

# **Synthesen, Strukturen und Eigenschaften Cobalt(II)-basierter Ionischer Flüssigkeiten**

Dissertation

zur

Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium (Dr. rer. nat.)

an der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Universität Rostock

vorgelegt von

Dipl.-Chem. Tim Peppel, geb. am 21.05.1983 in Hagenow

aus Rostock

Rostock, 28.02.2010

urn:nbn:de:gbv:28-diss2010-0113-3

1. Gutachter: Prof. Dr. M. Köckerling  
Institut für Chemie  
Abt. Anorganische Chemie - Festkörperchemie  
Universität Rostock
2. Gutachter: Prof. Dr. A. Schulz  
Institut für Chemie  
Abt. Anorganische Chemie  
Universität Rostock
3. Gutachter: Prof. Dr. I. Krossing  
Institut für Anorganische und Analytische Chemie  
Albert-Ludwigs-Universität Freiburg

Tag der Verteidigung: 13.07.2010

## Kurzdarstellung

Ionische Flüssigkeiten stehen derzeit aufgrund ihrer ungewöhnlichen und für Anwendungen nützlichen Eigenschaften im Fokus vieler Untersuchungen. Übergangsmetallbasierte Ionische Flüssigkeiten haben darüber hinaus interessante magnetische Eigenschaften. Ausgehend von Arbeiten auf dem Gebiet imidazoliumbasierter Tetrahalogenidocobaltate(II), Verbindungen mit tetraedrisch koordinierten  $[\text{CoX}_4]^{2-}$ -Komplexanionen ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ), wurde diese Gruppe Co(II)-basierter Ionischer Flüssigkeiten um Komplexanionen des Typs  $[\text{Co}(\text{NCX})_4]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ ) bzw.  $[\text{CoBr}_3\text{Chin}]^-$  ( $\text{Chin} = \text{Chinolin}$ ) erweitert. Die so dargestellten Verbindungen zeichnen sich durch eine Reihe interessanter Eigenschaften, die so nicht bzw. nur bedingt bei ähnlichen, tetraedrisch koordinierten Tetrahalogenidometallaten gefunden werden können: Verbindungen des Typs  $(\text{AlkMIm})_2[\text{Co}(\text{NCX})_4]$  ( $\text{AlkMIm} = 1\text{-Alkyl-3-methylimidazolium}$ ,  $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ ) sind in hohen Ausbeuten auf einer Vielzahl synthetischer Routen zugänglich und zeichnen sich durch niedrige Glasübergangstemperaturen (bis zu  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ), hohe thermische Stabilitäten ( $< 250\text{ }^\circ\text{C}$ ), hervorragende Stabilität gegen Wasser und Luftsauerstoff, sowie durch sehr gute Löslichkeiten in Lösungsmitteln wie Aceton, Acetonitril, Nitromethan und selbst in Wasser aus. Die neu dargestellten Verbindungen wurden intensiv mittels thermischer, spektroskopischer, magnetischer, sowie weiterer physikochemischer Methoden (Dichtebestimmungen, Viskositätsmessungen, Bestimmung der Oberflächenspannungen, Leitfähigkeitsmessungen und Bestimmungen der Verdampfungsenthalpien) untersucht. 25 Substanzen konnten mittels Einkristallstrukturanalyse hinsichtlich ihres Aufbaus im Festkörper analysiert werden.

## Abstract

Ionic Liquids have attracted great interest in recent investigations not least because of their special and useful properties. Transition metal based Ionic Liquids exhibit interesting magnetic properties in addition. The class of tetrahedrally coordinated tetrahalogenidocobaltates(II)  $[\text{CoX}_4]^{2-}$  has been successfully expanded to  $[\text{Co}(\text{NCX})_4]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ ) and  $[\text{CoBr}_3\text{Chin}]^-$  ( $\text{Chin} = \text{quinoline}$ ), respectively, based complex anions. The synthesized substances feature interesting properties, which cannot be found in comparable tetrahalogenio-metallates: Substances of the type  $(\text{AlkMIm})_2[\text{Co}(\text{NCX})_4]$  ( $\text{AlkMIm} = 1\text{-alkyl-3-methylimidazolium}$ ,  $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ ) can be isolated in high yield in a variety of synthetic pathways. They show low glass transition temperatures (down to  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ), high thermal stabilities (up to  $250\text{ }^\circ\text{C}$ ), are moisture and air insensitive, and are soluble in solvents such as acetone, acetonitrile, nitromethane or even in water. The new compounds were thoroughly thermally, spectroscopically, and magnetically investigated. Further physico chemical properties (densities, viscosities, surface tensions, conductivities and vaporization enthalpies) were also measured. Single crystal X-Ray structures have been established for 25 of the new substances.





*Für  
Judith*

*„... , daß jüngere Kräfte sich dieses Studiums  
annehmen und das von mir Erstrebte in  
vollkommenerem Maße durchführen möchten. ...“*

Paul Walden in: „Über einige zusammengesetzte  
Rhodan- und Cyanverbindungen.“  
[*Z. Anorg. Chem.* **1900**, 23, 373-377.]



## Danksagung

Die vorliegende Arbeit wurde von Oktober 2007 bis Januar 2010 in der Abteilung Anorganische Chemie – Festkörperchemie im Institut für Chemie der Universität Rostock angefertigt. Zu großem Dank verpflichtet bin ich Prof. Dr. M. Köckerling für die Aufnahme in die Arbeitsgruppe und die interessante wie auch spannende Aufgabenstellung. Besonders bedanken möchte ich mich für die stets freundliche und fachkundige Betreuung bei allen Fragen und Problemen. Für die finanzielle Unterstützung danke ich der DFG und dem SPP 1191 – „Ionic Liquids“.

Bei Prof. Dr. H. Reinke und Prof. Dr. A. Schulz bedanke ich mich für die Bereitstellung der Einkristall-Diffraktometer und des DSC-Gerätes.

Zudem danke ich den Mitarbeitern der gesamten Arbeitsgruppe für die stets freundliche Unterstützung bei allen Fragen, insbesondere Dr. A. Flemming und A. Bernsdorf. Bei C. Schmidt bedanke ich mich für die Unterstützung bei der Synthese von Ausgangssubstanzen. Herrn Dr. H. Rohm danke ich für die kritische Auseinandersetzung mit dieser Arbeit.

Bei Prof. Dr. W. Bensch bedanke ich mich für die Bereitstellung des PPMS und der FARADAY-Waage und bei M. Rasmussen und H. Lühmann für die Durchführung der magnetischen Untersuchungen.

Zu Dank verpflichtet bin ich zudem Frau A. Weihs für die Anfertigung der MIR-Spektren, Frau B. Schimanski, Frau B. Goronzi und Frau H. Borgwaldt für die Anfertigung der NMR-Spektren und Frau S. Pries für die Durchführung der Elementaranalysen. Weiterhin bedanke ich mich bei Dr. J. Lehmann, Dr. S. Verevkin, M. Geppert-Rybczynska, R. Ralys für die Durchführung der Messungen einer Vielzahl physikochemischer Eigenschaften. Frau A. Schulz danke ich für die Wassergehaltsbestimmungen.

Ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern und mein außerordentlicher Dank gilt meiner Verlobten Judith, die mich in den letzten Jahren immer wieder mit Mut, Ansporn und Liebe antrieb, diese Dissertation voranzutreiben und mich in jeder noch so schwierigen Phase unterstützte.



# INHALTSVERZEICHNIS

<b>ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS .....</b>	<b>VI</b>
<b>1. Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2. Motivation und Zielsetzung .....</b>	<b>8</b>
<b>3. Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>10</b>
<b>3.1. Synthesen und thermische Eigenschaften.....</b>	<b>10</b>
<b>3.2. MIR-spektroskopische Untersuchungen.....</b>	<b>19</b>
<b>3.3. UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen .....</b>	<b>23</b>
3.3.1. Verbindungen mit $[\text{CoX}_4]^{2-}$ -Komplexanionen ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) .....	23
3.3.2. Verbindungen mit $[\text{Co}(\text{NCX})_4]^{2-}$ -Komplexanionen ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ ) .....	25
3.3.3. Verbindungen mit $[\text{CoBr}_3\text{Chin}]^-$ -Komplexanionen.....	26
<b>3.4. Weitere physikochemische Untersuchungen .....</b>	<b>28</b>
3.4.1. Dichten.....	28
3.4.2. Viskositäten.....	29
3.4.3. Oberflächenspannungen .....	30
3.4.4. Ionenleitfähigkeiten .....	31
3.4.5. Verdampfungsenthalpien .....	32
<b>3.5. Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften .....</b>	<b>33</b>
<b>3.6. Festkörperstrukturen.....</b>	<b>37</b>
3.6.1. $(\text{PropargylMIm})_2[\text{CoBr}_4]$ .....	37
3.6.2. $(\text{DBTMIm})_2[\text{CoBr}_4]$ .....	40
3.6.3. $\text{DEMDIm}[\text{CoCl}_4]$ .....	42
3.6.4. $\text{DBMDIm}[\text{CoCl}_4]$ .....	44
3.6.5. $(\text{DMIm})_2[\text{Co}(\text{NCO})_4]$ .....	46
3.6.6. $\text{EMDIm}[\text{Co}(\text{NCO})_4]$ .....	49
3.6.7. $\text{PMDIm}[\text{Co}(\text{NCO})_4]$ .....	52
3.6.8. $\text{DMDIm}[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ .....	54
3.6.9. $\text{EMDIm}[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ .....	57
3.6.10. $\text{HexMDIm}[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ .....	60
3.6.11. $\text{EMIm}[\text{CoBr}_3\text{Chin}]$ .....	62
3.6.12. $\text{BMIm}[\text{CoBr}_3\text{Chin}]$ .....	66
3.6.13. $\text{HexMIm}[\text{CoBr}_3\text{Chin}]$ .....	68
3.6.14. $\text{NonMIm}[\text{CoBr}_3\text{Chin}]$ .....	71

<b>4. Zusammenfassung.....</b>	<b>75</b>
<b>5. Ausblick .....</b>	<b>79</b>
<b>6. Literaturverzeichnis .....</b>	<b>81</b>
<b>ANHANG .....</b>	<b>94</b>
<b>7. Experimenteller Teil.....</b>	<b>94</b>
<b>7.1. Untersuchungsmethoden.....</b>	<b>94</b>
7.1.1. NMR-Spektroskopie.....	94
7.1.2. IR-Spektroskopie .....	94
7.1.3. UV/Vis-Spektroskopie.....	94
7.1.4. Elementaranalysen .....	94
7.1.5. Wassergehaltsbestimmung.....	94
7.1.6. Röntgenstrukturanalysen.....	95
7.1.7. Untersuchungen zum Magnetismus .....	95
7.1.8. Dichten.....	96
7.1.9. Viskositäten.....	96
7.1.10. Oberflächenspannungen .....	96
7.1.11. Ionenleitfähigkeiten .....	96
7.1.12. Verdampfungsenthalpien.....	97
7.1.13. Thermische Untersuchungen - DSC .....	97
<b>7.2. Arbeitstechniken und Chemikalien .....</b>	<b>98</b>
<b>7.3. Spezielle Synthesemethoden.....</b>	<b>100</b>
7.3.1. Synthese von 1,3-Dimethyl-2,4,5-triphenylimidazoliumbromid – DMLBr .....	101
7.3.1.1. 1,3-Dimethyl-2,4,5-triphenylimidazoliumiodid – DMLI .....	101
7.3.1.2. 1,3-Dimethyl-2,4,5-triphenylimidazoliumhexafluoridophosphat – DMLPF <sub>6</sub> .....	102
7.3.1.3. 1,3-Dimethyl-2,4,5-triphenylimidazoliumbromid – DMLBr .....	103
7.3.2. Synthese von 1,2,3,4,5-Pentamethylimidazoliumbromid – PeMImBr:.....	103
7.3.2.1. 1,2,3,4,5-Pentamethylimidazoliumiodid – PeMImI.....	104
7.3.2.2. 1,2,3,4,5-Pentamethylimidazoliumhexafluoridophosphat – PeMImPF <sub>6</sub> .....	104
7.3.2.3. 1,2,3,4,5-Pentamethylimidazoliumbromid – PeMImBr.....	105
7.3.3. Synthese von 1,3-Dibutyl-2,4,5-trimethylimidazoliumbromid – DBTMImBr .....	106
7.3.4. Synthese von (AlkMIm) <sub>2</sub> [CoBr <sub>4</sub> ] .....	107
7.3.4.1. (PentMIm) <sub>2</sub> [CoBr <sub>4</sub> ].....	108
7.3.4.2. (HexMIm) <sub>2</sub> [CoBr <sub>4</sub> ].....	108
7.3.7.3. (HeptMIm) <sub>2</sub> [CoBr <sub>4</sub> ].....	108
7.3.7.4. (OctMIm) <sub>2</sub> [CoBr <sub>4</sub> ] .....	108

7.3.4.5. (NonMIm) <sub>2</sub> [CoBr <sub>4</sub> ] .....	108
7.3.4.6. (iPMIm) <sub>2</sub> [CoBr <sub>4</sub> ] .....	109
7.3.4.7. (iBMIm) <sub>2</sub> [CoBr <sub>4</sub> ] .....	109
7.3.4.8. (AllylMIm) <sub>2</sub> [CoBr <sub>4</sub> ] .....	109
7.3.4.9. (PropargylMIm) <sub>2</sub> [CoBr <sub>4</sub> ] .....	109
7.3.5. Synthese von (DML) <sub>2</sub> [CoBr <sub>4</sub> ], (PeMIm) <sub>2</sub> [CoBr <sub>4</sub> ] und (DBTMIm) <sub>2</sub> [CoBr <sub>4</sub> ] .....	110
7.3.5.1. (DML) <sub>2</sub> [CoBr <sub>4</sub> ] .....	110
7.3.5.2. (PeMIm) <sub>2</sub> [CoBr <sub>4</sub> ] .....	110
7.3.5.3. (DBTMIm) <sub>2</sub> [CoBr <sub>4</sub> ] .....	110
7.3.6. Synthese von DiAlkMDIm[CoCl <sub>4</sub> ] .....	111
7.3.6.1. DMDIm[CoCl <sub>4</sub> ] .....	111
7.3.6.2. DEMDIm[CoCl <sub>4</sub> ] .....	112
7.3.6.3. DPMDIm[CoCl <sub>4</sub> ] .....	112
7.3.6.2. DBMDIm[CoCl <sub>4</sub> ] .....	112
7.3.7. Synthese von Kalium-tetraisothiocyanatocobaltat(II) – K <sub>2</sub> [Co(NCS) <sub>4</sub> ] .....	112
7.3.8. Synthese von (AlkMIm) <sub>2</sub> [Co(NCS) <sub>4</sub> ] .....	113
7.3.8.1. (DMIm) <sub>2</sub> [Co(NCS) <sub>4</sub> ] .....	114
7.3.8.2. (EMIm) <sub>2</sub> [Co(NCS) <sub>4</sub> ] .....	115
7.3.8.3. (PMIm) <sub>2</sub> [Co(NCS) <sub>4</sub> ] .....	116
7.3.8.4. (iPMIm) <sub>2</sub> [Co(NCS) <sub>4</sub> ] .....	116
7.3.8.5. (BMIm) <sub>2</sub> [Co(NCS) <sub>4</sub> ] .....	116
7.3.8.6. (iBMIm) <sub>2</sub> [Co(NCS) <sub>4</sub> ] .....	116
7.3.8.7. (PentMIm) <sub>2</sub> [Co(NCS) <sub>4</sub> ] .....	117
7.3.8.8. (HexMIm) <sub>2</sub> [Co(NCS) <sub>4</sub> ] .....	117
7.3.8.9. (HeptMIm) <sub>2</sub> [Co(NCS) <sub>4</sub> ] .....	117
7.3.8.10. (OctMIm) <sub>2</sub> [Co(NCS) <sub>4</sub> ] .....	117
7.3.8.11. (NonMIm) <sub>2</sub> [Co(NCS) <sub>4</sub> ] .....	117
7.3.8.12. (AllylMIm) <sub>2</sub> [Co(NCS) <sub>4</sub> ] .....	118
7.3.8.13. (PropargylMIm) <sub>2</sub> [Co(NCS) <sub>4</sub> ] .....	118
7.3.9. Synthese von (DML) <sub>2</sub> -, (PeMIm) <sub>2</sub> - und (DBTMIm) <sub>2</sub> [Co(NCS) <sub>4</sub> ] .....	118
7.3.9.1. (DML) <sub>2</sub> [Co(NCS) <sub>4</sub> ] .....	119
7.3.9.2. (PeMIm) <sub>2</sub> [Co(NCS) <sub>4</sub> ] .....	119
7.3.9.3. (DBTMIm) <sub>2</sub> [Co(NCS) <sub>4</sub> ] .....	120
7.3.10. Synthese von AlkMDIm[Co(NCS) <sub>4</sub> ] und DiAlkMDIm[Co(NCS) <sub>4</sub> ] .....	120
7.3.10.1. DMDIm[Co(NCS) <sub>4</sub> ] .....	121
7.3.10.2. DEMDIm[Co(NCS) <sub>4</sub> ] .....	121
7.3.10.3. EMDIm[Co(NCS) <sub>4</sub> ] .....	121

