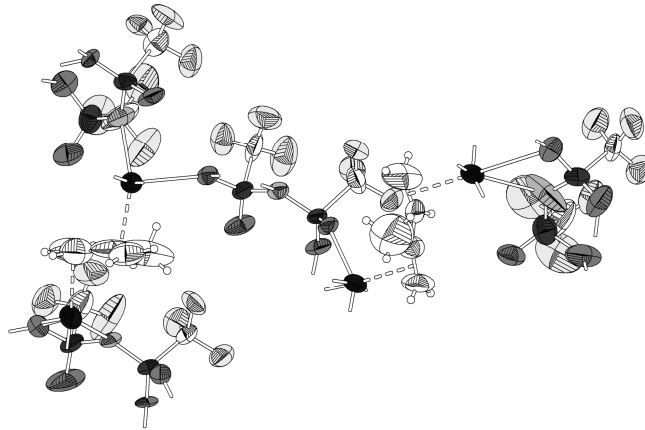
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0763$ $wR_2 (I) = 0.0966$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.687 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

622 Parameter

 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.554 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ **Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)**

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	3025(10)	20323(10)	10147(8)	50(3)	C(26)	-3357(8)	13757(8)	6679(5)	33(2)
C(2)	394(8)	17038(11)	11124(7)	46(3)	C(27)	-3301(7)	15695(8)	7395(5)	23(2)
C(3)	-3601(8)	19469(11)	8571(7)	44(3)	N(1)	1777(5)	18164(7)	10100(4)	27(2)
C(4)	-6042(9)	20131(11)	6226(7)	48(3)	N(2)	-4814(6)	20666(6)	7484(5)	30(2)
C(5)	-707(9)	17116(10)	3970(7)	45(3)	N(3)	-1831(7)	19280(9)	3978(5)	49(2)
C(6)	-2770(8)	21319(10)	4625(7)	39(2)	O(1)	3719(5)	18024(8)	9915(4)	51(2)
C(7)	3019(8)	14952(8)	7819(6)	31(2)	O(2)	3089(5)	18554(6)	11238(4)	41(2)
C(8)	2029(7)	14995(8)	8383(6)	31(2)	O(3)	653(7)	19501(7)	11042(6)	64(3)
C(9)	2421(7)	14840(9)	9097(6)	34(2)	O(4)	-174(5)	18376(8)	9940(5)	59(2)
C(10)	3662(7)	14689(10)	9039(6)	38(2)	O(5)	-3537(5)	18840(6)	7126(4)	33(2)
C(11)	3768(7)	13391(9)	8602(6)	39(3)	O(6)	-2855(5)	20954(6)	7493(4)	39(2)
C(12)	3386(7)	13562(9)	7889(7)	39(2)	O(7)	-5843(5)	18534(5)	7386(4)	35(2)
C(13)	3886(7)	15599(8)	8336(5)	27(2)	O(8)	-6801(5)	20573(6)	7621(5)	42(2)
C(14)	507(6)	17192(8)	7178(5)	28(2)	O(9)	-170(6)	19101(8)	3179(5)	63(2)
C(15)	1424(5)	17956(9)	7595(5)	29(2)	O(10)	40(6)	19175(8)	4626(6)	66(2)
C(16)	954(7)	18780(8)	8056(6)	34(2)	O(11)	-2020(6)	19460(7)	5469(4)	51(2)
C(17)	-285(6)	18601(8)	7995(6)	28(2)	O(12)	-3569(6)	19055(7)	4617(5)	57(2)
C(18)	-537(6)	19041(8)	7154(6)	30(2)	F(1)	2747(10)	20533(9)	9429(6)	128(5)
C(19)	-44(6)	18204(9)	6667(6)	31(2)	F(2)	3991(6)	20754(8)	10270(6)	93(3)
C(20)	-309(6)	17147(8)	7859(5)	23(2)	F(3)	2416(7)	21042(7)	10591(6)	97(3)
C(21)	-2517(7)	14756(8)	6967(6)	28(2)	F(4)	1074(6)	16970(11)	11718(6)	107(4)
C(22)	-2303(7)	15535(8)	6211(6)	30(2)	F(5)	-581(5)	17084(7)	11417(4)	67(2)
C(23)	-3220(7)	16186(8)	6030(5)	25(2)	F(6)	515(9)	16002(6)	10718(7)	118(4)
C(24)	-4069(7)	15826(8)	6666(6)	27(2)	F(7)	-2684(5)	18935(8)	8749(5)	78(2)
C(25)	-4274(8)	14397(8)	6515(5)	31(2)	F(8)	-4368(5)	18653(8)	8762(4)	72(2)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
F(9)	-3697(9)	20478(9)	9052(5)	102(3)	S(1)	2948(2)	18610(2)	10412(1)	31(1)
F(10)	-5251(6)	19568(9)	5837(4)	78(2)	S(2)	647(2)	18460(2)	10525(1)	31(1)
F(11)	-6061(7)	21371(6)	6056(5)	76(2)	S(3)	-3666(2)	19990(2)	7561(1)	26(1)
F(12)	-6984(5)	19615(6)	5984(5)	64(2)	S(4)	-5909(2)	19887(2)	7287(2)	27(1)
F(13)	-1217(8)	16723(7)	4627(5)	93(3)	S(5)	-609(2)	18855(2)	3964(2)	41(1)
F(14)	274(7)	16616(7)	3982(6)	85(3)	S(6)	-2538(2)	19596(2)	4716(2)	32(1)
F(15)	-1240(6)	16658(7)	3368(5)	80(2)	Ag(1)	1789(1)	17095(1)	8912(1)	30(1)
F(16)	-3235(7)	21610(6)	3949(5)	71(2)	Ag(2)	-4677(1)	23089(1)	7685(1)	36(1)
F(17)	-3366(8)	21731(7)	5193(5)	91(3)	Ag(3)	-1962(1)	17814(1)	6468(1)	29(1)
F(18)	-1845(6)	21962(7)	4645(5)	85(2)					

[Ag₂(η^2 : η^2 -Isopren)(NTf₂)₂]_∞ (MS183)**Kristalldaten**

C₉ H₈ Ag₂ F₁₂ N₂ O₈ S₄
 $a = 11.4662(19) \text{ \AA}$
 $\alpha = 85.911(16)^\circ$
 $V = 2261.5(7) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 2.479 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
 farbloses Plättchen

$M = 844.15 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $b = 12.681(2) \text{ \AA}$
 $\beta = 75.823(14)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 2.242 \text{ mm}^{-1}$
 $0.3 \times 0.2 \times 0.06 \text{ mm}^3$

triklin, $P \bar{1}$
 $c = 16.771(3) \text{ \AA}$
 $\gamma = 73.043(14)^\circ$
 $F(000) = 1624$

Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$
 $b = -13 \rightarrow 14$
 18168 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.1121$
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $k = -15 \rightarrow 16$
 9268 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 96.9\%$
 $T_{\text{min}} = 0.539$

$\theta = 1.68 \rightarrow 26.88^\circ$
 $l = -21 \rightarrow 21$
 2808 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 0.8492$

Verfeinerung

9268 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.1008$
 $R_1 (I) = 0.2357$
 $\text{Goodness of fit} (F^2) = 0.891$

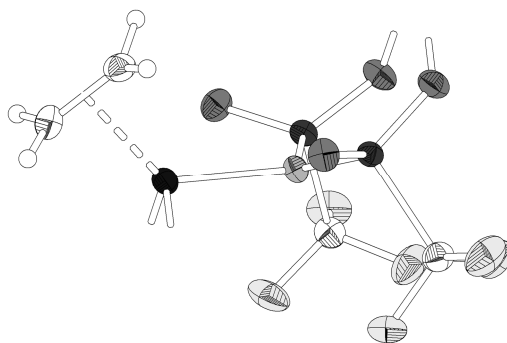
520 Restraints
 H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.2610$
 $wR_2 (I) = 0.3188$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 2.148 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

667 Parameter
 $\Delta\rho_{\text{min}} = -2.315 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
N(1)	5905(17)	2321(11)	1027(7)	72(6)	F(9)	8634(18)	5543(15)	1096(14)	140(8)
S(1)	5662(7)	1722(5)	1887(4)	74(2)	S(4)	6980(4)	7802(4)	-142(3)	50(1)
O(1)	5992(15)	525(10)	1811(9)	72(5)	O(7)	6549(12)	8373(9)	-850(8)	58(4)
O(2)	4422(15)	2164(14)	2331(11)	109(7)	O(8)	6621(13)	8354(10)	621(7)	59(4)
C(1)	6740(20)	1930(15)	2437(12)	106(12)	C(4)	8682(15)	7563(14)	-482(11)	70(7)
F(1)	6690(20)	1397(16)	3132(10)	138(7)	F(10)	9234(12)	7097(11)	96(9)	84(4)
F(2)	6510(20)	2984(12)	2569(12)	143(8)	F(11)	9112(11)	7007(10)	-1190(8)	79(4)
F(3)	7920(16)	1542(16)	2008(11)	128(7)	F(12)	8861(13)	8573(9)	-659(10)	91(5)
S(2)	6487(5)	1751(4)	180(3)	52(1)	N(3)	8116(14)	3457(9)	4901(8)	59(5)
O(3)	6212(12)	749(8)	2(8)	52(4)	S(5)	8651(6)	4114(4)	4146(4)	66(2)
O(4)	6309(15)	2640(9)	-419(8)	71(5)	O(9)	9127(14)	4920(11)	4422(9)	72(4)
C(2)	8188(16)	1275(14)	21(11)	75(7)	O(10)	9400(20)	3495(14)	3449(10)	139(10)
F(4)	8566(10)	493(9)	515(7)	61(3)	C(5)	7263(19)	4995(15)	3829(13)	99(10)
F(5)	8685(12)	1027(13)	-770(8)	102(6)	F(13)	6432(14)	5481(14)	4473(11)	117(6)
F(6)	8557(15)	2161(11)	175(12)	112(6)	F(14)	7540(17)	5736(12)	3291(11)	117(6)
N(2)	6823(13)	6619(9)	-82(7)	45(4)	F(15)	6710(20)	4401(13)	3504(14)	158(10)
S(3)	6485(5)	5906(4)	714(3)	49(1)	S(6)	8029(5)	2260(4)	4962(4)	57(2)
O(5)	5939(11)	5120(9)	469(8)	49(3)	O(11)	8561(13)	1648(10)	4178(8)	67(4)
O(6)	5887(16)	6514(10)	1442(7)	74(5)	O(12)	8366(14)	1730(11)	5676(8)	70(5)
C(3)	7997(17)	4997(14)	819(12)	78(8)	C(6)	6342(15)	2464(12)	5127(11)	59(5)
F(7)	8668(15)	4600(14)	98(11)	130(7)	F(16)	5878(14)	3039(12)	4547(9)	96(5)
F(8)	7825(14)	4204(12)	1335(10)	97(5)	F(17)	5749(11)	2929(11)	5864(8)	79(4)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
F(18)	6138(14)	1455(10)	5159(13)	121(7)	F(24)	8680(20)	9239(19)	1971(17)	213(13)
N(4)	9212(18)	8622(18)	3710(9)	158(13)	Ag(1)	4332(2)	4071(1)	1061(1)	60(1)
S(7)	8593(6)	8347(5)	4633(4)	68(2)	Ag(2)	5355(2)	10247(1)	-1204(1)	56(1)
O(13)	8985(18)	7342(11)	5031(13)	102(7)	Ag(3)	10418(2)	103(2)	3759(1)	83(1)
O(14)	8656(17)	9286(11)	5014(10)	90(6)	Ag(4)	10941(2)	5724(2)	4022(1)	82(1)
C(7)	6946(16)	8563(14)	4640(12)	66(6)	C(9)	2590(30)	5580(20)	1652(16)	104(10)
F(19)	6283(15)	8692(14)	5392(9)	102(5)	C(10)	2780(30)	5080(20)	2296(15)	127(14)
F(20)	6771(14)	7736(11)	4312(10)	96(5)	C(11)	2270(30)	4480(20)	2939(18)	110(10)
F(21)	6449(16)	9492(12)	4264(10)	107(5)	C(12)	2600(30)	4190(30)	3610(14)	132(14)
S(8)	9809(7)	7949(6)	2957(4)	84(2)	C(13)	3670(30)	5550(30)	2690(20)	230(20)
O(15)	9778(18)	6728(12)	3185(12)	124(8)	C(14)	6220(30)	11380(20)	-2215(16)	102(10)
O(16)	11022(12)	7928(12)	2512(8)	76(5)	C(15)	6880(20)	10484(19)	-2520(15)	80(8)
C(8)	8750(20)	8196(19)	2264(14)	149(16)	C(16)	7980(20)	9666(19)	-2491(15)	75(7)
F(22)	7626(16)	8183(13)	2629(10)	104(5)	C(17)	8460(40)	8720(20)	-2795(18)	163(17)
F(23)	9310(20)	7540(20)	1626(13)	201(13)	C(18)	6370(40)	10090(40)	-3210(30)	250(30)