7.3.10.4. PMDIm[Co(NCS) <sub>4</sub> ]	121
7.3.10.5. HexMDIm[Co(NCS) <sub>4</sub> ]	121
7.3.11. Synthese von (AlkMIm) <sub>2</sub> [Co(NCO) <sub>4</sub> ]	122
7.3.11.1. (DMIm) <sub>2</sub> [Co(NCO) <sub>4</sub> ]	123
7.3.11.2. (EMIm) <sub>2</sub> [Co(NCO) <sub>4</sub> ]	123
7.3.11.3. (PMIm) <sub>2</sub> [Co(NCO) <sub>4</sub> ]	123
7.3.11.4. (iPMIm) <sub>2</sub> [Co(NCO) <sub>4</sub> ]	123
7.3.11.5. (BMIm) <sub>2</sub> [Co(NCO) <sub>4</sub> ]	123
7.3.11.6. (iBMIm) <sub>2</sub> [Co(NCO) <sub>4</sub> ]	124
7.3.11.7. (PentMIm) <sub>2</sub> [Co(NCO) <sub>4</sub> ]	124
7.3.11.8. (HexMIm) <sub>2</sub> [Co(NCO) <sub>4</sub> ]	124
7.3.11.9. (HeptMIm) <sub>2</sub> [Co(NCO) <sub>4</sub> ]	124
7.3.11.10. (OctMIm) <sub>2</sub> [Co(NCO) <sub>4</sub> ]	125
7.3.11.11. (NonMIm) <sub>2</sub> [Co(NCO) <sub>4</sub> ]	125
7.3.11.12. (AllylMIm) <sub>2</sub> [Co(NCSO) <sub>4</sub> ]	125
7.3.11.13. (PropargylMIm) <sub>2</sub> [Co(NCO) <sub>4</sub> ]	125
7.3.12. Synthese von (DML) <sub>2</sub> -, (PeMIm) <sub>2</sub> - und (DBTMIm) <sub>2</sub> [Co(NCO) <sub>4</sub> ]	125
7.3.12.1. (DML) <sub>2</sub> [Co(NCO) <sub>4</sub> ]	126
7.3.12.2. (PeMIm) <sub>2</sub> [Co(NCO) <sub>4</sub> ]	126
7.3.12.3. (DBTMIm) <sub>2</sub> [Co(NCO) <sub>4</sub> ]	126
7.3.13. Synthese von AlkMDIm[Co(NCO) <sub>4</sub> ] und DiAlkMDIm[Co(NCO) <sub>4</sub> ]	127
7.3.13.1. DMDIm[Co(NCO) <sub>4</sub> ]	127
7.3.13.2. DBMDIm[Co(NCO) <sub>4</sub> ]	128
7.3.13.3. EMDIm[Co(NCO) <sub>4</sub> ]	128
7.3.13.4. PMDIm[Co(NCO) <sub>4</sub> ]	128
7.3.14. Synthese von AlkMIm[CoBr <sub>3</sub> Chin]	128
7.3.14.1. EMIm[CoBr <sub>3</sub> Chin]	129
7.3.14.2. BMIm[CoBr <sub>3</sub> Chin]	129
7.3.14.3. HexMIm[CoBr <sub>3</sub> Chin]	130
7.3.14.4. HeptMIm[CoBr <sub>3</sub> Chin]	130
7.3.14.5. OctMIm[CoBr <sub>3</sub> Chin]	130
7.3.14.6. NonMIm[CoBr <sub>3</sub> Chin]	130
7.3.14.7. AllylMIm[CoBr <sub>3</sub> Chin]	131
7.3.14.8. PropargylMIm[CoBr <sub>3</sub> Chin]	131
<b>7.4. Kristallographische Daten</b>	<b>132</b>
7.4.1. (PropargylMIm) <sub>2</sub> [CoBr <sub>4</sub> ]	132
7.4.2. (DBTMIm) <sub>2</sub> [CoBr <sub>4</sub> ]	135



7.4.3.	DEMIm[CoCl <sub>4</sub> ]	139
7.4.4.	DBMIm[CoCl <sub>4</sub> ]	142
7.4.5.	(DMIm) <sub>2</sub> [Co(NCO) <sub>4</sub> ]	146
7.4.6.	EMIm[Co(NCO) <sub>4</sub> ]	151
7.4.7.	PMDIm[Co(NCO) <sub>4</sub> ]	156
7.4.8.	DMDIm[Co(NCS) <sub>4</sub> ]	161
7.4.9.	EMIm[Co(NCS) <sub>4</sub> ]	165
7.4.10.	HexMDIm[Co(NCS) <sub>4</sub> ]	170
7.4.11.	EMIm[CoBr <sub>3</sub> Chin]	175
7.4.12.	BMIm[CoBr <sub>3</sub> Chin]	180
7.4.13.	HexMIm[CoBr <sub>3</sub> Chin]	184
7.4.14.	NonMIm[CoBr <sub>3</sub> Chin]	189
7.4.15.	Liste der Einkristallröntgenstrukturanalysen	195
<b>7.5.</b>	<b>Magnetische Daten</b>	<b>196</b>

## ABKÜRZUNGSVERZEICHNIS

A	Ausbeute
Ac	Acetyl
Alk	Alkyl
22bpy	2,2'-Bipyridyl
44bpy	4,4'-Bipyridyl
AlkMIm	1-Alkyl-3-methylimidazolium
AllylMIm	1-Allyl-3-methylimidazolium
BDC	1,4-Benzoldicarboxylat
BDMIm	1-Butyl-2,3-dimethylimidazolium
BMIm	1-Butyl-3-methylimidazolium
btec	1,2,4,5-Benzotetracarboxylat
BTC	Benzen-1,3,5-tricarboxylat
C <sub>12</sub> MDIm	12,12'-(Dodecan-1,12-diyl)bis(1-methylimidazolium)
C <sub>12</sub> MIm	1-Dodecyl-3-methylimidazolium
CAS	Chemical Abstract Service
Chin	Chinolin
Cy <sub>2</sub> Im	1,3-Dicyclohexylimidazolium
d	Dublett
D-H <sub>2</sub> -Cam	D-Camphersäure
DiPDMIm	1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazol-2-yliden
DiPDMImH	1,3-Diisopropyl-4,5-dimethylimidazolium
DiPIIm	1,3-Diisopropylimidazol-2-yliden
DiPIImH	1,3-Diisopropylimidazolium
DMDIm	3,3'-Dimethyl-1,1'-methylenäimidazolium
DMIm	1,3-Dimethylimidazolium
DMIOP	1,2-Dimethyl-3-(propoxymethyl)-imidazolium
dmit	1,3-Dithiol-2-thion-4,5-dithiolat
EDMIm	1-Ethyl-2,3-dimethylimidazolium
EMDIm	3,3'-(Ethan-1,2-diyl)bis(1-methylimidazolium)
EMIm	1-Ethyl-3-methylimidazolium

FIR	Fernes Infrarot: 30 – 500 cm <sup>-1</sup>
GC	Gaschromatographie
h	Stunde(n)
HexMDIm	3,3'-(Hexan-1,6-diyl)bis(1-methylimidazolium)
HexMIm	1-Hexyl-3-methylimidazolium
hfa	Hexafluoracetylacetonat
HMIm	1-Methylimidazolium
HOMO	Highest Occupied Molecular Orbital – Höchst besetztes Molekülorbital
IL	Ionic Liquid(s): Ionische Flüssigkeit(en)
Im-H	Imidazol
<sup>i</sup> PMIm	1-Methyl-3- <sup>iso</sup> propylimidazolium
IR	Infrarot
J	Gesamtdrehimpulsquantenzahl
K, k	Kelvin, BOLTZMANN-Konstante
L	Bahndrehimpulsquantenzahl
Lit.	Literatur
m	Multipllett
max.	Maximum
Me	Methyl
MIL	Magnetic Ionic Liquid(s) - Magnetische Ionische Flüssigkeit(en)
MIR	Mittleres Infrarot: 500 – 4000 cm <sup>-1</sup>
NIR	Nahes Infrarot: 4000 – 12500 cm <sup>-1</sup>
nm	Nanometer: 10 <sup>-9</sup> Meter
NMI	1-Methylimidazol
NMR	Nuclear Magnetic Resonance - Magnetische Kernresonanz
NonMDIm	9,9'-(Nonan-1,9-diyl)bis(1-methylimidazolium)
NonMIm	1-Methyl-3-n-nonylimidazolium
nta	2-Naphthoyltrifluoracetonat
NTf <sub>2</sub>	Bis(trifluormethylsulfonyl)imid
OctMDIm	3,3'-(Octan-1,8-diyl)bis(1-methylimidazolium)
OctMIm	1-Methyl-3-n-octylimidazolium
PC <sub>6</sub> C <sub>6</sub> C <sub>6</sub> C <sub>14</sub>	Tri-n-hexyl-n-tetradecylphosphonium
PentMIm	1-Methyl-3-pentylimidazolium

PMDIm	3,3'-(Propan-1,3-diyl)bis(1-methylimidazolium)
PMIm	1-Methyl-3-propylimidazolium
PPMS	Physical Property Measurement System
RT	Raumtemperatur (20 – 25 °C)
RTIL	Room Temperatur Ionic Liquid(s): bei RT flüssige IL
s	Singulett
S	Spingquantenzahl
Schmp.:	Schmelzpunkt
t	Triplett
T	Temperatur
TED	Triethylendiamin
TMA	Benzen-1,3,5-tricarboxylat
TMS	Tetramethylsilan
tta	2-Thenoyltrifluoracetonat
UV/Vis	Ultraviolett/Visuell
V	Volt
$\delta$	Chemische Verschiebung, Deformationsschwingung
$\eta$	dynamische Viskosität
$\Theta$	WEISS-Konstante
$\kappa$	Ionenleitfähigkeit
$\lambda$	Wellenlänge
$\mu$	magnetisches Moment
$\nu$	Wellenzahl, Valenzschwingung, kinematische Viskosität
$\nu_a$	asymmetrische Valenzschwingung
$\nu_s$	symmetrische Valenzschwingung
$\rho$	Dichte
$\sigma$	Oberflächenspannung
$\chi$	magnetische Suszeptibilität

## 1. Einleitung

Das Forschungsgebiet der „Ionischen Flüssigkeiten“ (Ionic Liquids, ILs) hat in den letzten drei Jahrzehnten eine stürmische Entwicklung erfahren, welche nicht zuletzt durch die Anwendung der bei Raumtemperatur flüssigen Chloridoaluminatschmelzen [1] von 1,3-Dialkylimidazolium-Salzen durch WILKES und der Einführung anderer, hydrolyse-unempfindlicher Anionen wie zum Beispiel die des Tetrafluoridoborat-  $[\text{BF}_4]^-$ , Hexafluoridophosphat-  $[\text{PF}_6]^-$  oder Bis(trifluormethylsulfonyl)imid-Anions  $(\text{F}_3\text{C-SO}_2)_2\text{N}^-$  ( $\text{NTf}_2^-$ ) geprägt wurde [2]. Dieses Phänomen lässt sich gut an der stetig steigenden Zahl der verzeichneten Verweise allein zum Thema „ionic liquids“ im SciFinder® des Chemical Abstract Services verdeutlichen (vgl. Abbildung 1-1).

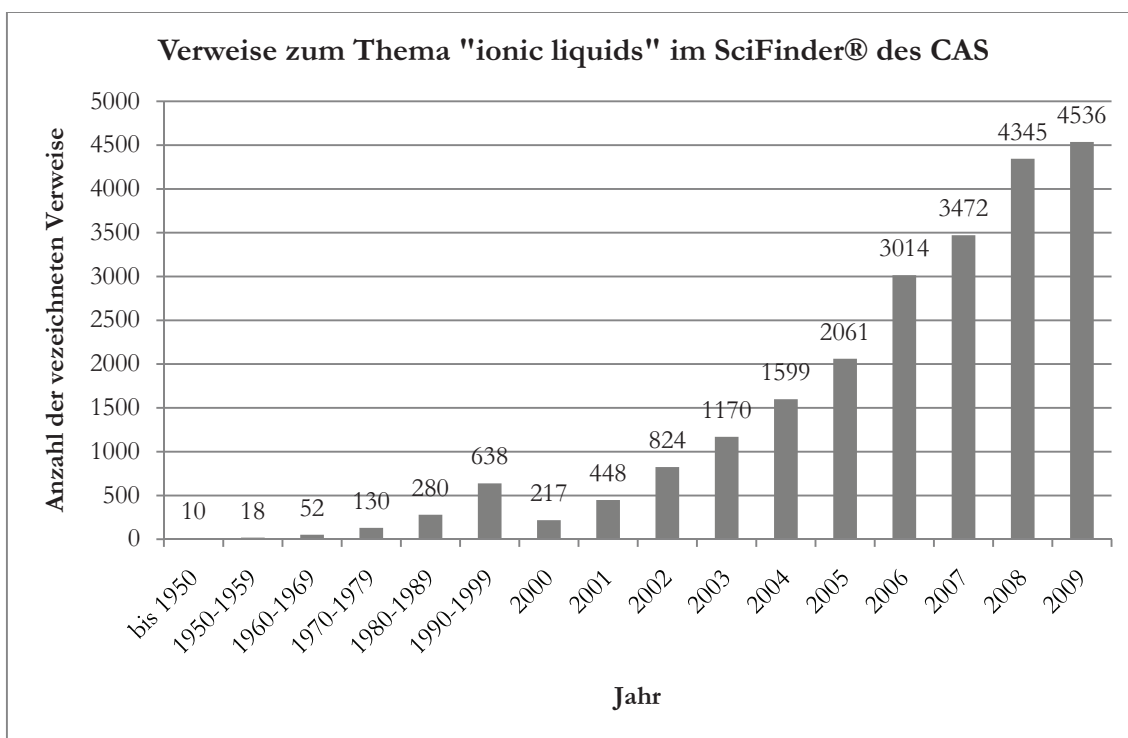
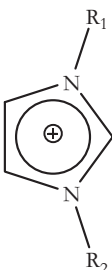
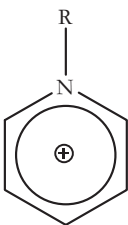
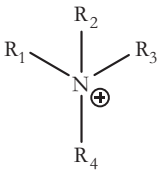
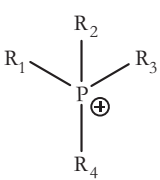


Abb. 1-1: Verweise zum Thema „ionic liquids“ im SciFinder® des CAS bis zum Jahr 2009.

Der Begriff „Ionische Flüssigkeit“ wird im heutigen Sinne nur für Salze verwendet, die einen Schmelzpunkt unterhalb von 100 °C aufweisen. Von „Room Temperatur Ionic Liquids“ (RTIL) spricht man, wenn Verbindungen vorliegen, die bereits bei Raumtemperatur oder bei noch tieferen Temperaturen im flüssigen Aggregatzustand vorliegen. Die am meisten genutzten Ionischen Flüssigkeiten bestehen häufig aus einem

der vier Grundtypen von Kationen (1,3-Dialkylimidazolium-, N-Alkylpyridinium-, Tetraalkylammonium- und Tetraalkylphosphonium-Ionen) und einem für das jeweilige Anwendungsgebiet geeigneten Anion (vgl. Tabelle 1-1).

Kationen	Anionen
1,3-Dialkylimidazolium: 	Halogenid: $\text{Cl}^-$ , $\text{Br}^-$ , $\text{I}^-$  Thiocyanat: $\text{SCN}^-$  Acetat: $\text{OAc}^-$
N-Alkylpyridinium: 	Tetrafluoridoborat: $\text{BF}_4^-$  Tetrachloridoaluminat: $\text{AlCl}_4^-$  Tetrachloridoferrat(III): $\text{FeCl}_4^-$
Tetraalkylammonium: 	Hexafluoridophosphat: $\text{PF}_6^-$  Trifluormethansulfonat: $\text{CF}_3\text{SO}_3^-$
Tetraalkylphosphonium: 	Bis(trifluormethylsulfonyl)imid: $(\text{F}_3\text{C-SO}_2)_2\text{N}^-$  Alkylsulfonat: $\text{R-SO}_3^-$  schwach koordinierende: $[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ , $[\text{Al}\{\text{OC}(\text{CF}_3)_3\}_4]^-$

Tab. 1-1: Auswahl einiger Kombinationen aus Kationen und Anionen in Ionischen Flüssigkeiten.

Im Gegensatz zu herkömmlichen anorganischen Salzen ( $\text{NaCl}$ ,  $\text{KBr}$  o.ä.) sind bei ILs durch die auftretende Ladungsdelokalisierung und die verminderten Symmetrien die

Gitterenergien so weit verringert, dass Erstarrungspunkte zum Teil unterhalb von -80 °C erreicht werden können.