[Cu(C₂H₄)(NTf₂)₂]_∞ (MS142)**Kristalldaten**C₄ H₄ Cu F₆ N O₄ S₂ $a = 5.1697(3) \text{ \AA}$ $\alpha = 76.885(4)^\circ$ $V = 536.13(5) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 2.303 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

farbloses Prisma

 $M = 371.74 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $b = 8.2733(5) \text{ \AA}$ $\beta = 78.792(5)^\circ$ $Z = 2$ $\mu = 2.518 \text{ mm}^{-1}$ $0.42 \times 0.18 \times 0.12 \text{ mm}^3$ triklin, $P \bar{1}$ $c = 13.1211(7) \text{ \AA}$ $\gamma = 87.348(5)^\circ$ $F(000) = 364$ **Datensammlung** $T = 100(2) \text{ K}$ $b = -6 \rightarrow 6$

5604 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0614$

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $k = -10 \rightarrow 10$

2258 unabhängige Reflexe

 $C(25.00^\circ) = 98.9\%$ $T_{\text{min}} = 0.3617$ $\theta = 1.62 \rightarrow 26.70^\circ$ $l = -16 \rightarrow 16$ 2075 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $T_{\text{max}} = 1.0822$ **Verfeinerung**

2258 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix) $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0353$ $R_1 (I) = 0.0376$ $\text{GoodF}(F^2) = 1.049$

0 Restraints

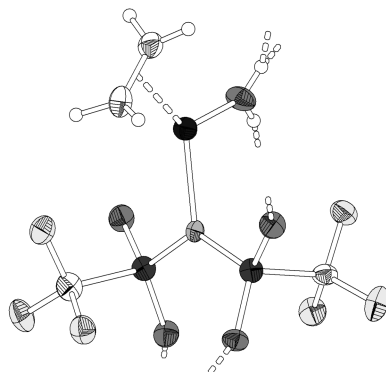
H-Atome frei verfeinert

 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0944$ $wR_2 (I) = 0.0957$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.553 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

179 Parameter

 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.686 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ **Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)**

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	7971(5)	11859(3)	2481(2)	22(1)	F(1)	8670(4)	13273(2)	1775(1)	35(1)
C(2)	7165(5)	7534(3)	4698(2)	21(1)	F(2)	5415(3)	11880(2)	2840(2)	36(1)
C(3)	3332(5)	6257(3)	1022(2)	23(1)	F(3)	9232(3)	11743(2)	3278(1)	31(1)
C(4)	5834(5)	6826(3)	615(2)	23(1)	F(4)	7950(4)	8967(2)	4799(1)	34(1)
N(1)	7368(4)	8542(2)	2547(2)	16(1)	F(5)	4572(3)	7526(2)	4832(1)	32(1)
O(1)	11723(3)	10063(2)	1671(1)	22(1)	F(6)	7922(3)	6333(2)	5434(1)	31(1)
O(2)	7730(4)	10599(2)	862(1)	22(1)	S(1)	8909(1)	10161(1)	1784(1)	15(1)
O(3)	11420(3)	7339(2)	3319(1)	22(1)	S(2)	8631(1)	7143(1)	3380(1)	16(1)
O(4)	7624(4)	5574(2)	3361(1)	23(1)	Cu(1)	4429(1)	7621(1)	1984(1)	18(1)

[Cu(C₂H₄)(H₂O)(NTf₂)] (MS142_a)

Kristalldaten

C₄ H₆ Cu F₆ N O₅ S₂
a = 5.4209(4) Å
α = 90°
V = 1176.21(16) Å³
*D*_{calc} = 2.201 g·cm⁻³
 farblose Nadel

M = 389.76 g·mol⁻¹
b = 13.7373(13) Å
β = 91.239(6)°
Z = 4
μ = 2.307 mm⁻¹
 0.13 × 0.04 × 0.02 mm³

monoklin, *P* 2₁/*n*
c = 15.7984(11) Å
γ = 90°
F(000) = 768

Datensammlung

T = 100(2) K
b = -6 → 6
 5851 gemessene Reflexe
*R*_{int} = 0.0850
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

λ = 0.71073 Å
κ = -15 → 17
 2483 unabhängige Reflexe
C(25.00°) = 99.8%
*T*_{min} = 0.8387

θ = 1.96 → 26.72°
l = -19 → 19
 1406 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*)
*T*_{max} = 0.9149

Verfeinerung

2483 Reflexe
 Verfeinerung gegen *F*² (vollst. Matrix)
*R*₁ (*I* > 2σ(*I*)) = 0.0440
*R*₁ (*I*) = 0.0970
Goof(*F*²) = 0.811

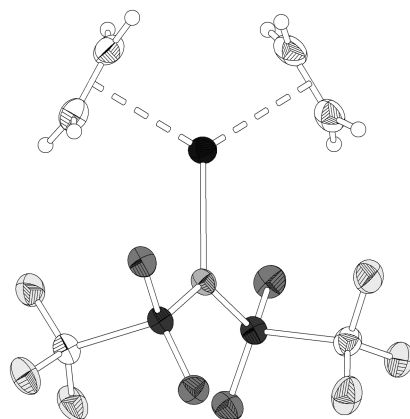
1 Restraints
 H-Atome gemischt verfeinert
*wR*₂ (*I* > 2σ(*I*)) = 0.0639
*wR*₂ (*I*) = 0.0728
*Δρ*_{max} = 0.630 e·Å⁻³

191 Parameter

*Δρ*_{min} = -0.543 e·Å⁻³

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}	
C(1)	1984(9)	5851(4)	6097(3)	26(1)	F(1)	2598(6)	5254(2)	5473(2)	33(1)
C(2)	1827(10)	4140(4)	8924(3)	22(1)	F(2)	591(6)	6569(2)	5750(2)	35(1)
C(3)	3104(11)	2162(4)	5682(3)	28(1)	F(3)	4000(5)	6245(2)	6431(2)	29(1)
C(4)	4253(11)	3030(5)	5617(3)	30(1)	F(4)	13(5)	4767(2)	9028(2)	29(1)
N(1)	1898(8)	4366(3)	7221(2)	19(1)	F(5)	3252(6)	4144(3)	9632(2)	37(1)
O(1)	-1843(7)	4797(3)	6413(2)	27(1)	F(6)	870(6)	3260(2)	8829(2)	32(1)
O(2)	-336(6)	5965(3)	7503(2)	25(1)	S(1)	134(2)	5234(1)	6885(1)	22(1)
O(3)	4603(6)	5426(2)	8195(2)	23(1)	S(2)	3750(2)	4459(1)	8024(1)	21(1)
O(4)	5454(7)	3672(3)	7975(2)	26(1)	Cu(1)	1765(1)	3085(1)	6556(1)	22(1)
O(5)	-1073(8)	2469(3)	7095(3)	30(1)					

[Ag(C₂H₄)₂(NTf₂)] (MS144)**Kristalldaten**

C₆ H₈ Ag F₆ N O₄ S₂
 $a = 8.5641(5) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90.415(5)^\circ$
 $V = 662.71(7) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 2.226 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
 farbloser Block