Zum ersten Mal berichtete WALDEN 1914 über diese neue Art von Flüssigkeiten [3]. Bis in die 80er Jahre des vergangenen Jahrhunderts galten diese Verbindungen jedoch nur als Laborkuriositäten und ihnen wurde wenig Beachtung zuteil. Durch die immensen Kombinationsmöglichkeiten von Kat- und Anionen lassen sich ILs mit den unterschiedlichsten Eigenschaften synthetisieren, wodurch ein zielgerichtetes Design für spezielle Anwendungen möglich wird, sodass sich der Begriff „Designer Solvents“ für diese Art von Verbindungen durchgesetzt hat. Der prinzipielle Syntheseweg zur Gewinnung Ionischer Flüssigkeiten auf Basis von 1-Alkyl-3-methylimidazoliumverbindungen unterteilt sich in 2 Schritte: 1. Die Umsetzung von *N*-Methylimidazol mit entsprechenden Alkylhalogeniden führt zur Alkylierung des zweiten Stickstoffatoms im Imidazolring und somit zu 1-Alkyl-3-methylimidazoliumsalzen mit den entsprechenden Halogenid-Ionen als Anionen (analog zur MENSCHUTKIN-Reaktion [79]); 2. Der Austausch des Anions durch das gewünschte Gegenion erfolgt durch Säure-Base-Reaktionen oder durch Salz-Metathesen (analog zur FINKELSTEIN-Reaktion [80]). Die Umsetzung erfolgt heutzutage vorzugsweise lösungsmittelfrei, um Verunreinigung durch Lösungsmittel zu verhindern. Weiterhin empfiehlt sich der Einsatz von Ultraschall oder Mikrowellen, um eine schonendere Synthese zu erreichen und somit Nebenprodukte zu minimieren [76-78]. Die Synthese von Ionischen Flüssigkeiten auf Imidazolium-Basis erweist sich als sehr effizient mit quantitativen Ausbeuten, kurzen Reaktionszeiten und durch die Verwendung günstiger, kommerziell erhältlicher Chemikalien als relativ preiswert. Durch die große Variabilität im Hinblick auf die Flüssigbereiche der ILs ist auch eine zielgerichtete kinetische Kontrolle von chemischen Reaktionen sehr gut möglich. Einen hohen Stellenwert haben ILs bisher im Bereich der „Green Chemistry“ erlangt. Durch den sehr geringen Dampfdruck eignen sich ILs besonders für den Ersatz herkömmlicher organischer Lösungsmittel, da sie zusätzlich zu ihrer Nichtflüchtigkeit ähnliche, in Teilen sogar bessere, Lösungseigenschaften für organische, metallorganische, aber auch anorganische Substanzen aufweisen. Erste Veröffentlichungen, in denen ILs als Reaktionsmedien und Katalysatoren für organische Reaktionen eingesetzt wurden, erschienen in den 1980er Jahren. Hierbei wurden ILs erfolgreich als FRIEDEL-CRAFTS-Katalysatoren und für nucleophile aromatische Substitutionen eingesetzt [38, 39]. Weiterhin haben ILs bereits ihr Leistungspotential als wirksame Katalysatoren in GRIGNARD-Reaktionen oder in der

MANNICH-Reaktion bewiesen [4-6]. Durch die zum Teil enorm großen Reduktionspotentiale von bis zu -3,0 V gegenüber der Normalwasserstoffelektrode eignen sich besonders Tetraalkylammonium- und Pyrolidiniumionen in ILs zur elektrolytischen Gewinnung nahezu aller Metalle. Dadurch ist es möglich geworden, zum Beispiel nano- und mikrokristallines Aluminium, dünne Tantalschichten und graues Selen auf elektrochemischem Wege zugänglich zu machen [7-9].

Ionische Flüssigkeiten, die auf Metallhalogeniden des Zn, Fe und Sn basieren, konnten erfolgreich durch ABBOTT et al. dargestellt werden [10, 11]. BROWN et al. haben mit 1-Butyl-3-methylimidazolium-tetracarbonylcobalt(-1) BMIm[Co(CO)<sub>4</sub>], eine Cobalt-haltige RTIL darstellen können, die katalytische Aktivität bei der Debromierung von 2-Bromketonen zeigt [12]. Ionische Flüssigkeiten dienen nicht nur als effiziente Reaktionsmedien und Katalysatoren, sondern auch als leicht zugängliche Vorstufen in der Synthese von N-Heterocyclischen Carbenen (NHC) [40-42], einer mittlerweile enorm angewachsenen Substanzklasse, die als effektive Liganden in N-Heterocyclischen Carben-Komplexen (NHC-Komplexe) ihre Anwendung finden. NHC-Komplexe haben ihrerseits ihr großes Potential als Katalysatoren zeigen können [42-45, 75].

Es ist in jüngster Vergangenheit durch die Synthese Magnetischer Ionischer Flüssigkeiten (MILs – „Magnetic Ionic Liquids“) gelungen, ein neues, interessantes und hoch aktuelles Forschungsgebiet zu eröffnen. Das erste hinreichend untersuchte Beispiel ist das 1-Butyl-3-methylimidazolium-tetrachloroferrat(III) [13-15]. Physikochemische Untersuchungen, wie zum Beispiel zur Bildung von Lokalstrukturen in MILs [53], zum neuartigen Aggregationsverhalten supramolekularer Systeme mit MILs und Azobenzol [55] oder auch dem Einfluss von Wasser auf das magnetische Verhalten der MILs [56] zeigen, dass die Forschung auf dem Gebiet der magnetischen ILs hochaktuell ist. Erste Anwendungsgebiete von MILs haben sich z.B. im Schützen von Hydroxylgruppen, in der Oxidation von Ethern zu Aldehyden und Ketonen, in möglichen Batterie-Systemen und in magnetischen Manipulationen von Materialien in MILs eröffnet [54, 57, 58]. Weiterhin können metallhaltige ILs auch als effektive Katalysatoren für viele Reaktionstypen eingesetzt werden. Ebenso wie gewöhnliche ILs können sie als Katalysatoren in FRIEDEL-CRAFTS-Reaktionen [65], in SUZUKI-Kreuzkupplungen [72], in KHARASCH-Additionsreaktionen [66], als wiederverwendbare Katalysatoren in der selektiven, zweiphasigen Hydrierung von Dienen zu Monoenen [71] oder für Hydroxymethylierungen



in wässrigen Systemen dienen [69]. Erfolgreich konnten auch Polymere in übergangsmetallhaltigen ILs synthetisiert werden [59-61]. Mögliche Einsatzgebiete von metallhaltigen ILs reichen von der Benutzung als aktive Oxidationsmittel [63, 70, 73] über den Einsatz als effiziente und recyclebare Katalysatoren in der lösungsmittelfreien Synthese von 3,4-Dihydropyrimidinen [64], in der Schützung von Silylethern von Nucleosiden [74], der extraktiven Entschwefelung von Treibstoffen [68] bis hin zur Anwendung als stationäre Phasen in GC-Säulen bei der Bestimmung von Aktivitätskoeffizienten von organischen Lösungsmitteln bei unendlicher Verdünnung [51, 52]. Li et al. berichteten 2009 erstmals über chirale MILs, die ausgehend von Aminosäuren synthetisiert werden können [67].

Festkörperstrukturelle Untersuchungen von übergangsmetallhaltigen, Imidazolium basierten Ionischen Flüssigkeiten an Einkristallen sind für die folgenden Verbindungen in der Literatur bereits beschrieben worden:

<b>3d-Metalle:</b>		
<b>Ti</b>	<b>V</b>	<b>Cr</b>
(BmIm) <sub>2</sub> [TiCl <sub>6</sub> ] ·2CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> [21], DiPDmImH[TiF <sub>5</sub> DiPDmIm] [22]	(EMIm) <sub>2</sub> [VOCl <sub>4</sub> ] [16]	(BmIm) <sub>2</sub> [CrCl <sub>3</sub> ] <sub>3</sub> (OMe) <sub>2</sub> [114]
<b>Mn</b>	<b>Fe</b>	<b>Co</b>
(BmIm) <sub>2</sub> [MnCl <sub>4</sub> ] [23], (BmIm) <sub>2</sub> [MnBr <sub>4</sub> ] [24]	(EMIm) <sub>2</sub> [FeCl <sub>4</sub> ] [86], (BmIm) <sub>2</sub> [FeCl <sub>4</sub> ] [23], (BDMIm) <sub>4</sub> [Fe <sup>II</sup> Cl <sub>4</sub> ][Fe <sup>III</sup> Cl <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [125]	(EMIm) <sub>2</sub> [CoCl <sub>4</sub> ] [17], (BmIm) <sub>2</sub> [CoCl <sub>4</sub> ] [23], (BmIm) <sub>2</sub> [CoBr <sub>4</sub> ] [51], (EDMIm) <sub>2</sub> [CoCl <sub>4</sub> ] [26], DMDIm[CoCl <sub>4</sub> ] [25], EMIm[Co(TMA)(Im-H)] [92], BmIm(K)[Co(CO) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [93], (EMIm) <sub>2</sub> [Co(TMA) <sub>2</sub> (TED-H <sub>2</sub> )] [92], EMIm[Co <sub>2</sub> (D-Cam) <sub>2</sub> (OAc)] [102], EMIm[Co(C <sub>2</sub> B <sub>9</sub> H <sub>11</sub> ) <sub>2</sub> ] [103], (EMIm) <sub>2</sub> [Co <sub>3</sub> (TMA) <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ] [113], EMIm[Co(TMA)] [113], EMIm[Co <sub>2</sub> (TMA) <sub>4</sub> H <sub>7</sub> (22bpy) <sub>2</sub> ] [113]
<b>Ni</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>
(EMIm) <sub>2</sub> [NiCl <sub>4</sub> ] [17], (BmIm) <sub>2</sub> [NiCl <sub>4</sub> ] [23], (EDMIm) <sub>2</sub> [NiCl <sub>4</sub> ] [26], (EMIm) <sub>2</sub> [Ni <sub>3</sub> (TMA) <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ] [88], (EMIm) <sub>2</sub> [Ni <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ] [90], (PMIm) <sub>2</sub> [Ni <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ] [90], (BmIm) <sub>2</sub> [Ni <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> (OAc) <sub>2</sub> ] [90], (PMIm) <sub>2</sub> [Ni <sub>3</sub> (HBTC) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [90], (BmIm) <sub>2</sub> [Ni <sub>3</sub> (HBTC) <sub>4</sub> (OH) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [90], (BmIm) <sub>2</sub> [Ni(TMA-H) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] [112], (BmIm) <sub>2</sub> [Ni <sub>3</sub> (TMA-H) <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] [112], BmIm[Ni(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>3</sub> [121], PentMIm[Ni <sub>3</sub> (BTC) <sub>2</sub> (OAc)(NMI) <sub>3</sub> ] [118]	(BmIm) <sub>2</sub> [CuCl <sub>4</sub> ] [23], (C <sub>12</sub> MIm) <sub>2</sub> [CuCl <sub>4</sub> ] [27], (BmIm) <sub>2</sub> [Cu <sub>3</sub> Cl <sub>8</sub> ] [28]	(BmIm) <sub>2</sub> [ZnCl <sub>4</sub> ] [23], (DMIm) <sub>2</sub> [ZnCl <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ] [29], EMIm[Zn(BTC)] [100], PMIm[Zn(BTC)] [100], (BmIm) <sub>2</sub> [Zn <sub>4</sub> (BTC) <sub>3</sub> (OH)(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] [100], PentMIm[Zn <sub>2</sub> (BTC)(OH)Br] [100], BmIm[Zn <sub>2</sub> (BTC)(OH)(I)] [107]

4d-Metalle:			
Zr	Nb	Mo	Ru
(BmIm) <sub>2</sub> [ZrCl <sub>6</sub> ] [23], (EMIm) <sub>4</sub> [Zr <sub>6</sub> Cl <sub>18</sub> C] [98], (EMIm) <sub>4</sub> [Zr <sub>6</sub> Cl <sub>18</sub> B] [98], (EMIm) <sub>5</sub> [Zr <sub>6</sub> Cl <sub>18</sub> B] ·C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> Me·2MeCN [97], (EMIm) <sub>5</sub> [Zr <sub>6</sub> Cl <sub>18</sub> Mn] ·C <sub>7</sub> H <sub>8</sub> ·2MeCN [98], (EMIm) <sub>4</sub> [Zr <sub>6</sub> Cl <sub>18</sub> Fe] [111], (EMIm) <sub>5</sub> [Zr <sub>6</sub> Cl <sub>18</sub> Mn] ·1,5MeCN [111], (EMIm) <sub>4</sub> [Zr <sub>6</sub> Br <sub>18</sub> Fe] [126], (EMIm) <sub>4</sub> [Zr <sub>6</sub> Br <sub>18</sub> Be] [126]	EMIm[NbF <sub>6</sub> ] [30]	(EMIm) <sub>4</sub> [β-Mo <sub>8</sub> O <sub>26</sub> ] [83], (BmIm) <sub>3</sub> [PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> ] [120]	(EMIm) <sub>3</sub> [Ru <sub>2</sub> Br <sub>9</sub> ] [31]
Pd	Ag	Cd	
(EMIm) <sub>2</sub> [PdCl <sub>4</sub> ] [35], (C <sub>12</sub> MIm) <sub>2</sub> [PdCl <sub>4</sub> ] [27], (BmIm) <sub>2</sub> [PdBr <sub>4</sub> ] [36, 84], (AllylMIm) <sub>2</sub> [PdCl <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> ] [37], (BmIm) <sub>2</sub> [PdCl <sub>4</sub> ] [18], (DMIOp) <sub>2</sub> [PdCl <sub>4</sub> ]·2MeCN [84], BmIm[PdI <sub>2</sub> ClP(OPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ] [84], (BmIm) <sub>2</sub> [PdBr <sub>4</sub> ] [84], BmIm[Pd(dmit) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> [122], (BmIm) <sub>4</sub> [Pd <sub>3</sub> Cl <sub>10</sub> ] [123]	EMIm[Ag(CN) <sub>2</sub> ] [32], (EMDIm[Ag <sub>2</sub> Br <sub>4</sub> ]) <sub>n</sub> [96]	(BmIm) <sub>2</sub> [Cd <sub>2</sub> (SCN) <sub>6</sub> ] [108], DMIm[Cd(SeCN) <sub>3</sub> ] [85], EMIm[Cd <sub>2</sub> (BTC)Cl <sub>2</sub> ] [101], PMIm[Cd(BTC)] [101], (BmIm) <sub>2</sub> [Cd <sub>3</sub> (BDC) <sub>3</sub> Br <sub>2</sub> ] [106], (EMIm) <sub>2</sub> [Cd <sub>2</sub> (btcc)Br <sub>2</sub> ] [109], (DMIm) <sub>2</sub> [Cd <sub>2</sub> (SCN) <sub>6</sub> ] [116], (Cy <sub>2</sub> Im) <sub>2</sub> [Cd <sub>2</sub> (SCN) <sub>6</sub> ] ·C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> O [116], (EMIm) <sub>2</sub> [Cd <sub>2</sub> (SCN) <sub>6</sub> ] [117]	

Lanthanoide und 5d-Metalle:			
Ln	Hf	Ta	W
(EMIm) <sub>3</sub> [LaCl <sub>6</sub> ] [33], (BmIm) <sub>4</sub> [La(NCS) <sub>7</sub> (H <sub>2</sub> O)] [34], (EMIm) <sub>3</sub> [LaCl <sub>6</sub> ] [119], (EMIm) <sub>3</sub> [PrCl <sub>6</sub> ] [119], (EMIm) <sub>3</sub> [NdCl <sub>6</sub> ] [119], (EMIm) <sub>3</sub> [SmCl <sub>6</sub> ] [119], HexMIm[Sm(tta) <sub>4</sub> ] [104], HexMIm[Sm(nta) <sub>4</sub> ] [104], HexMIm[Sm(hfa) <sub>4</sub> ] [104], (EMIm) <sub>3</sub> [EuCl <sub>6</sub> ] [119], HexMIm[Eu(tta) <sub>4</sub> ] [87], BmIm[Eu(nta) <sub>4</sub> ] [105], (EMIm) <sub>3</sub> [EuBr <sub>6</sub> ] [82], (EMIm) <sub>3</sub> [GdCl <sub>6</sub> ] [119], (BmIm) <sub>3</sub> [GdCl <sub>6</sub> ] [119], 2(EMImCl)·GdCl <sub>3</sub> (OH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> [119], 2(EMImCl)·ErCl <sub>3</sub> (OH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> [89]	DiPImH[HfCl <sub>5</sub> (DiPIm)] [124]	EMIm[TaF <sub>6</sub> ] [30]	(BmIm) <sub>4</sub> [α-S <sub>2</sub> W <sub>18</sub> O <sub>62</sub> ] [99], (EMIm) <sub>4</sub> [W <sub>10</sub> O <sub>32</sub> ] [110], (EMIm) <sub>4</sub> [W <sub>6</sub> O <sub>19</sub> ](BF <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> [110]
Ir	Pt	Au	
(EMIm) <sub>2</sub> [IrCl <sub>6</sub> ] [20]	(EMIm) <sub>2</sub> [PtCl <sub>6</sub> ] [20], (EMIm) <sub>2</sub> [PtCl <sub>4</sub> ] [20], (BmIm) <sub>2</sub> [PtCl <sub>4</sub> ] [23]	EMIm[AuCl <sub>4</sub> ] [19], BmIm[AuCl <sub>4</sub> ] [19], HMIm[Au(CN) <sub>2</sub> ] [115], EMIm[Au(CN) <sub>2</sub> ] [115]	

Weitere Strukturuntersuchungen zu lanthanoidhaltigen ILs sind unter anderem von MUDRING et al. beschrieben worden [46-50]. Die obige Aufzählung erhebt nicht den Anspruch auf Vollständigkeit, gibt aber zumindest einen ersten Eindruck davon, dass sich röntgenographische Untersuchungen meistens auf chloridhaltige Anionen und auf EMIm- bzw. BMIm-Kationen beschränken. Sehr viel seltener sind Verbindungen mit Pseudohalogenido-Liganden, wie zum Beispiel für das Cadmium, beschrieben worden. Für den Großteil der Übergangsmetalle liegen bisher noch keine festkörperstrukturellen Untersuchungen dieses Ligandentyps vor.

## 2. Motivation und Zielsetzung

Übergangsmetallhaltige Ionische Flüssigkeiten haben in letzter Zeit ihr Potential im Hinblick auf die Verwendung als Reaktionsmedien und Katalysatoren für wichtige organische wie auch metallorganische Reaktionen zeigen können [55, 59, 61, 63-74], welches ihnen aufgrund ihrer außergewöhnlichen, physikalischen Eigenschaften zukommt. So können Tetrahalogenidoferrate(II/III) aufgrund ihrer magnetischen Eigenschaften zur magnetische Manipulation von Materialien eingesetzt werden, bzw. einfach durch Magnete aus Reaktionsgemischen entfernt werden [54, 56, 62].

Ziele dieser Arbeit sind die Synthese und die gründliche, physikochemische wie auch strukturelle Untersuchung neuer übergangsmetallhaltiger Ionischer Flüssigkeiten, mit dem Zweck potentiell magnetische Substanzen durch geeignete Wahl von Kat- und Anionen-Kombinationen zu erhalten. Diese sollen dabei möglichst unempfindlich gegen Sauerstoff oder Feuchtigkeit sein und sich zugleich durch hohe thermische Stabilitäten auszeichnen.