$M = 444.12 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $b = 9.2010(5) \text{ \AA}$
 $\beta = 110.425(5)^\circ$
 $Z = 2$
 $\mu = 1.918 \text{ mm}^{-1}$
 $0.31 \times 0.2 \times 0.14 \text{ mm}^3$

triklin, $P \bar{1}$
 $c = 9.2383(6) \text{ \AA}$
 $\gamma = 102.694(5)^\circ$

$F(000) = 432$

Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$
 $b = -10 \rightarrow 10$
 10235 gemessene Reflexe
 $R_{\text{int}} = 0.0766$
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $k = -11 \rightarrow 10$
 2800 unabhängige Reflexe
 $C(25.00^\circ) = 100.0\%$
 $T_{\text{min}} = 0.5399$

$\theta = 2.28 \rightarrow 26.73^\circ$
 $l = -11 \rightarrow 11$
 2266 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$T_{\text{max}} = 0.9362$

Verfeinerung

2800 Reflexe
 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)
 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0260$
 $R_1 (I) = 0.0340$
 $\text{Goof}(F^2) = 0.871$

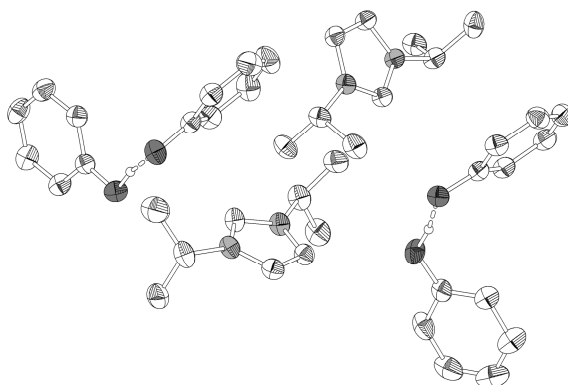
28 Restraints
 H-Atome frei verfeinert
 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0525$
 $wR_2 (I) = 0.0534$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.837 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

213 Parameter

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.869 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}	
C(1)	2731(4)	8156(3)	-1714(3)	26(1)	O(4)	-1919(3)	4890(2)	-1131(2)	31(1)	
C(2)	-3591(4)	6585(3)	-2962(3)	27(1)	F(1)	3631(2)	7872(2)	-300(2)	38(1)	
C(3)	3151(4)	8658(4)	2863(4)	31(1)	F(2)	3694(2)	9274(2)	-2149(2)	36(1)	
C(4)	2499(4)	8423(4)	3979(3)	31(1)	F(3)	2359(2)	6954(2)	-2679(2)	35(1)	
C(5)	-2693(4)	6585(4)	1648(4)	33(1)	F(4)	-3823(2)	7377(2)	-1885(2)	40(1)	
C(6)	-1652(4)	6908(4)	3125(4)	35(1)	F(5)	-3608(2)	7414(2)	-4130(2)	39(1)	
N(1)	-209(3)	7409(3)	-1065(2)	21(1)	F(6)	-4881(2)	5391(2)	-3470(2)	37(1)	
O(1)	-75(3)	8920(2)	-3336(2)	28(1)	S(1)	793(1)	8732(1)	-1745(1)	22(1)	
O(2)	1455(2)	9999(2)	-627(2)	25(1)	S(2)	-1568(1)	5972(1)	-2139(1)	23(1)	
O(3)	-1201(3)	5529(2)	-3444(2)	29(1)	Ag(1)	127(1)	7570(1)	1564(1)	25(1)	

[Pr₂IM]OPh · PhOH (MS055)

Kristalldaten

C₂₁ H₂₈ N₂ O₂
a = 11.2890(4) Å
 α = 90°
V = 3860.0(2) Å³
*D*_{calc} = 1.172 g·cm⁻³
 farblose Nadel

M = 340.45 g·mol⁻¹
b = 14.4365(5) Å
 β = 92.381(3)°
Z = 8
 μ = 0.075 mm⁻¹
 0.4 × 0.08 × 0.08 mm³

monoklin, *P* 2₁/*c*
c = 23.7050(8) Å
 γ = 90°
F(000) = 1472

Datensammlung

T = 100(2) K
b = -14 → 14
 56947 gemessene Reflexe
*R*_{int} = 0.1494
 Absorptionskorrektur: Multi-Scan

λ = 0.71073 Å
k = -18 → 18
 8147 unabhängige Reflexe
C(25.00°) = 99.3%
*T*_{min} = 0.7721

θ = 4.64 → 26.77°
l = -29 → 29
 4698 Reflexe mit *I* > 2σ(*I*)
*T*_{max} = 1.3069

Verfeinerung

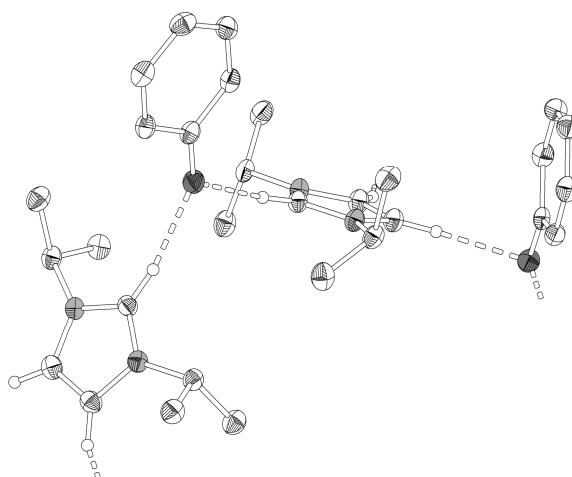
8147 Reflexe
 Verfeinerung gegen *F*² (vollst. Matrix)
*R*₁ (*I* > 2σ(*I*)) = 0.0642
*R*₁ (*I*) = 0.1224
Goof(*F*²) = 0.968

0 Restraints
 H-Atome gemischt verfeinert
*wR*₂ (*I* > 2σ(*I*)) = 0.1310
*wR*₂ (*I*) = 0.1537
 $\Delta\rho_{\max}$ = 0.261 e·Å⁻³

467 Parameter
 $\Delta\rho_{\min}$ = -0.286 e·Å⁻³

Atomkoordinaten (·10⁴) und äquivalente Auslenkungsfaktoren (Å²·10³)