Als interessante und vielversprechende Kationen wurden 1-Alkyl-3-methylimidazolium-, 1,2,3,4,5-Pentaalkyl-imidazolium-, 1,3-Dialkyl-2,4,5-triarylimidazolium-, 3,3'-Methylenbis(1-alkyl-imidazolium)- und 3,3'-(Alkandiyl)bis(1-methylimidazolium)-Kationen gewählt. Die ersteren drei Kationentypen tragen jeweils eine positive Ladung (monokationisch), die letzteren beiden jeweils zwei positive Ladungen (dikationisch). Die Beschränkung der Übergangsmetallkomplex-Anionen fällt auf Verbindungen der Übergangsmetalle der 3d-Reihe, insbesondere auf die des Cobalts, die durch ihren Oxidationszustand high-spin, paramagnetische Konfigurationen erlauben. Ausgehend von den bisher erzielten Ergebnissen [81] und darauf aufbauend sollen durch Variation der Ligandensphären am Cobalt Substanzen zugänglich gemacht werden, die sich durch möglichst niedrige Schmelzpunkte auszeichnen und unter Umständen zu den RTILs gezählt werden können. Der Syntheseschritt neuer Co-basierter IL soll dabei so gestaltet werden, dass Substanzen in hohen Ausbeuten unter Anwendung der Gedanken zur „Green Chemistry“ zugänglich gemacht werden können.

Physikochemischen Untersuchungsmethoden sollen dabei thermische, spektroskopische (UV/Vis-, IR-Spektroskopie) und magnetische Untersuchungen, Dichte- und Dampfdruckbestimmungen, sowie Viskositäts- und Oberflächenspannungsmessungen einschließen. Weiterhin sollen durch röntgenographische Untersuchungen an Einkristallen

Festkörperstrukturen ermittelt werden, die über die Lage von Kat- und Anionen im Festkörper Auskunft geben, um somit die einzelnen Strukturcharakterisierungen vervollständigen zu können. Anhand der so gewonnenen Informationen soll es möglich werden, Struktur-Eigenschafts-Wechselbeziehungen zu analysieren und zu verstehen.

### 3. Ergebnisse und Diskussion

#### 3.1. Synthesen und thermische Eigenschaften

Durch die Umsetzung von Cobalt(II)-bromid mit imidazoliumbasierten Salzen konnte bereits gezeigt werden, dass Co(II)-basierte ILs in hohen Ausbeuten zugänglich sind, die die allgemeine Summenformel  $(\text{AlkMIm})_2[\text{CoBr}_4]$  (Alk = Ethyl, Propyl, Butyl) aufweisen [81]. Dieses Reaktionsmuster kann erfolgreich auf imidazoliumbasierte Salze ausgeweitet werden, die längere Alkylketten (1-Pentyl bis 1-Nonyl), verzweigte Alkylketten (iso-Propyl, iso-Butyl) bzw. Allyl- oder Propargylfunktionen aufweisen. Erstmals konnten auch Verbindungen mit hochgradig alkylierten Imidazoliumkationen (1,2,3,4,5-Pentamethylimidazolium, 1,3-Dimethyl-2,4,5-triphenylimidazolium und 1,3-Dibutyl-2,4,5-trimethylimidazolium) dargestellt werden (vgl. Abb. 3.1-1). Die dabei erhaltenen blauen, nicht hygroskopischen, luft- und feuchtigkeitsstabilen Substanzen weisen größtenteils Schmelzpunkte von unter 100 °C auf bzw. sich durch Glasübergangstemperaturen unterhalb von -40 °C aus (vgl. Tabelle 3.1-1).

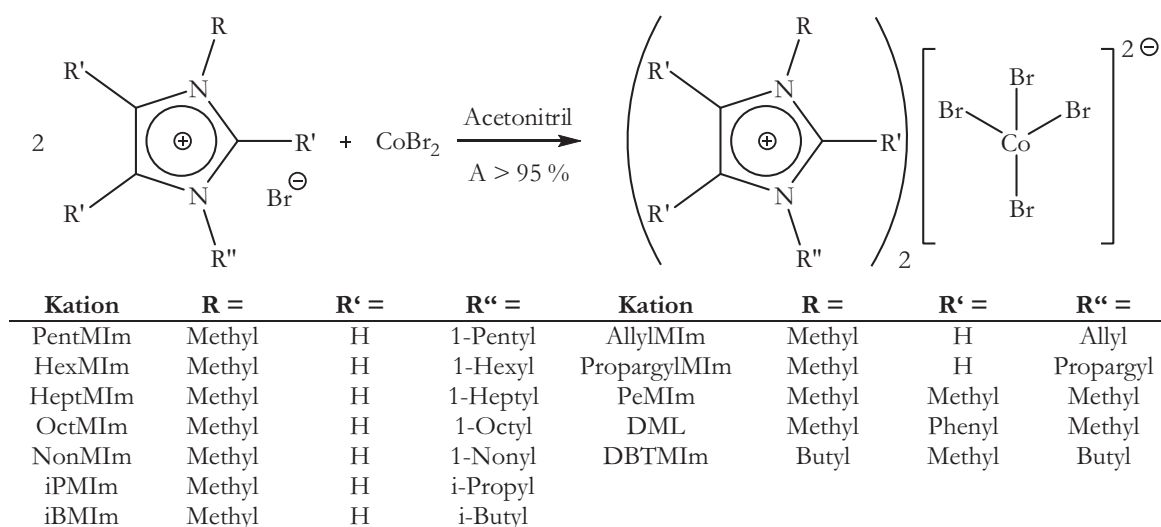


Abb. 3.1-1: Syntheschema zur Darstellung von  $(\text{AlkMIm})_2[\text{CoBr}_4]$ ,  $(\text{PeMIm})_2[\text{CoBr}_4]$ ,  $(\text{DML})_2[\text{CoBr}_4]$  und  $(\text{DBTMIm})_2[\text{CoBr}_4]$ .

Wie Tabelle 3.1-1 verdeutlicht, fällt der Großteil der synthetisierten ILs in die strenge Definition für Ionische Flüssigkeiten, einige Verbindungen zeichnen sich jedoch durch Schmelzpunkte von über 100 °C aus. Bei Verbindungen mit 1-Pentyl- bis 1-Nonyl-Resten im Imidazoliumkern konnten keine Schmelzpunkte, sondern lediglich Glasübergänge

bestimmt werden. Diese Substanzen zeichnen sich durch honigartige, zuweilen auch harzartige Konsistenzen aus. Es wird ersichtlich, dass ein Zusammenhang zwischen der Größe der Kationen bzw. der Länge der Alkylkette im Imidazolium-Kation und dem Schmelzpunkt bei Verbindungen des Typs  $(\text{AlkMIm})_2[\text{CoBr}_4]$  (Alk = Ethyl, Propyl, Butyl) besteht, was bedeutet, dass mit zunehmender Alkylkettenlänge im Imidazoliumkation der Schmelzpunkt sinkt. Eine Verzweigung der Alkylkette oder die Einführung von Allyl- bzw. Propargylfunktionen im Imidazoliumkern führt hingegen zu höheren Schmelzpunkten (z. Bsp.  $(\text{iPMIm})_2[\text{CoBr}_4]$ : 102 °C;  $(\text{PMIm})_2[\text{CoBr}_4]$ : 70 °C [81]). Bei den hochgradig alkylierten Imidazoliumkationen und den entsprechenden Tetrabromidocobaltat(II)-Anionen werden die höchsten Schmelzpunkte beobachtet.

	Schmelzpunkt bzw. Glasübergangstemperatur / °C		
	$[\text{CoBr}_4]^{2-}$	$[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$	$[\text{Co}(\text{NCO})_4]^{2-}$
$(\text{DMIm})_2$	---	83	72
$(\text{EMIm})_2$	86	-61	-78
$(\text{PMIm})_2$	70	-61	-76
$(\text{iPMIm})_2$	102	-52	-70
$(\text{BMIm})_2$	45	-61	-67
$(\text{iBMIm})_2$	65	-52	-59
$(\text{PentMIm})_2$	-50	-60	-62
$(\text{HexMIm})_2$	-44	-64	-60
$(\text{HeptMIm})_2$	-43	-62	-61
$(\text{OctMIm})_2$	-45	-62	-61
$(\text{NonMIm})_2$	-44	-58	-61
$(\text{AllylMIm})_2$	38	-61	-71
$(\text{PropargylMIm})_2$	131	-47	-53
$(\text{PeMIm})_2$	218	121	144
$(\text{DML})_2$	249	169	161
$(\text{DBTMIm})_2$	114	-42	-57

Tab. 3.1-1: Übersicht der Schmelzpunkte bzw. Glasübergangstemperaturen von  $(\text{AlkMIm})_2[\text{CoX}_4]$ ,  $(\text{PeMIm})_2[\text{CoX}_4]$ ,  $(\text{DML})_2[\text{CoX}_4]$  und  $(\text{DBTMIm})_2[\text{CoX}_4]$  (X = Br, NCS, NCO; ---: nicht synthetisiert).

Es besteht ein direkter Bezug zwischen der Gitterenergie einer Ionenverbindung und dem Schmelzpunkt der betreffenden Substanz. Im einfachsten Ansatz berücksichtigt man nur die COULOMBSchen Wechselwirkungskräfte zwischen den Einzelionen und die Abstoßungskräfte zwischen den Elektronenhüllen. Die Gitterenergie von Ionenkristallen nimmt mit abnehmender Ionengröße und zunehmender Ionenladung zu. Da gleichzeitig

gilt, dass mit zunehmender Gitterenergie der Schmelzpunkt einer Ionenverbindung steigt, muss folgen, dass durch größere Kationen bzw. geringere Ladung der Schmelzpunkt abnimmt. In den untersuchten Verbindungen ist dies der Fall und es genügt, als wesentlichen Anteil an der Gitterenergie die COULOMB-Wechselwirkung und die Abstoßungsenergien zu betrachten; eine Berücksichtigung der anderen Komponenten zur Gitterenergie, wie VAN-DER-WAALS-Energie oder Nullpunktsenergie, ist somit nicht zwingend notwendig.

Ausgehend von der Tatsache, dass tetraedrische Cobaltate(II) mit Halogenido-Liganden sich durch unzureichend niedrige Schmelz- bzw. Glasübergangspunkte im Vergleich zu RTILs auszeichnen, wurde untersucht, inwieweit Schmelzpunkte durch Ligandenaustausch beeinflusst werden können. Durch Arbeiten von GOODGAME et al. auf dem Gebiet der Tetraalkylammonium-tetraisothiocyanato-cobaltate(II) wurde der Zugang zu tetraedrischen, thiocyanathaltigen Cobaltaten(II) eröffnet [127, 128]. Darauf aufbauend ist der Zugang zu imidazoliumbasierten Tetraisothiocyanatocobaltaten(II) gelungen.

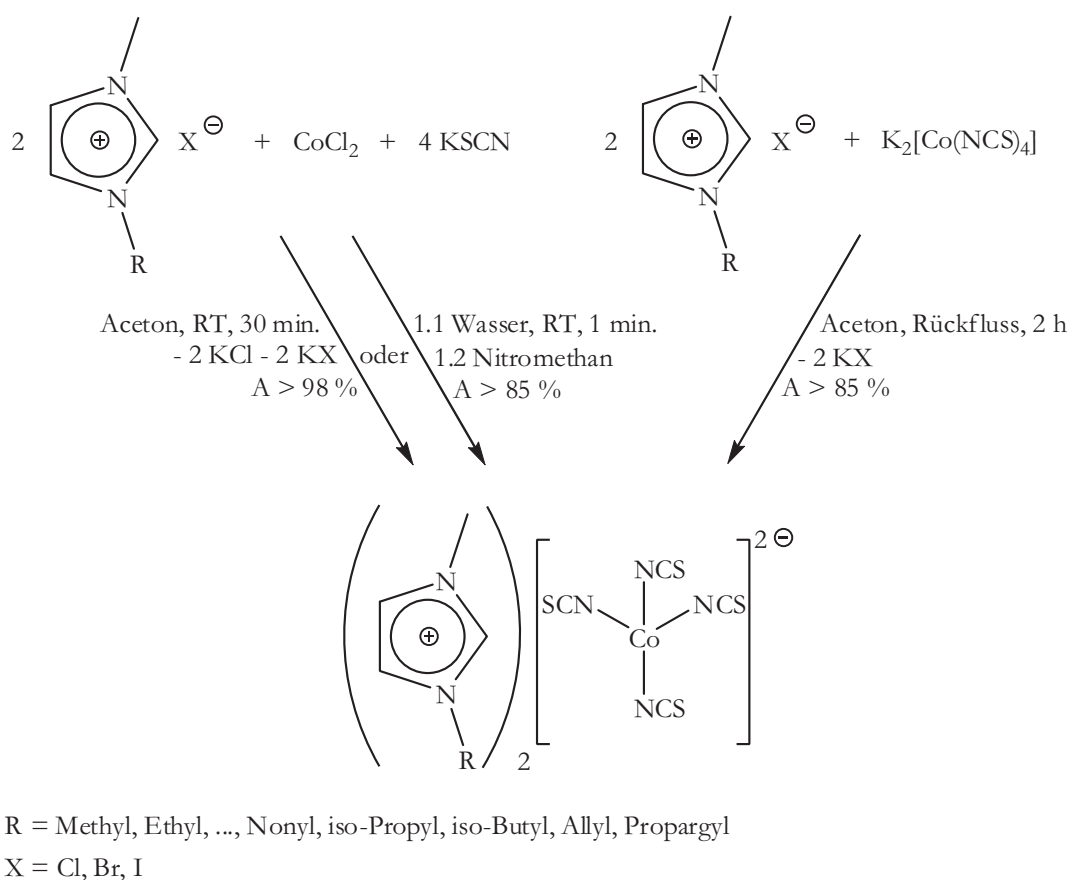
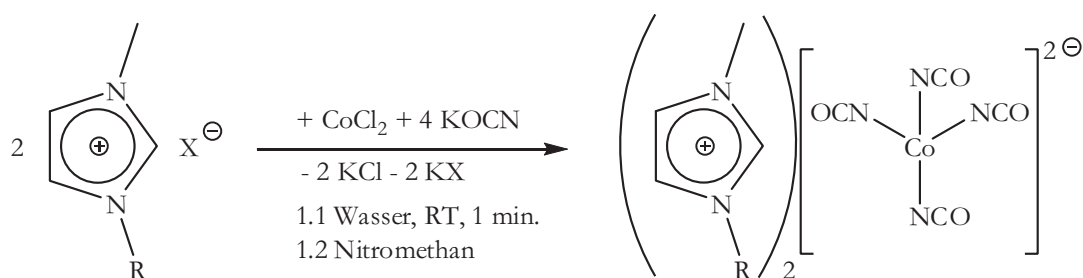


Abb. 3.1-2: Syntheseschema zur Darstellung von  $(\text{AlkMim})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ .



Die Darstellung dieser Verbindungen kann auf sehr einfachen Wegen mit hohen Ausbeuten erzielt werden. Abbildung 3.1-2 zeigt exemplarisch die drei unterschiedlichen Synthesestrategien zur Generierung von 1-Alkyl-3-methylimidazolium-tetraisothiocyanatocobaltaten(II). Dabei ist unter dem Aspekt der „Green Chemistry“ jeder einzelne Synthesepfad empfehlenswert, da hohe Ausbeuten bei kurzen Reaktionszeiten erzielt wurden. Diese Substanzen zeichnen sich durch niedrige Glasübergangstemperaturen, hohe thermische Stabilitäten (bis über 250 °C in Stickstoffatmosphäre) und hervorragende Löslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln aus. Imidazoliumbasierte Tetraisothiocyanatocobaltate(II) sind unempfindlich gegen Luftsauerstoff und Feuchtigkeit. Zudem sind sie unbegrenzt in wässriger Lösung stabil. Diese Eigenschaften machen die Substanzen im Hinblick auf weitere physikochemische Untersuchungen, wie zum Beispiel Viskositätsmessungen, Bestimmungen der Oberflächenspannung oder aber Bestimmungen der Verdampfungsenthalpien, sehr interessant (s. Kapitel 3.3).

Um die Grenzen an erreichbaren Glasübergangstemperaturen auszuloten, wurde auch das Cyanat-Anion als vielversprechender Ligand in Erwägung gezogen. Eine analoge, sehr einfache Darstellung des Kalium-tetraisocyanatocobaltats(II)  $K_2[Co(NCO)_4]$  wie für  $K_2[Co(NCS)_4]$  im Kapitel 7.3.7. beschrieben, ist aufgrund der fast vollständigen Nichtlöslichkeit von Kaliumcyanat in den Lösungsmitteln Methanol, Ethanol, höheren Alkoholen, Nitrilen und Aceton ausgeschlossen, sodass zur Synthese der den  $(AlkMim)_2[Co(NCS)_4]$  entsprechenden  $(AlkMim)_2[Co(NCO)_4]$  nur die im Kapitel 7.3.8. beschriebene Synthesevariante II genutzt werden kann.  $(AlkMim)_2[Co(NCO)_4]$  lassen sich erfolgreich über diesen Weg in hohen Ausbeuten darstellen.



R = Methyl, Ethyl, ..., Nonyl, iso-Propyl, iso-Butyl, Allyl, Propargyl

X = Cl, Br, I

**Abb. 3.1-3: Syntheschema zur Darstellung von  $(AlkMim)_2[Co(NCO)_4]$ .**

Die Salzmetathese-Reaktion analog zur von FORSTER und GOODGAME [129] vorgeschlagenen Umsetzung der entsprechenden Tetrabromidocobaltate(II) mit Silbercyanat in Aceton bzw. Nitromethan, liefert auch die gewünschten  $(\text{AlkMIm})_2[\text{Co}(\text{NCO})_4]$ . Die so erhaltenen Reaktionsprodukte sind aber mit Silberspuren verunreinigt, die sich im Nachhinein nicht abtrennen lassen, sodass ausschließlich die neu entwickelte wässrige Route (Variante II Kap. 7.3.8) zur Darstellung von  $(\text{AlkMIm})_2[\text{Co}(\text{NCO})_4]$  genutzt wurde (vgl. Abbildung 3.1-3). Die Tetraisocyanatocobaltate(II) zeichnen sich durch noch niedrigere Glasübergangstemperaturen als die entsprechenden Tetraisothiocyanatocobaltate(II), hohe thermische Stabilitäten (thermisch stabil bis über 200 °C in Stickstoffatmosphäre) und hervorragende Löslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln aus. Imidazoliumbasierte Tetraisocyanatocobaltate(II) sind auch unempfindlich gegen Luftsauerstoff und Feuchtigkeit und zudem unbegrenzt in wässriger Lösung stabil. Eine Zusammenfassung der gemessenen Schmelzpunkte bzw. Glasübergangstemperaturen bromido-, isocyanato- bzw. isothiocyanatobasierter Cobaltate(II) zeigt Tabelle 3.1-1.

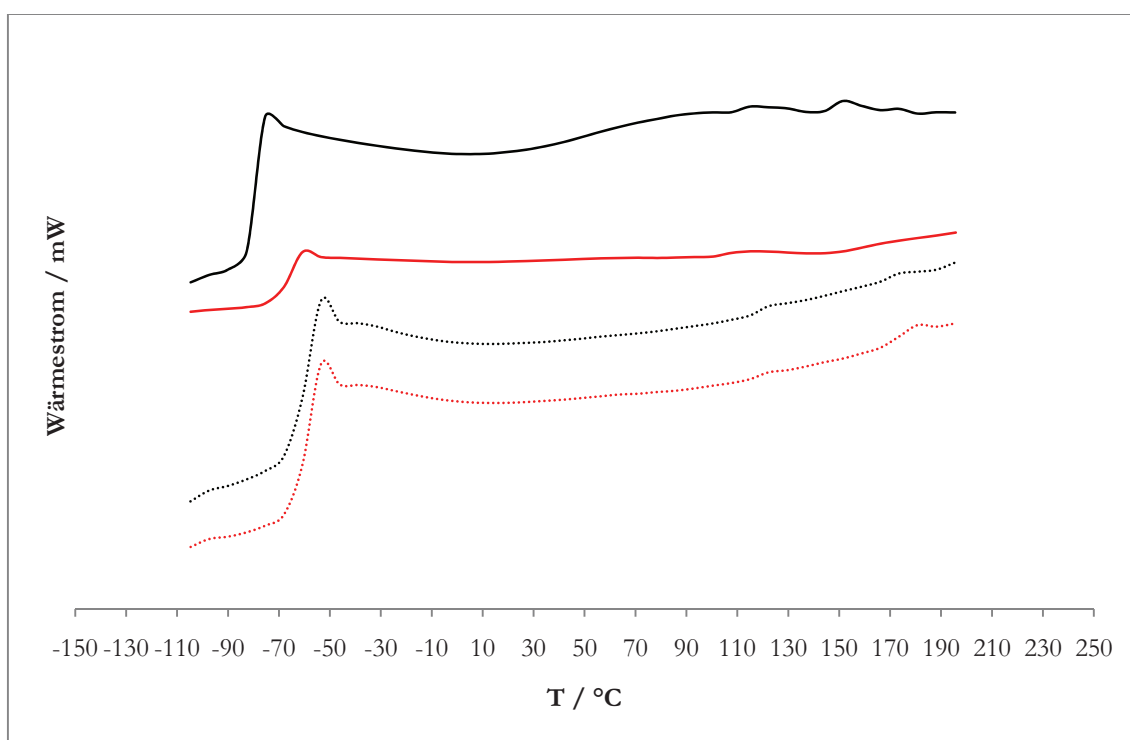
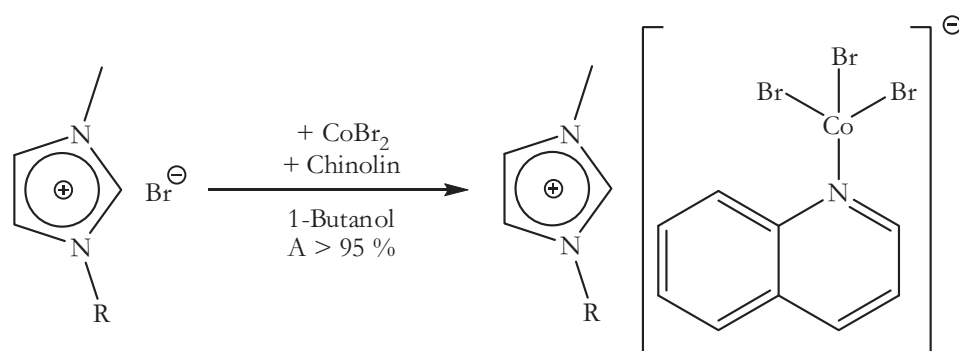


Abb. 3.1-4: DSC-Kurven isocyanatobasierter Cobaltate(II) (entlang der Ordinate gegeneinander verschoben):  $(\text{EMIm})_2[\text{Co}(\text{NCO})_4]$  (—),  $(\text{BMIm})_2[\text{Co}(\text{NCO})_4]$  (—),  $(\text{HexMIm})_2[\text{Co}(\text{NCO})_4]$  (····),  $(\text{OctMIm})_2[\text{Co}(\text{NCO})_4]$  (····).

Die Abhängigkeit der Glasübergangstemperaturen von der Länge des Alkylrestes im Imidazolium-Kation ist exemplarisch für isocyanatobasierte ILs in Form von DSC-Kurven in Abbildung 3.1-4 im Temperaturbereich von -110 bis 200 °C dargestellt. Die Tatsache, dass die Schmelzpunkte von cyanat- und thiocyanatbasierten Cobaltaten(II) derartig tief im Vergleich zu den entsprechenden Tetrabromidocobaltaten(II) liegen, lässt sich einerseits durch die Größe und der damit verbundenen größeren Delokalisierung der zweifach negativen Ladung am Komplex-Anion und andererseits durch die herabgesetzte Wechselwirkung zwischen Wasserstoffatomen der Imidazolium-Kationen und Sauerstoff- bzw. Schwefelatomen der Liganden im Cobaltat(II)-Anion in  $H\cdots X$ -Kontakten ( $X = O, S$ ) erklären. Insbesondere zur Bewertung dieser  $H\cdots X$ -Kontakte lassen sich die Festkörperstrukturen heranziehen und werden an entsprechender Stelle (Kapitel 3.3) dahingehend untersucht.

Um zu klären, ob eine Schmelzpunktniedrigung nicht nur durch Austausch aller vier Liganden, sondern auch durch teilweise Substitution eines Ligandentyps im Komplex-Anion möglich ist, wurden Tribromidochinolincobaltate(II) dargestellt. Durch Arbeiten von BERTINI et al. ist bereits das Tetrabutylammonium-tribromidochinolincobaltat(II) in der Literatur bekannt [133-135], sodass ein Zugang zu den entsprechenden imidazoliumbasierten Substanzen möglich sein sollte. Eine exemplarische Reihe von 1-Alkyl-3-methylimidazolium-tribromidochinolincobaltaten(II) konnte so in sehr hohen Ausbeuten hergestellt werden, wobei der prinzipielle Synthesepfad in Abbildung 3.1-5 und die entsprechenden Schmelzpunkte in Tabelle 3.1-2 wiedergegeben sind.



R = Ethyl, Butyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Allyl, Propargyl

**Abb. 3.1-5: Syntheschema zur Darstellung von AlkMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin].**

Wie Tabelle 3.1-2 zu entnehmen ist, handelt es sich bei allen Substanzen um bei Raumtemperatur im festen Aggregationszustand vorliegende Komplexverbindungen, wobei drei der Verbindungen als ILs bezeichnet werden können (HexMIm-, HeptMIm- und OctMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin]). Alle so erhaltenen Substanzen sind blaue, nicht hygroskopische Pulver, die in Stickstoffatmosphäre thermisch bis ca. 200 °C stabil sind und sich leicht in polaren Lösungsmitteln lösen lassen.

	Schmelzpunkt / °C							
	EMIm	BMIm	HexMIm	HeptMIm	OctMIm	NonMIm	AllylMIm	Propargyl-MIm
<b>[CoBr<sub>3</sub>Chin]<sup>-</sup></b>	137	105	67	90	91	115	117	136

Tab. 3.1-2: Übersicht der Schmelzpunkte von AlkMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin].

Bei der Umsetzung entsprechender dikationischer imidazoliumbasierter Salze mit Cobalt(II)-chlorid können 3,3'-Methylenbis(1-alkyl-imidazolium)-tetrachloridocobaltate(II) mit der allgemeinen Formel DiAlkMDIm[CoCl<sub>4</sub>] dargestellt werden (vgl. Abb. 3.1-6). Die so in hohen Ausbeuten synthetisierten blauen Feststoffe zeichnen sich durch relativ hohe Schmelzpunkte (>200 °C) aus, wie es auch schon für die strukturell verwandten 3,3'-(Alkandiyl)bis(1-methylimidazolium)-tetrachloridocobaltate(II) beschrieben wurde [81].

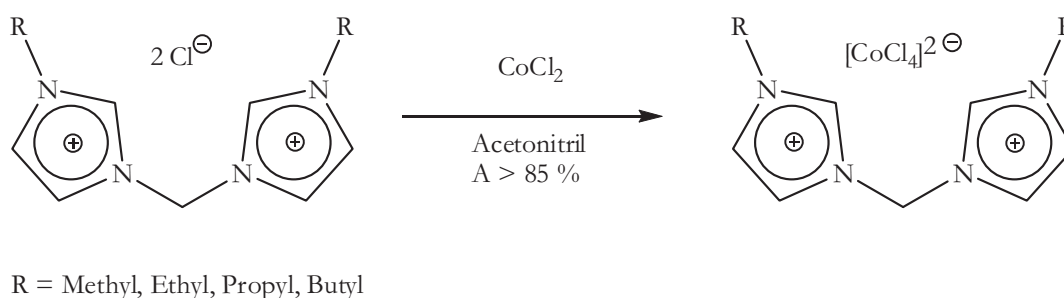
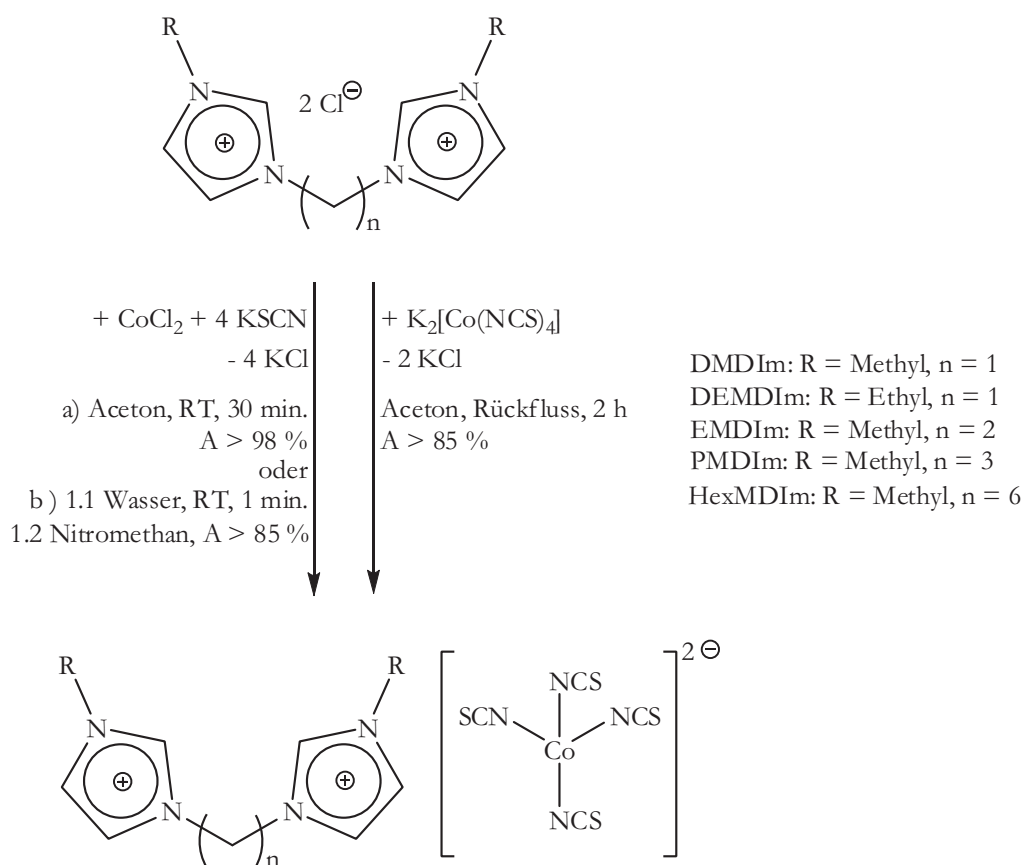


Abb. 3.1-6: Syntheschema zur Darstellung von DiAlkMDIm[CoCl<sub>4</sub>].

Die Tatsache, dass die Schmelzpunkte der Verbindungen aus dikationischen ILs weit oberhalb der willkürlich festgesetzten Grenze von 100 °C schmelzen, kann dadurch erklärt werden, dass zwar die Kationen an sich sehr viel größer sind (höher molekulare Masse), die Ladung aber bezogen auf die Größe sehr viel schlechter delokalisiert werden kann, da

zwischen den zwei Imidazoliumkernen lange Alkylbrücken vorhanden sind, die an der Delokalisierung der zwei positiven Ladungen nicht teilnehmen können. Die Auswertung von Festkörperstrukturen wird zeigen (siehe Kapitel 3.3), dass die große Anzahl von  $\text{H}\cdots\text{Br}$ -Kontakten einen nicht unerheblichen Anteil an den hohen Schmelzpunkten hat. Ausgehend von den oben beschriebenen Überlegungen zum Erniedrigen der Schmelzpunkte durch Einführen von Cyanato- oder Thiocyanato-Liganden in tetraedrisch gebaute Cobaltate(II), lässt sich dies ohne Probleme auch auf 3,3'-Methylenbis(1-alkylimidazolium)- und 3,3'-(Alkandiyl)bis(1-methylimidazolium)-Verbindungen übertragen. Das Syntheschema zur Darstellung von DiAlkMDIm- und AlkMDIm[Co(NCX)<sub>4</sub>] (X = O, S) ist exemplarisch für X = S in Abbildung 3.1-7 illustriert.



**Abb. 3.1-7:** Syntheschema zur Darstellung von AlkMDIm[Co(NCS)<sub>4</sub>] und DiAlkMDIm[Co(NCS)<sub>4</sub>].

Durch die Einführung von Cyanato-Liganden konnten in allen Fällen die Schmelzpunkte drastisch reduziert werden, was in Anbetracht der enorm hohen Schmelzpunkte für Tetrachloridocobaltate(II) ein Novum ist (z. Bsp. DMDIm[CoCl<sub>4</sub>]: Schmp.: 318 °C;

DMDIm[Co(NCO)<sub>4</sub>]: Schmp.: 155 °C)! Außerdem konnten mit PMDIm[Co(NCO)<sub>4</sub>] und DBMDIm[Co(NCO)<sub>4</sub>], die Schmelzpunkte unter 100 °C aufweisen, erstmalig aus Dikationen und Komplex-Dianionen bestehende ILs generiert werden. Eine Zusammenstellung der Schmelzpunkte enthält Tabelle 3.1-3.

	Schmelzpunkt / °C		
	[CoCl <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	[Co(NCS) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>	[Co(NCO) <sub>4</sub> ] <sup>2-</sup>
<b>DMDIm</b>	318	221	155
<b>DEMDIm</b>	278	163	---
<b>EMDIm</b>	216	182	135
<b>DPMDIm</b>	200	---	---
<b>PMDIm</b>	212	110	95
<b>DBMDIm</b>	215	---	91
<b>BMDIm</b>	---	---	118
<b>HexMDIm</b>	212	91	---

Tab. 3.1-3: Übersicht der Schmelzpunkte von DiAlkMDIm- und AlkMDIm[CoCl<sub>4</sub>], DiAlkMDIm- und AlkMDIm[Co(NCS)<sub>4</sub>] und DiAlkMDIm- und AlkMDIm[Co(NCO)<sub>4</sub>], (---: nicht synthetisiert).