	<i>x</i>	<i>y</i>	\tilde{z}	<i>U</i> _{eq}		<i>x</i>	<i>y</i>	\tilde{z}	<i>U</i> _{eq}
C(11)	-279(2)	-11638(2)	-1914(1)	33(1)	C(42)	-5743(2)	-14174(2)	-893(1)	35(1)
C(12)	-1018(2)	-13042(2)	-1825(1)	35(1)	C(43)	-6874(2)	-14252(2)	-685(1)	42(1)
C(13)	-503(2)	-12999(2)	-2333(1)	35(1)	C(44)	-7865(2)	-14236(2)	-1039(1)	44(1)
C(14)	-1305(2)	-11895(2)	-1017(1)	40(1)	C(45)	-7735(2)	-14138(2)	-1617(1)	42(1)
C(15)	-2640(2)	-11881(2)	-1041(1)	44(1)	C(46)	-6612(2)	-14058(2)	-1830(1)	36(1)
C(16)	-785(3)	-12491(2)	-555(1)	49(1)	C(51)	-2496(2)	-5113(2)	-897(1)	35(1)
C(17)	639(2)	-11766(2)	-2857(1)	39(1)	C(52)	-3298(2)	-5838(2)	-952(1)	39(1)
C(18)	406(3)	-10762(3)	-2952(1)	75(1)	C(53)	-2975(3)	-6728(2)	-781(1)	50(1)
C(19)	1930(2)	-11976(2)	-2744(1)	50(1)	C(54)	-1851(3)	-6900(2)	-544(1)	58(1)
C(21)	-5242(2)	-11856(2)	-1944(1)	30(1)	C(55)	-1072(3)	-6173(3)	-472(1)	57(1)
C(22)	-6087(2)	-10495(2)	-1815(1)	32(1)	C(56)	-1380(2)	-5290(2)	-639(1)	49(1)
C(23)	-5564(2)	-10475(2)	-2322(1)	32(1)	C(61)	2472(2)	-8480(2)	-855(1)	30(1)
C(24)	-6282(2)	-11704(2)	-1037(1)	34(1)	C(62)	1751(2)	-7716(2)	-979(1)	35(1)
C(25)	-7621(2)	-11758(2)	-1051(1)	43(1)	C(63)	2090(2)	-6835(2)	-804(1)	42(1)
C(26)	-5797(2)	-11087(2)	-563(1)	39(1)	C(64)	3141(3)	-6696(2)	-490(1)	44(1)
C(27)	-4318(2)	-11608(2)	-2874(1)	33(1)	C(65)	3846(2)	-7448(2)	-359(1)	40(1)
C(28)	-4651(2)	-12571(2)	-3069(1)	43(1)	C(66)	3526(2)	-8334(2)	-537(1)	36(1)
C(29)	-3017(2)	-11525(2)	-2698(1)	41(1)	N(11)	-862(2)	-12189(1)	-1574(1)	33(1)
C(31)	-650(2)	-9457(2)	-1360(1)	33(1)	N(12)	-52(2)	-12119(2)	-2382(1)	33(1)
C(32)	-704(2)	-9448(2)	-765(1)	39(1)	N(21)	-5872(2)	-11357(1)	-1587(1)	30(1)
C(33)	-1786(3)	-9442(2)	-510(1)	50(1)	N(22)	-5048(2)	-11329(1)	-2393(1)	30(1)
C(34)	-2835(3)	-9421(2)	-830(1)	56(1)	O(31)	368(1)	-9505(1)	-1619(1)	38(1)
C(35)	-2801(2)	-9417(2)	-1413(1)	50(1)	O(41)	-4523(1)	-13963(1)	-1689(1)	33(1)
C(36)	-1727(2)	-9434(2)	-1673(1)	40(1)	O(51)	-2736(2)	-4248(1)	-1078(1)	42(1)
C(41)	-5587(2)	-14073(2)	-1475(1)	30(1)	O(61)	2200(2)	-9343(1)	-1028(1)	36(1)

[Pr₂IM]OPh (MS055_2)**Kristalldaten**C₁₅ H₂₂ N₂ O $a = 9.8013(6) \text{ \AA}$ $\alpha = 106.626(5)^\circ$ $V = 1440.09(16) \text{ \AA}^3$ $D_{\text{calc}} = 1.136 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

farbloses Plättchen

 $M = 246.35 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ $b = 12.3193(8) \text{ \AA}$ $\beta = 90.993(5)^\circ$ $Z = 4$ $\mu = 0.072 \text{ mm}^{-1}$ $0.21 \times 0.18 \times 0.09 \text{ mm}^3$ triklin, $P \bar{1}$ $c = 12.5471(8) \text{ \AA}$ $\gamma = 96.583(5)^\circ$ $F(000) = 536$ **Datensammlung** $T = 100(2) \text{ K}$ $b = -12 \rightarrow 12$

13672 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0641$

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ $k = -15 \rightarrow 15$

6102 unabhängige Reflexe

 $C(25.00^\circ) = 100.0\%$ $T_{\text{min}} = 0.85$ $\theta = 1.70 \rightarrow 26.72^\circ$ $l = -15 \rightarrow 15$ 3581 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$ $T_{\text{max}} = 1.1616$ **Verfeinerung**

6102 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix) $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0381$ $R_1 (I) = 0.0785$ $Goof(F^2) = 0.775$

0 Restraints

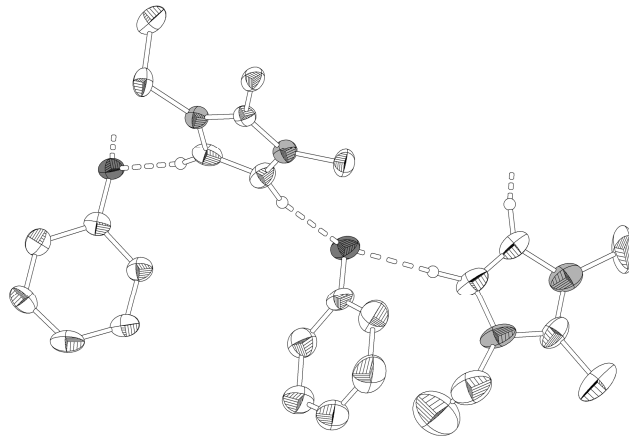
H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0764$ $wR_2 (I) = 0.0832$ $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.169 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

333 Parameter

 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.229 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ **Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)**