### 3.2. MIR-spektroskopische Untersuchungen

MIR-Spektren der neuen Co(II)-basierten Ionischen Flüssigkeiten wurden im Bereich von  $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$  aufgenommen, wobei die so erhaltenen Spektren überwiegend Schwingungsbanden der imidazoliumbasierten Kationen aufweisen. Im Allgemeinen besitzen Azole drei bzw. vier charakteristische Banden in der Region von  $1670 - 1320 \text{ cm}^{-1}$ , die den C=C- und C=N-Streckschwingungen zugeschrieben werden können, wobei die jeweiligen Intensitäten dieser Banden im Wesentlichen von der Natur und Position von Substituenten und von der Position und Natur der Ringstickstoffatome abhängen [153]. Streckschwingungen, ausgehend von aromatischen C-H-Bindungen im Imidazoliumgerüst, sind im Bereich von  $3200 - 3100 \text{ cm}^{-1}$  zu finden. Die Banden im Bereich von  $3200 - 2800 \text{ cm}^{-1}$  können symmetrischen sowie asymmetrischen Streckschwingungen einzelner C-H-Bindungen im Imidazoliumgerüst als auch denen im Alkylkettenrest zugeschrieben werden. Die mittelstarken Banden im Bereich von  $1570$  bis  $1510 \text{ cm}^{-1}$  können den C=N- und C=C-Streckschwingungen im Imidazoliumgerüst zugesprochen werden. Die Banden unterhalb von  $1500 \text{ cm}^{-1}$  können von Deformationsschwingungen im Alkylrest herrühren. Charakteristische Banden der Cyanat- und Thiocyanatliganden in den Komplexanionen der Form  $[\text{Co}(\text{NCO})_4]^{2-}$  bzw.  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$  sind zum Teil überlagert von Banden der imidazoliumbasierten Kationen. Durch die Lage der Banden im MIR-Spektrum können Rückschlüsse auf die Natur der Anbindung des jeweiligen Pseudohalogenid-Liganden gezogen werden. Eine Anbindung von Cyanat an Übergangsmetalle kann über das Stickstoffatom (M-NCO, Isocyanatokomplex) oder über das Sauerstoffatom (M-OCN, Cyanatokomplex) erfolgen. Die Mehrheit der Komplexe ist in der Literatur als Isocyanatokomplexe beschrieben [157-160]. Über den Sauerstoff gebundene Komplexe wurden für  $\text{M} = \text{Mo(III)}, \text{Re(IV)}$  und  $\text{Re(V)}$  postuliert [161, 162]. Die asymmetrische Valenzschwingung ( $\nu_a$ ) bei nicht koordinativ gebundenen Cyanationen liegen beispielsweise in KNCO bei  $2155 \text{ cm}^{-1}$ , die symmetrische ( $\nu_s$ ) bei  $1282$  und  $1202 \text{ cm}^{-1}$  und die Deformationsschwingung ( $\delta$ ) bei  $630 \text{ cm}^{-1}$  [163]. Charakteristische Banden, die für eine Anbindung des Cyanato-Liganden über das Stickstoffatom sprechen, werden für das  $[\text{Co}(\text{NCO})_4]^{2-}$ -Ion bei  $2217$  und  $2179 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_a$ ),  $1325 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_s$ ) und bei  $620, 617 \text{ cm}^{-1}$  ( $\delta$ ) gefunden [158]. Die korrekte Bezeichnung dieser Komplexe und auch der in dieser Arbeit dargestellten (vgl. Tabelle 3.2-1) lautet demzufolge Tetrakisocyanatocobaltate(II).

Das Thiocyanation kann sowohl über das Schwefelatom (M-SCN, Thiocyanatokomplex) als auch über das Stickstoffatom (M-NCS, Isothiocyanatokomplex) oder als Brückenligand

über beide Atome ( $M-NCS-M'$ ) an Übergangsmetalle koordinieren. Die Metalle der 3d-Reihe (z. B. Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu und Zn) bilden Isothiocyanatokomplexe, wohingegen die Metalle der 4d- und 5d-Reihe (z. B. Rh, Pd, Ag, Cd, Ir, Pt, Au und Hg) Thiocyanatokomplexe ausbilden [164]. Einflüsse wie zum Beispiel die Oxidationsstufe des Metalls, die Natur anderer Liganden im Komplex oder auch sterische Betrachtungen können die Art der Anbindung zusätzlich mitbestimmen [169]. Verschiedene empirische Regeln zum Ableiten des Koordinationsverhaltens sind: 1. Die CN-Valenzschwingung [ $\nu(CN)$ ] ist allgemein in N-gebundenen Komplexen kleiner als in S-gebundenen (N-gebunden: nahe oder unter  $2050\text{ cm}^{-1}$ , S-gebunden: nahe  $2100\text{ cm}^{-1}$ ) [165]; 2. die CS-Valenzschwingung [ $\nu(CS)$ ] für N-gebundene Komplexe liegt meist bei  $780-860\text{ cm}^{-1}$  und für S-gebundene bei  $720-790\text{ cm}^{-1}$  [166-168]; 3. die NCS-Deformationsschwingung [ $\delta(NCS)$ ] liegt für N-gebundene Komplexe bei  $480\text{ cm}^{-1}$ , für S-gebundene bei  $420\text{ cm}^{-1}$  [167, 168]. Für literaturbekannte  $[Co(NCS)_4]^{2-}$ -Ionen ergeben sich folgende Bandenlagen:  $\nu(CN) = 2062\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu(CS) = 837\text{ cm}^{-1}$  und  $\delta(NCS) = 486$  und  $471\text{ cm}^{-1}$  [169]. Die korrekte Bezeichnung dieser Komplexe und auch der in dieser Arbeit vorgestellten (vgl. Tabelle 3.2-1) lautet demzufolge Tetraiso-thiocyanatocobaltate(II).

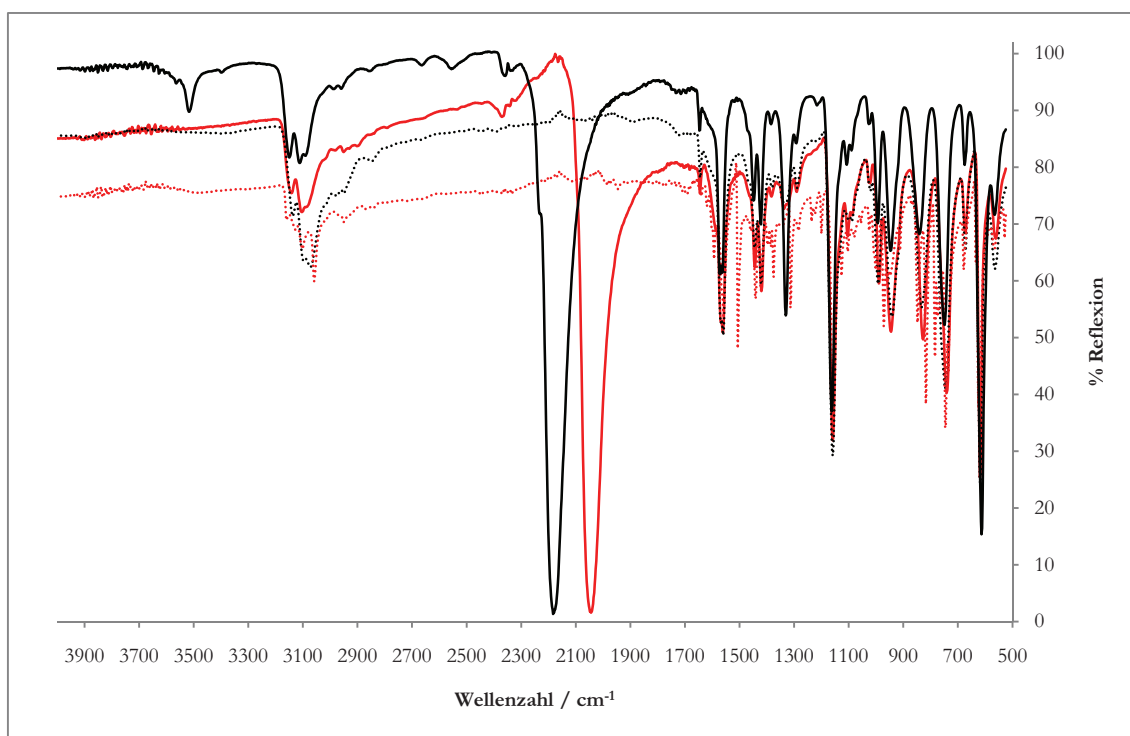


Abb. 3.2-1: MIR-Spektren von  $(AllylMIm)_2[CoX_4]$  (X = Br: ....; X = NCO: —; X = NCS: —) und  $AllylMIm[CoBr_3Chin]$  (....) [ATR-Aufnahmen bei  $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ].



Abbildung 3.2-1 zeigt exemplarisch die MIR-Spektren von  $(\text{AllylMIm})_2[\text{CoX}_4]$ , ( $\text{X} = \text{Br}$ ,  $\text{NCO}$ ,  $\text{NCS}$ ) und  $\text{AllylMIm}[\text{CoBr}_3\text{Chin}]$ . Tabelle 3.2-1 fasst die Daten und jeweiligen Bandenzuordnungen der einzelnen Schwingungsbanden für  $(\text{AllylMIm})_2[\text{CoX}_4]$ , ( $\text{X} = \text{Br}$ ,  $\text{NCO}$ ,  $\text{NCS}$ ) zusammen. Die Zuordnung erfolgte ausgehend von bekannten Literaturdaten [155, 156]. Genaue quantenchemischen Rechnungen und deren Auswertungen bestätigen diese Zuordnungen [154].

$(\text{AllylMIm})_2\text{-}$ $[\text{CoBr}_4]$	$(\text{AllylMIm})_2\text{-}$ $[\text{Co}(\text{NCS})_4]$	$(\text{AllylMIm})_2\text{-}$ $[\text{Co}(\text{NCO})_4]$	Zuordnung
563 (w)	561 (w)	563 (w)	---
617 (vs)	619 (s)	613 (s)	asym. $\delta$ Ring $\delta(\text{NCO})$
673 (w)	673 (w)	675 (w)	asym. $\delta$ Ring
746 (s)	740 (m)	748 (m)	---
833 (m)	827 (m)	840 (w)	$\delta$ C-H in plane $\text{NCS: } \nu(\text{CS})$
941 (m)	945 (m)	946 (w)	Allyl: $\delta$ C-H out-of-plane
993 (m)	989 (w)	993 (w)	Allyl: $\delta$ C-H out-of-plane
1020 (vw)	1020 (vw)	1025 (vw)	---
1087 (w)	1087 (w)	1089 (w)	$\delta$ Ring C-H in plane
	1103 (w)	1106 (w)	---
1159 (vs)	1159 (s)	1162 (s)	sym. $\nu$ Ring
1288 (w)	1290 (vw)	1288 (w)	sym. $\delta$ Ring C-H
1326 (w)	1336 (vw)	1330 (m)	sym. Me C-H sym. $\nu(\text{NCO})$
1382 (vw)	1385 (vw)	1382 (vw)	---
1421 (m)	1419 (w)	1421 (w)	$\delta$ Me C-H
1444 (w)	1444 (w)	1448 (w)	$\delta$ Me C-H
1560 (m)	1560 (m)	1564 (m)	sym. $\nu$ Ring
1569 (m)		1571 (m)	---
1645 (w)	1645 (vw)	1646 (vw)	Allyl: $\nu(\text{C}=\text{C})$
	2044 (vs)		$\text{NCS: } \nu(\text{CN})$
		2183 (vs)	asym. $\nu(\text{NCO})$
2950 (w)	2950 (vw)	2955 (vw)	$\nu$ aliph. C-H
3072 (m)	3072 (w)	3080 (w)	$\nu$ arom. C-H
3097 (m)	3103 (w)	3091 (w)	$\nu$ arom. C-H
3137 (w)	3141 (w)	3149 (w)	$\nu$ arom. C-H
		3515 (vw)	---

Tab. 3.2-1: MIR-Daten und Zuordnungen für  $(\text{AllylMIm})_2[\text{CoBr}_4]$ ,  $(\text{AllylMIm})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  und  $(\text{AllylMIm})_2[\text{Co}(\text{NCO})_4]$  (vs: sehr stark; s: stark; m: mittelstark; w: schwach; vw: sehr schwach;  $\nu$ : Valenzschwingung;  $\delta$ : Deformationsschwingung).

Die Tetrabromidocobaltat(II)-Ionen sind im untersuchten IR Bereich von  $500 - 4000\text{ cm}^{-1}$  nicht aktiv. Die aktiven Banden der  $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ -Einheiten liegen in der Region von  $200 - 400\text{ cm}^{-1}$ , also im fernen Infrarotbereich (FIR-Bereich) [17]. Die Ausführungen zu imidazoliumbasierten Tetra(*pseudo*)halogenidocobaltaten(II) mit Monokationen können analog auch auf Dikationen (AlkMDIm bzw. DiAlkMDIm) übertragen werden [81] und sollen an dieser Stelle nicht weiter vertieft werden. Ebenso soll hier auf die entsprechenden MIR-Spektren von Verbindungen des Typs  $\text{AlkMIm}[\text{CoBr}_3\text{Chin}]$ , aufgrund von analogem Verhalten, nicht eingegangen werden.

### 3.3. UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen

#### 3.3.1. Verbindungen mit $[\text{CoX}_4]^{2-}$ -Komplexanionen ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ )

Das ORGEL-Diagramm für  $d^7$ -Ionen (Grundterm  $^4\text{F}$ ) wie  $\text{Co}^{2+}$  sagt drei Banden im tetraedrischen Ligandenfeld voraus, die den Übergängen  $\nu_1 \text{ } ^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$ ,  $\nu_2 \text{ } ^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{F})$  und  $\nu_3 \text{ } ^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{P})$  entsprechen [170]. Der  $\nu_3 \text{ } ^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{P})$ -Übergang liegt im Vis-Bereich und der  $\nu_2 \text{ } ^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{F})$ -Übergang liegt im nahen Infrarotbereich (NIR). Der  $\nu_1 \text{ } ^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_2$ -Übergang kann im UV/Vis-Spektrum nicht beobachtet werden. Die UV/Vis-Spektren von  $\text{DPMDIm}[\text{CoCl}_4]$  und  $(\text{AllylMIm})_2[\text{CoBr}_4]$  sind im Bereich von 190 – 1100 nm in Acetonitril in Abbildung 3.3-1 dargestellt und sollen exemplarisch zur Verdeutlichung von Elektronenspektren von Verbindungen mit  $[\text{CoX}_4]^{2-}$ -Komplexanionen ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) dienen. COTTON et al. haben an Tetrahalogenidocobaltaten(II) unter anderem in Dichlormethan UV/Vis-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt [128], deren Daten im Folgenden als Vergleichswerte herangezogen werden. Es werden für  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{CoCl}_4]$  drei Maxima des  $\nu_3 \text{ } ^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{P})$ -Übergang bei 634, 667 und 699 nm, wobei das globale Maximum bei 699 nm liegt und Werte für 578, 615 und 641 nm durch Schultern charakterisiert sind. Sie erhalten außerdem für  $(\text{Bu}_4\text{N})_2[\text{CoBr}_4]$  vier Maxima im  $\nu_3 \text{ } ^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{P})$ -Übergang bei 641, 669, 700 und 728 nm, wobei das globale Maximum bei 728 nm liegt. Für die gemessenen UV/Vis-Spektren der Tetrachloridocobaltate(II) der allgemeinen Formel  $\text{DiAlkMDIm}[\text{CoCl}_4]$  in Acetonitril ergeben sich im Bereich von 600 bis 800 nm auch drei markante Maxima ( $\text{DPMDIm}[\text{CoCl}_4]$ : 631, 668 und 697 nm) und zwei weitere Schultern ( $\text{DPMDIm}[\text{CoCl}_4]$ : 589 und 642 nm). Für die gemessenen UV/Vis-Spektren der Tetrabromidocobaltate(II) in Acetonitril ergeben sich im Bereich von 600 bis 800 nm drei markante Maxima ( $(\text{AllylMIm})_2[\text{CoBr}_4]$ : 618, 634 und 698 nm) und zwei weitere Schultern ( $(\text{AllylMIm})_2[\text{CoBr}_4]$ : 671 und 720 nm). Die erhaltenen Werte stimmen somit in erster Näherung mit den Literaturwerten überein, wenn man davon ausgeht, dass zwei unterschiedliche Lösungsmittel zum Einsatz kamen. In Lösung ist die Beeinflussung des Kations auf das Anion fast vollständig aufgehoben, da die Komplex-Anionen von Acetonitrilmolekülen solvatisiert sind. Es werden somit für die einzelnen Verbindungen mit unterschiedlichen Kationen jeweils die gleichen Maxima innerhalb der Fehlergrenzen detektiert. Die Verschiebung der Maxima zu kleineren Wellenlängen und somit zu höheren Energien beim Übergang vom Bromido- zum Chlorido-Liganden lässt eine Einteilung hinsichtlich der Ligandenfeldstärke der beiden unterschiedlichen Liganden zu. Infolgedessen ist die Ligandenfeldstärke von Cl stärker als die von Br, was in

Übereinstimmung mit den in der Literatur bekannten spektrochemischen Reihen ist [128, 171, 172]. Die  $\nu_2$   $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(F)$ -Übergänge konnten in Lösung mit der angewendeten Methode im Bereich von 190 – 1100 nm nicht beobachtet werden. Die Werte des  $\nu_2$   $^4A_2 \rightarrow ^4T_1(F)$ -Übergang liegen im nahen IR bei Werten zwischen 4400 und 6000  $\text{cm}^{-1}$  [128].