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(11)	2430(2)	7019(1)	3428(1)	20(1)	C(31)	9056(2)	5092(1)	2457(1)	22(1)
C(12)	3896(2)	8601(1)	3724(1)	23(1)	C(32)	8060(2)	4110(1)	2118(1)	22(1)
C(13)	3677(2)	8407(1)	4722(1)	23(1)	C(33)	6664(2)	4185(1)	2192(1)	26(1)
C(14)	3060(2)	7565(1)	1713(1)	21(1)	C(34)	6173(2)	5232(2)	2580(1)	28(1)
C(15)	2715(2)	8648(1)	1485(1)	28(1)	C(35)	7123(2)	6213(1)	2904(1)	26(1)
C(16)	4423(2)	7232(2)	1247(1)	27(1)	C(36)	8522(2)	6151(1)	2842(1)	23(1)
C(17)	2213(2)	6891(1)	5381(1)	23(1)	C(41)	3361(2)	9646(1)	7599(1)	19(1)
C(18)	814(2)	7250(2)	5698(1)	31(1)	C(42)	2804(2)	9073(1)	8354(1)	23(1)
C(19)	2190(2)	5603(1)	4956(1)	29(1)	C(43)	1497(2)	9204(1)	8737(1)	25(1)
C(21)	2046(2)	3055(1)	1813(1)	20(1)	C(44)	691(2)	9918(1)	8416(1)	27(1)
C(22)	3375(2)	1675(1)	1612(1)	23(1)	C(45)	1215(2)	10505(1)	7687(1)	27(1)
C(23)	3126(2)	1818(1)	601(1)	23(1)	C(46)	2519(2)	10371(1)	7288(1)	24(1)
C(24)	2713(2)	2644(1)	3584(1)	22(1)	N(11)	3111(1)	7727(1)	2930(1)	20(1)
C(25)	2282(2)	1521(1)	3842(1)	27(1)	N(12)	2762(1)	7418(1)	4520(1)	20(1)
C(26)	4151(2)	3165(2)	4063(1)	27(1)	N(21)	2680(1)	2452(1)	2354(1)	21(1)
C(27)	1962(2)	3229(1)	-132(1)	23(1)	N(22)	2313(1)	2677(1)	729(1)	21(1)
C(28)	423(2)	3234(2)	-253(1)	28(1)	O(31)	10374(1)	5023(1)	2412(1)	26(1)
C(29)	2741(2)	4425(1)	162(1)	26(1)	O(41)	4581(1)	9503(1)	7209(1)	23(1)

[EMMIM]OPh (MS163)

Kristalldaten
 $C_{13}H_{18}N_2O$
 $a = 7.0535(5) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 2465.2(4) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.176 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

farbloses Nadel

 $M = 218.29 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $b = 17.5759(16) \text{ \AA}$
 $\beta = 98.859(6)^\circ$
 $Z = 8$
 $\mu = 0.075 \text{ mm}^{-1}$
 $0.24 \times 0.12 \times 0.06 \text{ mm}^3$

 monoklin, $P2_1/n$
 $c = 20.1249(17) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 944$
Datensammlung
 $T = 100(2) \text{ K}$
 $b = -8 \rightarrow 8$

17674 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.2069$

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $k = -22 \rightarrow 22$

5208 unabhängige Reflexe

 $C(25.00^\circ) = 100.0\%$
 $T_{\text{min}} = 0.9328$
 $\theta = 1.55 \rightarrow 26.75^\circ$
 $l = -21 \rightarrow 25$

 1265 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 1.0471$
Verfeinerung

5208 Reflexe

 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0575$
 $R_1 (I) = 0.2442$
 $\text{Goof}(F^2) = 0.651$

1 Restraint

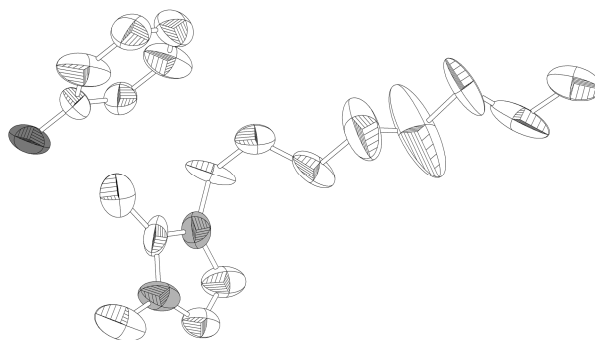
H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0914$
 $wR_2 (I) = 0.1303$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.299 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

295 Parameter

 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.331 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$
Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	11420(6)	56(2)	9017(2)	24(1)	C(33)	3901(6)	1279(3)	7093(3)	37(1)
C(2)	8564(7)	577(2)	9066(2)	34(1)	C(34)	3661(7)	1175(3)	6409(3)	43(1)
C(3)	8292(6)	16(3)	8599(2)	34(1)	C(35)	3676(7)	437(3)	6155(3)	44(1)
C(4)	10435(7)	-963(2)	8158(2)	33(1)	C(36)	3999(6)	-178(3)	6589(2)	35(1)
C(5)	10516(7)	-1687(2)	8562(2)	45(1)	C(41)	5920(7)	2205(3)	9420(2)	38(1)
C(6)	13476(6)	-134(2)	9171(2)	32(1)	C(42)	7432(8)	2754(3)	9598(3)	54(2)
C(7)	11376(7)	1126(2)	9841(2)	37(1)	C(43)	7427(11)	3449(3)	9255(3)	75(2)
C(11)	9017(7)	1556(3)	6654(3)	44(1)	C(44)	5931(12)	3619(3)	8740(3)	83(2)
C(12)	9580(7)	2789(3)	6643(3)	42(1)	C(45)	4501(10)	3105(3)	8534(3)	67(2)
C(13)	9519(7)	2540(3)	6009(3)	44(1)	C(46)	4500(8)	2414(3)	8869(3)	50(2)
C(14)	9092(9)	1261(4)	5476(3)	71(2)	N(1)	10076(5)	-306(2)	8575(2)	28(1)
C(15)	7260(12)	1313(4)	5079(4)	131(3)	N(2)	10496(5)	595(2)	9319(2)	30(1)
C(16)	8741(8)	764(3)	6876(3)	66(2)	N(11)	9144(6)	1769(2)	6024(2)	45(1)
C(17)	9107(10)	2267(4)	7820(3)	106(3)	N(12)	9249(6)	2176(2)	7049(2)	50(1)
C(31)	4302(6)	-89(3)	7301(2)	30(1)	O(31)	4696(4)	-663(2)	7710(2)	32(1)
C(32)	4209(6)	672(2)	7527(2)	33(1)	O(41)	5868(5)	1576(2)	9742(2)	39(1)

[OMMIM]OPh (MS059)**Kristalldaten**

$C_{19}H_{30}N_2O$
 $a = 13.052(5) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$
 $V = 1820.0(10) \text{ \AA}^3$

$D_{\text{calc}} = 1.104 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$
 farbloses Plättchen

$M = 302.45 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$b = 8.1435(17) \text{ \AA}$

$\beta = 108.87(3)^\circ$

$Z = 4$

$\mu = 0.068 \text{ mm}^{-1}$
 $0.3 \times 0.24 \times 0.03 \text{ mm}^3$

monoklin, $P 2_1/a$

$c = 18.096(6) \text{ \AA}$

$\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 664$

Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$

$b = -16 \rightarrow 16$

14327 gemessene Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.2275$

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

$k = -10 \rightarrow 10$

3905 unabhängige Reflexe

$C(25.00^\circ) = 100.0\%$

$T_{\text{min}} = 0.8208$

$\theta = 2.38 \rightarrow 26.95^\circ$

$l = -21 \rightarrow 23$

824 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$T_{\text{max}} = 1.2864$