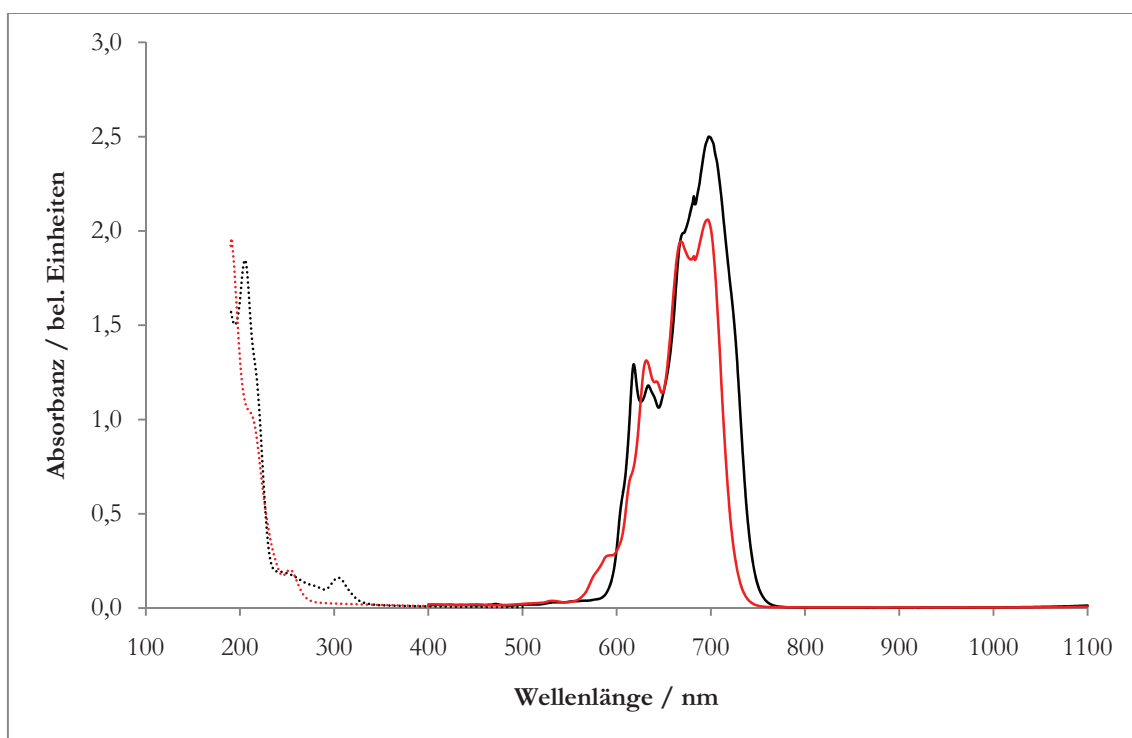


Abb. 3.3-1: UV/Vis-Spektren von  $(\text{AllylMIm})_2[\text{CoBr}_4]$  (schwarz) und  $\text{DPMDIm}[\text{CoCl}_4]$  (rot) in Acetonitril bei 22 °C (gepunktet: UV-Bereich, durchgezogen: Vis-Bereich).

Die UV-Spektren von  $\text{DPMDIm}[\text{CoCl}_4]$  und  $(\text{AllylMIm})_2[\text{CoBr}_4]$  sind gekennzeichnet durch Absorptionsmaxima der imidazoliumbasierten Kationen und im Falle des  $(\text{AllylMIm})_2[\text{CoBr}_4]$  zusätzlich von UV-Absorptionen der Allylfunktion [173-178]. Vergleichsdaten für Imidazoldampf zeigen, dass Maxima bei 190, 207 und 250 nm zu erwarten sind. Im Imidazol und in Imidazoliumkationen erfolgt durch elektronische Anregungen vom HOMO (bzw. HOMO-1) die Bildung von vier verschiedenen Singulett  $^1\pi\pi^*$  Zuständen. Der am tiefsten gelegene Zustand ist  $2^1A'$ , der dem Übergang bei 207 nm entspricht. Der zweite Zustand ist  $3^1A'$ , der dem Übergang bei 190 nm entspricht. Der Übergang bei 250 nm kann einer spinverbotenen Absorption in die  $1^3A'$  und  $2^3A'$  Triplettzustände zugeordnet werden. Diese Maxima werden zum Teil auch in den Co(II)-

basierten ILs gefunden: DPMDIm[CoCl<sub>4</sub>]: 210, 253 nm; (AllylMIm)<sub>2</sub>[CoBr<sub>4</sub>]: 205, 242 und 304 nm (s. Abb. 3-9).

### 3.3.2. Verbindungen mit [Co(NCX)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Komplexanionen (X = O, S)

Exemplarisch sind die UV/Vis-Spektren für Acetonitrillösungen von (OctMIm)<sub>2</sub>[Co(NCO)<sub>4</sub>] und (EMIm)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>] im Bereich von 190 – 1100 nm in Abbildung 3.3-2 dargestellt und sollen zur Verdeutlichung von Elektronenspektren von Verbindungen mit [Co(NCX)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Komplexanionen (X = O, S) dienen. COTTON und GOODGAME berichten für Tetrakisocyanatocobaltate(II) [Co(NCO)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> unter anderem in Acetonitril UV/Vis-spektroskopische Daten [179], die als Vergleichswerte dienen sollen. Sie erhalten für K<sub>2</sub>[Co(NCO)<sub>4</sub>] drei Maxima im ν<sub>3</sub> <sup>4</sup>A<sub>2</sub> → <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(P)-Übergang bei 581, 612 und 633 nm, wobei das globale Maximum bei 633 nm liegt. Für die gemessenen UV/Vis-Spektren der neu synthetisierten imidazoliumbasierten Tetrakisocyanatocobaltate(II) in Acetonitril ergeben sich im Bereich von 500 bis 700 nm auch drei markante Maxima ((OctMIm)<sub>2</sub>[Co(NCO)<sub>4</sub>]: 583 (Schulter), 612 und 631 nm), die somit mit den Literaturangaben in Übereinstimmung sind (vgl. Abbildung 3-10). Für Tetrakisothiocyanatocobaltate(II) [Co(NCS)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> geben COTTON et al. in acetonischer Lösung UV/Vis-spektroskopische Daten für (Me<sub>4</sub>N)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>] an [127]. Sie erhalten für den ν<sub>3</sub> <sup>4</sup>A<sub>2</sub> → <sup>4</sup>T<sub>1</sub>(P)-Übergang ein Maximum bei 615 nm, der mit dem erhaltenen Maximum bei 626 nm der neu dargestellten imidazoliumbasierten Tetrakisothiocyanatocobaltate(II) dieser Arbeit übereinstimmt (vgl. Abbildung 3.3-2). Im Vis-Spektrum für [Co(NCS)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> ist zusätzlich eine Schulter bei circa 590 nm vorhanden, die auch in Abbildungen der Spektren bei COTTON et al. zu finden ist [127]. Außerdem tritt zu den Absorptionsbanden im Vis-Bereich bei [Co(NCS)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup> eine Bande bei circa 320 nm auf, die auf Charge-Transfer-Übergänge zurückgeführt werden kann. Bei Charge-Transfer-Übergängen kann eine Elektronenübertragung vom Liganden zum Metall, vom Metall zum Liganden und zwischen Metallatomen erfolgen. Wenn ein Ladungsübergang vom Liganden zum Metall angenommen wird (Co(II) wird formal zu Co(III) oxidiert und NCS<sup>-</sup> formal zum NCS-Radikal reduziert), tritt ein Elektron eines besetzten Molekülorbital des Liganden in ein niedrig liegendes, unbesetztes oder halb besetztes Molekülorbital des Metallatoms über [182, 183]. Die große Intensität eines solchen Übergangs beruht dabei auf der gleichen Symmetrie des Elektronendonator- und des Elektronenakzeptor-Orbitals [184]. SZABÓ-ÁKOS et al. halten diesen Prozess für unwahrscheinlich und nehmen aufgrund ihrer

Untersuchungen für die intensive Bande bei circa 320-330 nm stark angeregte Liganden als Erklärung an [180, 181]. Die UV-Spektren von  $(\text{OctMIm})_2[\text{Co}(\text{NCO})_4]$  und  $(\text{EMIm})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  sind wie analog in Kap. 3.3.1. erläutert durch Absorptionsmaxima der imidazoliumbasierten Kationen gekennzeichnet.

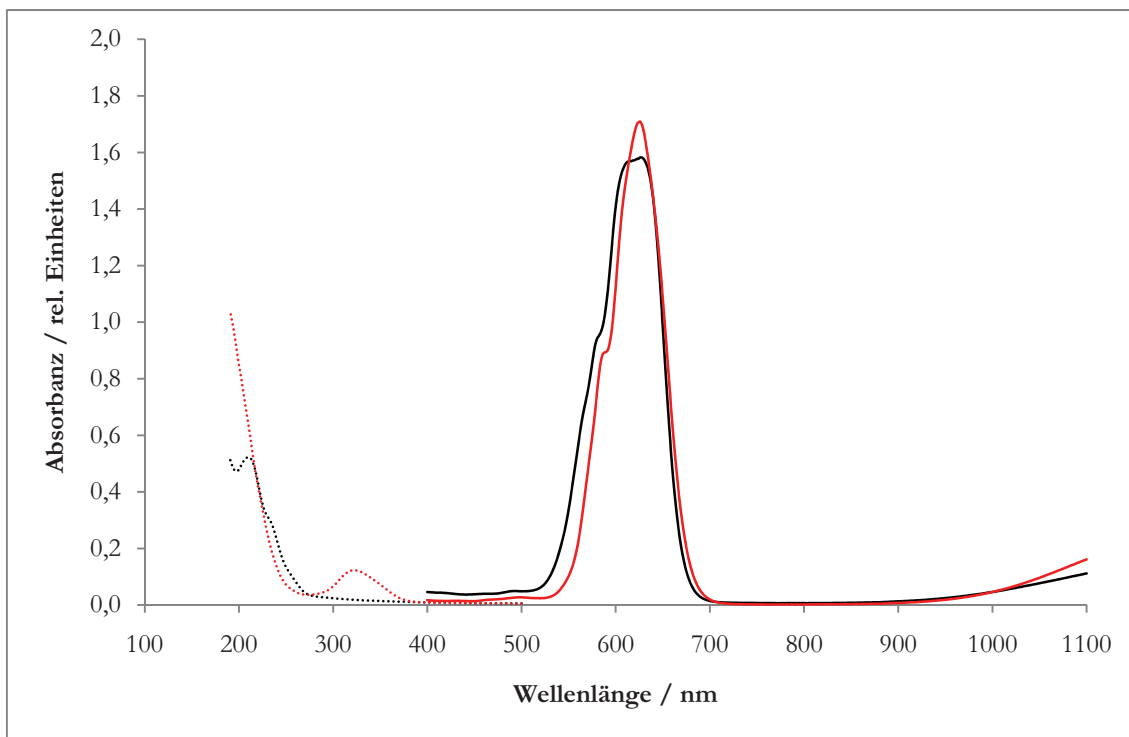


Abb. 3.3-2: UV/Vis-Spektren von  $(\text{OctMIm})_2[\text{Co}(\text{NCO})_4]$  (schwarz) und  $(\text{EMIm})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  (rot) in Acetonitril bei 22 °C (gepunktet: UV-Bereich, durchgezogen: Vis-Bereich).

### 3.3.3. Verbindungen mit $[\text{CoBr}_3\text{Chin}]^-$ -Komplexanionen

Für Verbindungen mit pseudotetraedrischen  $[\text{CoBr}_3\text{Chin}]^-$ -Komplexanionen wurden UV/Vis-Spektren im Bereich von 190 – 1100 nm in Acetonitril vermessen. Exemplarisch ist das UV- und Vis-Spektrum von  $\text{OctMIm}[\text{CoBr}_3\text{Chin}]$  in Abbildung 3.3-3 dargestellt. Wie aus Abbildung 3.3-3 zu erkennen ist, liegen mehrere Absorptionsmaxima zwischen 190 und 350 nm (UV-Bereich) bzw. zwischen 550 und 800 nm (Vis-Bereich). Der UV-Bereich ist gekennzeichnet durch Absorptionsmaxima der imidazoliumbasierten Kationen und durch Absorptionsmaxima des Chinolin-Liganden. Maxima werden bei 204, 263, 300 und 312 nm detektiert, wobei das Maximum bei 204 nm einem Übergang in den am tiefsten gelegenen Zustand  $2^1A'$  des Imidazoliumkations entspricht (vgl. Kapitel 3.3.1.). Der Übergang bei 263 nm kann einer spinverbotenen Absorption in die  $1^3A'$  und  $2^3A'$  Triplettzustände des Imidazoliumkations zugeordnet werden (vgl. Kapitel 3.3.1.), aber auch

Absorptionen des Chinolin-Liganden entsprechen [277]. Die Maxima bei 300 und 311 nm können entsprechenden Absorptionen des Chinolin-Liganden zugeordnet werden, wobei Charge-Transfer-Übergänge zwischen Metall und Chinolin-Ligand aufgrund fehlender Maxima in vergleichbaren Substanzen wie  $[\text{CoX}_2(\text{Chin})_2]$  ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ) ausgeschlossen werden können [278]. Die Absorptionen im Vis-Bereich mit Maxima bei 619, 633 und 694 nm (Schulter bei 650 nm) entsprechen  $\nu_3 \text{ } ^4\text{A}_2 \rightarrow ^4\text{T}_1(\text{P})$ -Übergängen im  $[\text{CoBr}_3\text{Chin}]^-$ -Komplexanion (vgl. Kapitel 3.3.1.).

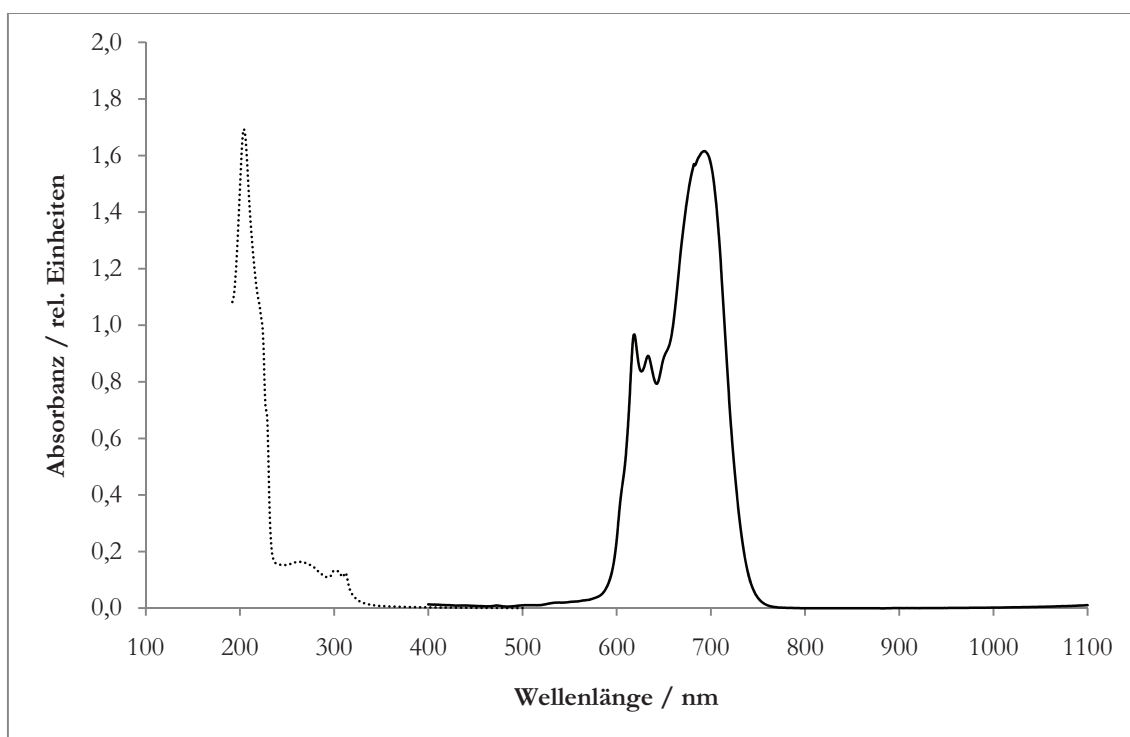


Abb. 3.3-3: UV/Vis-Spektrum von OctMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] in Acetonitril bei 22 °C (gepunktet: UV-Bereich, durchgezogen: Vis-Bereich).

### 3.4. Weitere physikochemische Untersuchungen

Aufgrund der im Kapitel 3.1. beschriebenen thermischen Eigenschaften für Verbindungen des Typs  $(\text{AlkMIm})_2[\text{Co}(\text{NCX})_4]$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ ) ist es von Interesse, weitere physikochemische Eigenschaften dieser RTILs in Hinblick auf mögliche Anwendungen (z. B. als Lösungsmittel oder Reaktionsmedium), zu bestimmen. Dazu wurde  $(\text{EMIm})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  mit einer Glasübergangstemperatur von  $-61\text{ }^\circ\text{C}$  als Testsubstanz für Dichtebestimmungen, Viskositätsmessungen, Bestimmungen der Oberflächenspannung und der Ionenleitfähigkeiten, sowie für Messungen der Verdampfungsenthalpie ausgewählt.

#### 3.4.1. Dichten

Die Dichte von  $(\text{EMIm})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  wurde im Temperaturbereich von 288 – 323 K mittels eines Biegeschwingers bestimmt. Die so erhaltenen Werte sind in Abbildung 3.4-1 dargestellt. Die dazu gehörigen Messwerte können dem Anhang entnommen werden. Wie in Abbildung 3.4-1 zu sehen ist, nimmt die Dichte mit steigender Temperatur linear mit folgender Beziehung ab:  $\rho\text{ [g/cm}^3\text{]} = 1,500\text{ g/cm}^3 - 7,234 \cdot 10^{-4}\text{ g/(cm}^3 \cdot \text{K)} \cdot T\text{ [K]}$ . Die Dichte für  $(\text{EMIm})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  bei 298 K beträgt  $1,284\text{ g/cm}^3$ , bei 173 K rechnerisch  $1,357\text{ g/cm}^3$  und liegt damit in der Größenordnung röntgenographisch bestimmten Dichten vergleichbarer Substanzen bei 173 K (z. B.  $\text{HexMDIm}[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ :  $1,418\text{ g/cm}^3$ ;  $\text{DMDIm}[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ :  $1,471\text{ g/cm}^3$ ; siehe Kapitel 3.6.).

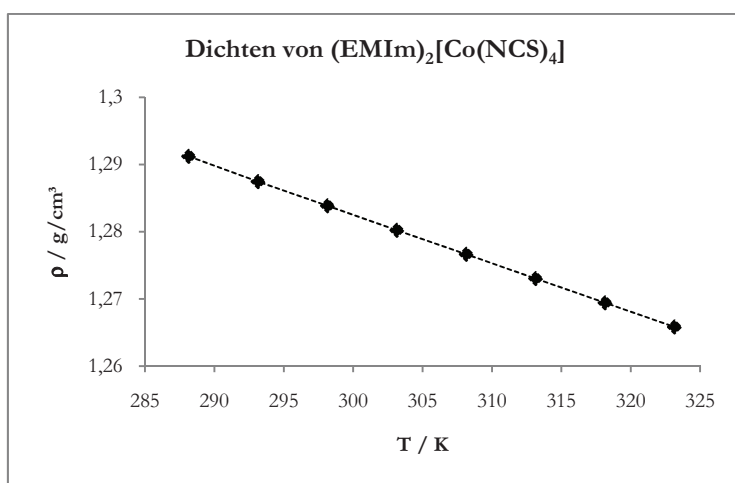


Abb. 3.4-1: Temperaturabhängigkeit der Dichte von  $(\text{EMIm})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  zwischen 288 – 323 K.