Verfeinerung

3905 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.1572$

$R_1 (I) = 0.3619$

$Goof(F^2) = 0.956$

21 Restraints

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

$wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.4049$

$wR_2 (I) = 0.4895$

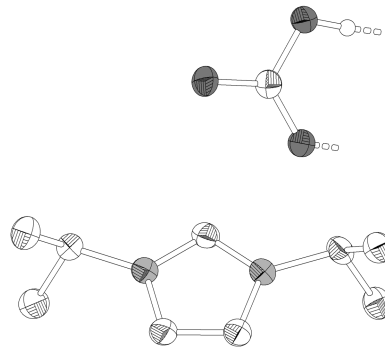
$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.600 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

202 Parameter

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.369 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	4654(8)	3461(14)	5872(6)	69(3)	C(12)	3750(9)	3455(14)	6139(6)	85(3)
C(2)	6275(10)	3881(12)	5695(5)	76(3)	C(13)	3788(12)	1597(15)	4724(6)	102(4)
C(3)	5701(9)	2826(11)	5127(5)	61(3)	C(101)	4016(9)	8812(14)	6711(5)	68(3)
C(4)	5969(10)	5241(13)	6862(4)	85(4)	C(102)	3733(12)	7639(12)	7224(6)	98(4)
C(5)	6442(9)	4257(15)	7582(5)	80(3)	C(103)	4449(12)	7377(18)	7968(6)	97(4)
C(6)	7463(9)	3351(14)	7608(5)	89(4)	C(104)	5452(13)	8050(16)	8226(6)	94(4)
C(7)	8106(11)	2810(30)	8404(8)	172(9)	C(105)	5767(12)	9185(14)	7741(6)	95(4)
C(8)	9193(14)	2790(30)	8704(10)	266(17)	C(106)	5056(9)	9452(16)	7001(5)	81(4)
C(9)	9864(12)	2512(19)	9527(7)	129(6)	N(1)	5626(7)	4200(11)	6138(4)	72(3)
C(10)	10912(12)	1890(20)	9496(5)	137(6)	N(2)	4712(9)	2578(10)	5216(4)	74(3)
C(11)	11767(11)	1641(16)	10258(6)	111(5)	O(101)	3339(6)	9106(9)	5999(3)	83(2)

[Pr₂IM]HCO₃ (MS055_1)

Kristalldaten

 C₁₀ H₁₈ N₂ O₃
 $a = 10.3350(5) \text{ \AA}$
 $\alpha = 90^\circ$
 $V = 1177.80(10) \text{ \AA}^3$
 $D_{\text{calc}} = 1.208 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

farbloser Block

 $M = 214.26 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
 $b = 9.6221(5) \text{ \AA}$
 $\beta = 93.682(4)^\circ$
 $Z = 4$
 $\mu = 0.089 \text{ mm}^{-1}$
 $0.28 \times 0.15 \times 0.15 \text{ mm}^3$

 monoklin, $P 2_1/c$
 $c = 11.8683(6) \text{ \AA}$
 $\gamma = 90^\circ$
 $F(000) = 464$
Datensammlung
 $T = 100(2) \text{ K}$
 $h = -13 \rightarrow 13$

7348 gemessene Reflexe

 $R_{\text{int}} = 0.0992$

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$
 $k = -12 \rightarrow 12$

2490 unabhängige Reflexe

 $C(25.00^\circ) = 99.8\%$
 $T_{\text{min}} = 0.9238$
 $\theta = 1.97 \rightarrow 26.73^\circ$
 $l = -14 \rightarrow 15$

 2036 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
 $T_{\text{max}} = 1.2835$
Verfeinerung

2490 Reflexe

 Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)

 $R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0503$
 $R_1 (I) = 0.0793$
 $Goof(F^2) = 1.084$

0 Restraints

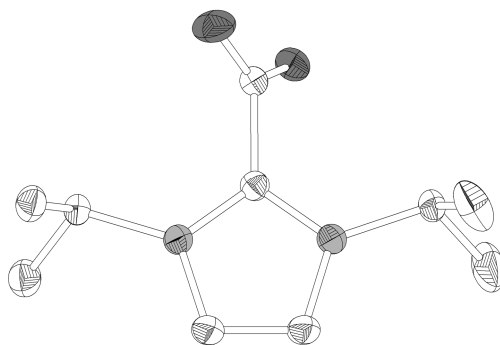
H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

 $wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1396$
 $wR_2 (I) = 0.1869$
 $\Delta\rho_{\text{max}} = 0.560 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

141 Parameter

 $\Delta\rho_{\text{min}} = -0.653 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$
Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
O(01)	1946(1)	-632(1)	9640(1)	30(1)	C(07)	4103(2)	993(2)	5927(2)	33(1)
O(02)	3875(1)	-1439(1)	10238(1)	33(1)	C(09)	-908(2)	1692(2)	7942(2)	30(1)
O(03)	3670(1)	753(1)	9602(1)	28(1)	C(10)	-1896(2)	918(2)	7173(2)	38(1)
N(03)	283(1)	1949(2)	7347(1)	26(1)	C(08)	4448(2)	2942(2)	7357(2)	33(1)
N(01)	2297(1)	1912(2)	6946(1)	26(1)	C(11)	-1442(2)	3057(2)	8359(2)	36(1)
C(06)	3710(2)	1616(2)	7032(2)	28(1)	C(12)	3129(2)	-395(2)	9807(1)	25(1)
C(05)	1632(2)	2669(2)	6104(2)	28(1)	C(02)	1463(2)	1490(2)	7687(2)	26(1)
C(04)	366(2)	2696(2)	6358(2)	29(1)					

Pr₂IMCO₂ (MS116)**Kristalldaten**

C₁₀H₁₆N₂O₂
 $a = 10.6266(9) \text{ \AA}$

$\alpha = 90^\circ$

$V = 1118.79(19) \text{ \AA}^3$

$D_{\text{calc}} = 1.165 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$

farbloses Prisma

$M = 196.25 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$

$b = 10.8232(12) \text{ \AA}$

$\beta = 114.557(6)^\circ$

$Z = 4$

$\mu = 0.082 \text{ mm}^{-1}$

$0.42 \times 0.27 \times 0.21 \text{ mm}^3$

monoklin, $P 2_1/c$

$c = 10.6948(10) \text{ \AA}$

$\gamma = 90^\circ$

$F(000) = 424$

Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$

$b = -13 \rightarrow 13$

12570 gemessene Reflexe

$R_{\text{int}} = 0.0666$

Absorptionskorrektur: Multi-Scan

$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$

$k = -12 \rightarrow 13$

2367 unabhängige Reflexe

$C(25.00^\circ) = 99.9\%$

$T_{\text{min}} = 0.7981$

$\theta = 2.11 \rightarrow 26.80^\circ$

$l = -13 \rightarrow 13$

1825 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$

$T_{\text{max}} = 1.2788$

Verfeinerung

2367 Reflexe

Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)

$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0386$

$R_1 (I) = 0.0515$

$Goof(F^2) = 1.043$

0 Restraints

H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert

$wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.1013$

$wR_2 (I) = 0.1045$

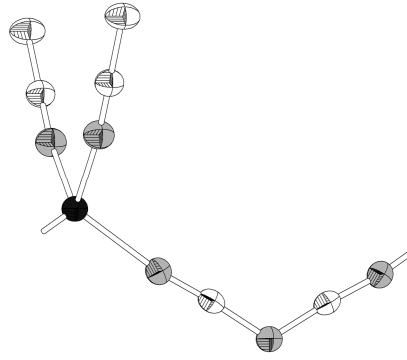
$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.225 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

131 Parameter

$\Delta\rho_{\text{min}} = -0.188 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
C(1)	7092(1)	1617(1)	8947(1)	18(1)	C(8)	4792(1)	2093(1)	9011(1)	21(1)
C(2)	7321(1)	3266(1)	7828(1)	23(1)	C(9)	4555(1)	3212(1)	9748(1)	27(1)
C(3)	6103(1)	3368(1)	7937(1)	23(1)	C(10)	3502(1)	1765(1)	7731(1)	25(1)
C(4)	7374(1)	392(1)	9734(1)	19(1)	N(1)	7924(1)	2170(1)	8463(1)	20(1)
C(5)	9239(1)	1656(1)	8502(1)	21(1)	N(2)	5971(1)	2334(1)	8637(1)	20(1)
C(6)	10397(2)	2578(2)	9157(2)	45(1)	O(1)	8439(1)	380(1)	10821(1)	24(1)
C(7)	9039(2)	1308(2)	7060(2)	40(1)	O(2)	6499(1)	-425(1)	9191(1)	33(1)

[Cu(DCA)(CH₃CN)₂]_∞ (MS083)

Kristalldaten

C ₆ H ₆ CuN ₅	$M = 211.71 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$	orthorhombisch, $P n m m$
$a = 5.5378(4) \text{ \AA}$	$b = 7.5222(5) \text{ \AA}$	$c = 10.5307(11) \text{ \AA}$
$\alpha = 90^\circ$	$\beta = 90^\circ$	$\gamma = 90^\circ$
$V = 438.67(6) \text{ \AA}^3$	$Z = 2$	
$D_{\text{calc}} = 1.603 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\mu = 2.440 \text{ mm}^{-1}$	$F(000) = 212$
farbloses Prisma	$0.45 \times 0.27 \times 0.12 \text{ mm}^3$	

Datensammlung

$T = 100(2) \text{ K}$	$\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$	$\theta = 3.33 \rightarrow 26.72^\circ$
$h = -7 \rightarrow 6$	$k = -9 \rightarrow 8$	$l = -13 \rightarrow 13$
4132 gemessene Reflexe	528 unabhängige Reflexe	510 Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$
$R_{\text{int}} = 0.0966$	$C(25.00^\circ) = 100.0\%$	
Absorptionskorrektur: Multi-Scan	$T_{\text{min}} = 0.375$	$T_{\text{max}} = 0.7832$

Verfeinerung

528 Reflexe	0 Restraints	40 Parameter
Verfeinerung gegen F^2 (vollst. Matrix)	H-Atome für idealisierte Geometrie berechnet und verfeinert	
$R_1 (I > 2\sigma(I)) = 0.0319$	$wR_2 (I > 2\sigma(I)) = 0.0642$	
$R_1 (I) = 0.0324$	$wR_2 (I) = 0.0647$	
$\text{Goof}(F^2) = 1.100$	$\Delta\rho_{\text{max}} = 0.881 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$	$\Delta\rho_{\text{min}} = -1.081 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$

Atomkoordinaten ($\cdot 10^4$) und äquivalente isotrope Auslenkungsfaktoren ($\text{\AA}^2 \cdot 10^3$)

	x	y	z	U_{eq}		x	y	z	U_{eq}
Cu(1)	3774(1)	2500	2500	24(1)	C(3)	-269(4)	2500	405(2)	27(1)
N(1)	8017(5)	7500	2500	27(1)	C(2)	-2413(4)	2500	-398(2)	32(1)
N(2)	5812(3)	4654(2)	2500	27(1)	C(1)	6781(3)	6015(3)	2500	23(1)
N(3)	1401(3)	2500	1042(2)	30(1)					

4 Literaturverzeichnis

- [1] *STOE X-AREA* und *X-RED*, **2001**, Stoe & Cie GmbH, Darmstadt.
- [2] B. Oelkers, *α -Diiminkomplexe in ionischen Flüssigkeiten – Immobilisierung durch Sulfonatanker und solvatochrome Effekte*, Dissertation, Marburg, **2011**.
- [3] A. Altomare, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, *J. Appl. Cryst.* **1993**, *26*, 343-350.
- [4] A. Altomare, M. C. Burla, M. Camalli, G. L. Cascarano, C. Giacovazzo, A. Guagliardi, A. G. G. Moliterni, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 115-119.
- [5] M. C. Burla, R. Caliendo, M. Camalli, B. Carrozzini, G. L. Cascarano, L. De Caro, C. Giacovazzo, G. Polidori, R. Spagna, *J. Appl. Cryst.* **2005**, *38*, 381-388.
- [6] P. T. Beurskens, G. Beurskens, R. de Gelder, J. M. M. Smits, S. Garcia-Granda, R. O. Gould, *DIRDIF-2008*, **2008**, Crystallography Laboratory, University of Nijmegen, The Netherlands.
- [7] L. Palatinus, G. Chapuis, *J. Appl. Cryst.* **2007**, *40*, 786-790.
- [8] G. M. Sheldrick, *Acta Cryst. A* **2008**, *64*, 112-122.
- [9] L. J. Farrugia, *J. Appl. Cryst.* **1999**, *32*, 837-838.
- [10] C. B. Hübschle, *SHELXLE*, **2011**, Georg-August-Universität Göttingen.
- [11] A. L. Spek, *PLATON, A Multipurpose Crystallographic Tool*, **2011**, Utrecht University, The Netherlands.
- [12] K. Brandenburg, *DIAMOND 3.2g*, **2011**, Crystal Impact GbR, Bonn.