Der gemittelte thermische Volumen-Ausdehnungskoeffizient für den Temperaturbereich von 288 – 323 K beträgt  $\alpha = 5,66 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  und ist vergleichbar mit dem von BMIm[FeCl<sub>4</sub>] ( $\alpha = 4,74 \cdot 10^{-4} \text{ K}^{-1}$  [15]). Das Molekular-Volumen von (EMIm)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>] bei 298 K beträgt  $V_m/N_A = 664,3 \text{ Å}^3$  und ist damit in etwa so groß wie das für HexMDIm[Co(NCS)<sub>4</sub>] bei 173 K (632,1 Å<sup>3</sup>) und circa 1,6-fach so groß wie das für BMIm[FeCl<sub>4</sub>] (409,7 Å<sup>3</sup>, 298 K [15]).

### 3.4.2. Viskositäten

Die Viskosität einer Flüssigkeit geht aus ihrer inneren Reibung hervor und äußert sich sichtbar in ihrem Widerstand zu fließen. Eine Einteilung ist in NEWTONsche und Nicht-NEWTONsche Flüssigkeiten möglich, wobei NEWTONsche sich durch eine konstante Viskosität unabhängig von der Verformungsgeschwindigkeit auszeichnen. Nicht-NEWTONsche Flüssigkeiten verdicken bzw. verdünnen sich bei angelegter Deformation. Bis heute ist kein Beispiel publiziert worden, dass Ionische Flüssigkeiten als Nicht-NEWTONsche Fluide beschreibt – alle ILs sind somit durch NEWTONsches Verhalten charakterisiert [188]. Ionische Flüssigkeiten zeichnen sich durch höhere Viskositäten als die gängigen organischen Lösungsmittel aus und besitzen üblicherweise Viskositäten zwischen 10 und 500 mPa·s bei Raumtemperatur (vgl. Wasser: 0,89 mPa·s; Ethylenglycol: 16,10 mPa·s oder Glycerol: 934 mPa·s) [189]. Die Viskosität der meisten ILs hängt stark von der Temperatur ab und kann durch Verunreinigungen zusätzlich beeinflusst werden (vgl. BMIm[PF<sub>6</sub>]: Steigerung der Viskosität um 27 % beim Übergang von 298 auf 293 K [190]). Die kinematische Viskosität  $\nu$  von (EMIm)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>] wurde im Temperaturbereich von 288 – 323 K mittels eines UBBELOHDE-Viskosimeters bestimmt. Die so erhaltenen Werte sind in Abbildung 3.4-2 mit den entsprechenden dynamischen Viskositäten ( $\eta = \nu \cdot \rho$ ) dargestellt. Die dazu gehörigen Messwerte können dem Anhang entnommen werden. Wie in Abbildung 3.4-2 zu sehen ist, nimmt die Viskosität mit steigender Temperatur nichtlinear ab. Die dynamische Viskosität von (EMIm)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>] bei 298 K beträgt ungefähr 145 mPa·s, bei 293 K ungefähr 203 mPa·s und liegt damit in einer vergleichbaren Größenordnung wie die Viskositäten für EMIm(OAc) (162 mPa·s, 293 K [185]), EMIm(MeSO<sub>3</sub>) (160 mPa·s, 298 K [186]) oder EMIm[WF<sub>7</sub>] (171 mPa·s, 298 K [187]). Die Viskosität von (EMIm)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>] beträgt aber nur rund 1/12 der Viskosität von (PC<sub>6</sub>C<sub>6</sub>C<sub>6</sub>C<sub>14</sub>)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>] (2436 mPa·s, 293 K [191]), einer Verbindung mit gleichem Komplex-Anion!

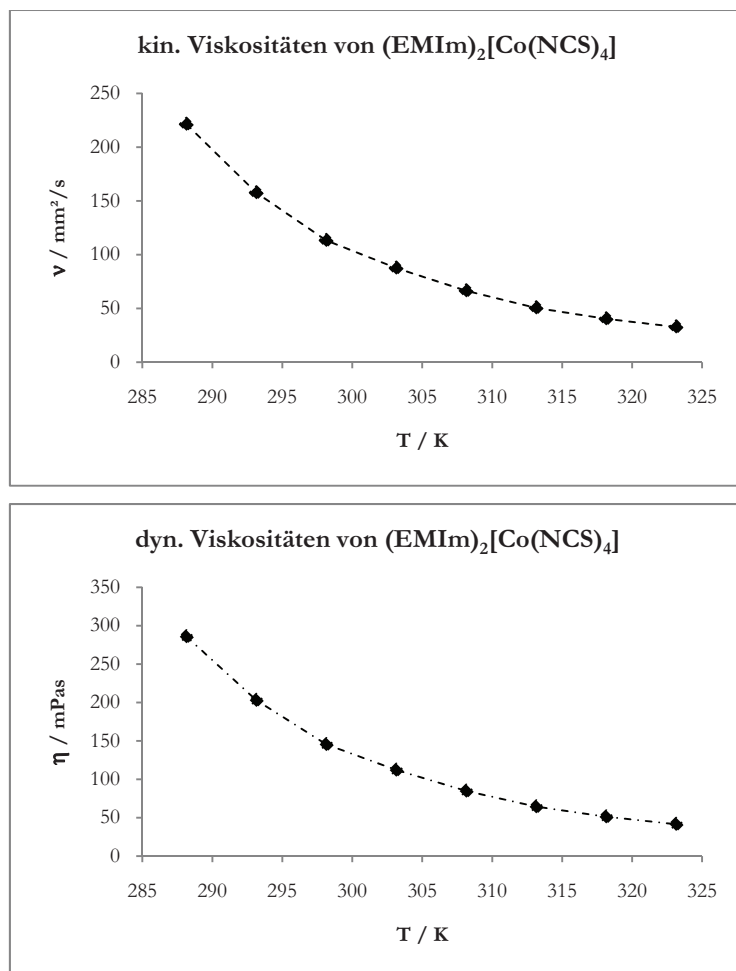


Abb. 3.4-2: Temperaturabhängigkeit der kinematischen (oben) und dynamischen (unten) Viskosität von (EMIm)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>] zwischen 288 – 323 K.

### 3.4.3. Oberflächenspannungen

Die Oberflächenspannung  $\sigma$  von (EMIm)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>] wurde im Temperaturbereich von 288 – 318 K durch die Methode des hängenden Tropfens [281] bestimmt. Die so erhaltenen Werte sind in Abbildung 3.4-3 abgebildet. Die dazu gehörigen Messwerte können dem Anhang entnommen werden. Wie in Abbildung 3.4-3 zu sehen ist, nimmt die Oberflächenspannung mit steigender Temperatur linear ab und kann mit folgender Gleichung beschrieben werden:  $\sigma \text{ [mN/m]} = 85,02 \text{ mN/m} - 0,10 \text{ mN/(m}\cdot\text{K)} \cdot T \text{ [K]}$ . Die Oberflächenspannung von (EMIm)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>] beträgt bei 298 K  $55,4 \pm 0,5 \text{ mN/m}$  und liegt in einer Größenordnung mit reinen dikationischen, imidazoliumbasierten Ionischen Flüssigkeiten (vgl. PMDIm(NTf<sub>2</sub>)<sub>2</sub>:  $44,7 \text{ mN/m}$ , 296 K; NonMDImBr<sub>2</sub>:  $59,6 \text{ mN/m}$ , 296 K oder C<sub>12</sub>MDIm[BF<sub>4</sub>]<sub>2</sub>:  $55,8 \text{ mN/m}$ , 296 K [204]).

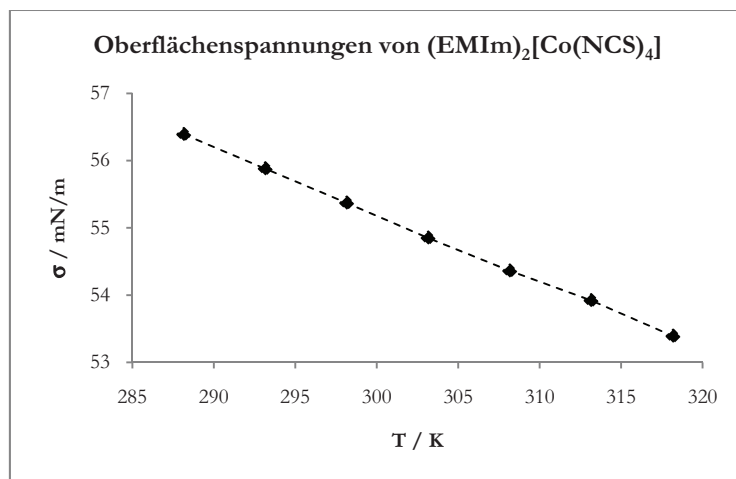


Abb. 3.4-3: Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung von  $(\text{EMIm})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  zwischen 288 – 318 K.

#### 3.4.4. Ionenleitfähigkeiten

Die Ionenleitfähigkeit einer Substanz ist ein wichtiges Kriterium für ihre Anwendung in elektrochemischen Prozessen. Die Leitfähigkeit eines Elektrolyts ist ein Maß für die Anzahl freier Ladungsträger und ihrer Mobilität. Obwohl man für ILs hohe Leitfähigkeiten erwarten würde, da sie vollständig aus Ionen aufgebaut sind, ist dies aber keineswegs der Fall. ILs weisen relativ gute Leitfähigkeiten auf, die sich mit den besten nicht-wässrigen Elektrolytsystemen messen können ( $\sim 1 \text{ S/m}$ ). Die geringere Leitfähigkeit kann durch Verminderung der Anzahl freier Ladungsträger durch Ionenpaarbildung und/oder Ionenaggregation bzw. durch reduzierte Ionenmobilitäten aufgrund der großen Ionendurchmesser erklärt werden. Leitfähigkeiten weisen meistens lineares ARRHENIUS-Verhalten oberhalb der Raumtemperatur auf, wobei sich dieses lineare Verhalten sprunghaft ändert, wenn die Glasübergangstemperatur erreicht wird. Die Ionenleitfähigkeit  $\kappa$  von  $(\text{EMIm})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  wurde im Temperaturbereich von 288 – 333 K bestimmt. Die erhaltenen Werte sind in Abbildung 3.4-4 dargestellt. Die dazu gehörigen Messwerte können dem Anhang entnommen werden. Wie in Abbildung 3.4-4 zu sehen ist, nimmt die Ionenleitfähigkeit mit steigender Temperatur exponentiell zu. Die Ionenleitfähigkeit von  $(\text{EMIm})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  bei 298 K beträgt  $0,4 \text{ S/m}$  und liegt damit in einer vergleichbaren Größenordnung wie für  $\text{EMIm}[\text{PF}_6]$  ( $0,52 \text{ S/m}$ , 298 K [202]) oder  $\text{EMIm}[\text{WF}_6]$  ( $0,32 \text{ S/m}$ , 298 K [187]), ist aber nur rund  $1/5$  so groß wie die Ionenleitfähigkeit von  $\text{EMIm}[\text{FeCl}_4]$  ( $1,8 \text{ S/m}$ , 293 K [203]).

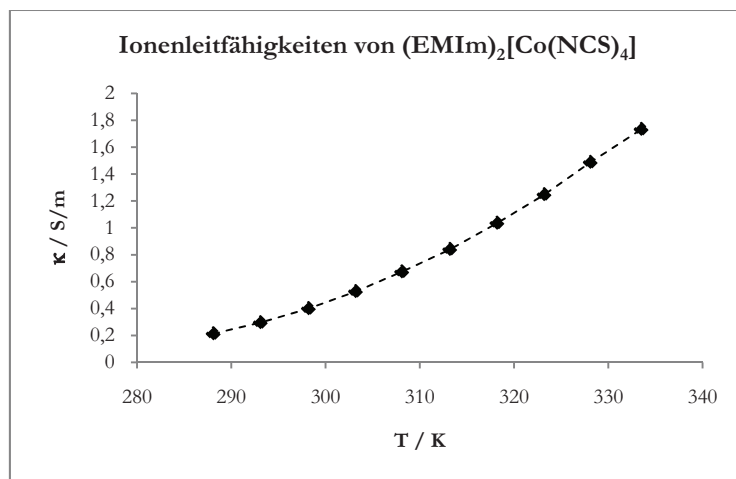


Abb. 3.4-4: Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit von  $(\text{EMIm})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  zwischen 288 – 333 K.

### 3.4.5. Verdampfungsenthalpien

Die Verdampfungsenthalpie von  $(\text{EMIm})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$   $\Delta_{\text{vap}}H$  wurde aus drei isothermischen Gravimetrien unter Verwendung der LANGMUIR-Gleichung (siehe Anhang) bestimmt und beträgt  $130,9 \pm 0,8$  kJ/mol bei 439,4 K. Extrapolation der Verdampfungsenthalpie zur Referenztemperatur von 298 K wurde unter Anwendung literaturbekannter Annahmen [192, 193] getätigt und ergibt für  $(\text{EMIm})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ :  $\Delta_{\text{vap}}H$  (298 K) =  $150,3 \pm 0,8$  kJ/mol. Überraschenderweise ist die Verdampfungsenthalpie in Übereinstimmung mit der für EMImSCN (vgl.  $\Delta_{\text{vap}}H$  (298 K) =  $151 \pm 2$  kJ/mol [194]) und vielen weiteren ILs bei 298 K (zum Beispiel EMImBF<sub>4</sub>: 149 kJ/mol; OctMImNTf<sub>2</sub>: 150,0 kJ/mol), obwohl die Größe des Komplex-Anions doch beträchtlich größer ist als die des Thiocyanat-Anions in EMImSCN. Weiterhin ist die erhaltene Verdampfungsenthalpie in Übereinstimmung mit der relativ geringen Viskosität von  $(\text{EMIm})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ .

### 3.5. Untersuchungen der magnetischen Eigenschaften

Paramagnetismus tritt zusätzlich zum Diamagnetismus in allen Materialien auf, deren Atome oder Moleküle ein magnetisches Moment  $\mu$  (auch als magnetisches Dipolmoment bezeichnet) besitzen. Paramagnetische Substanzen magnetisieren sich in einem externen Magnetfeld so, dass das Magnetfeld im Inneren verstärkt wird. Diese Magnetisierung ist proportional zur magnetischen Feldstärke. Die magnetische Suszeptibilität  $\chi$  einer Substanz ist die Größe, die die Magnetisierbarkeit im externen Magnetfeld angibt. P. CURIE konnte im Jahr 1895 zeigen, dass für zahlreiche paramagnetische Substanzen die Suszeptibilität  $\chi$  als Funktion der Temperatur  $T$  in erster Näherung der folgenden Gleichung gehorcht, wobei  $C$  eine stoffspezifische Konstante ist (CURIE-Gesetz [205]):

$$\chi = \frac{C}{T}$$

P. WEISS konnte später zeigen [206], dass diese Funktion zwar eine Gerade ist, jedoch keineswegs immer durch den Ursprung geht, sodass gilt (CURIE-WEISS-Gesetz):

$$\frac{1}{\chi} = \frac{T - \Theta}{C}$$

$\Theta$  ist dabei die für eine paramagnetische Substanz charakteristische WEISSsche Konstante, die positiv oder negativ sein kann. Das magnetische Moment der Übergangsmetallionen (nd-Ionen;  $n = 3, 4$  oder  $5$ ) wird durch die nd-Elektronen bestimmt. Im Gegensatz zu Seltenerdmetallionen ist der Einfluss der das nd-Ion umgebenden Liganden auf die d-Elektronen beträchtlich, sodass Modifikationen der magnetischen Eigenschaften der paramagnetischen Ionen durch die sie umgebenden Liganden zu erwarten sind. Für high-spin  $\text{Co}^{2+}$  im tetraedrischen Ligandenfeld (Grundzustand  $^4F_{9/2}$ ) ergeben sich die zu erwartenden effektiven magnetischen Momente  $\mu_{\text{eff}}$  in BOHRschen Magnetonen  $\mu_B$  wie folgt ( $\text{Co}^{2+}$ :  $L = 3$ ;  $S = 3/2$ ;  $J = 9/2$ ):

1.  $\mu_{\text{eff}} = 5,20 \mu_B$  für  $\mu_{\text{eff}} = [L \cdot (L + 1) + 4 \cdot S \cdot (S + 1)]^{0,5}$   
(Multiplettaufspaltung  $\ll k \cdot T$ )

2.  $\mu_{\text{eff}} = 3,87 \mu_{\text{B}}$  für  $\mu_{\text{eff}} = 2 \cdot [S \cdot (S + 1)]^{0,5}$   
(„spin-only“-Wert für  $L = 0$ )
3.  $\mu_{\text{eff}} = 6,63 \mu_{\text{B}}$  für  $\mu_{\text{eff}} = g \cdot [J \cdot (J + 1)]^{0,5}$   $g$ : LANDÉ-Faktor [209]  
(Multiplettaufspaltung  $\gg k \cdot T$ , ZEEMAN-Aufspaltung  $\ll k \cdot T$  [210])

In zahlreichen Fällen findet man eine von 1. und 3. abweichende Beziehung, da die Bahnmomente oft keine Rolle spielen bzw. ganz oder teilweise unterdrückt sind. Daraus resultiert für 3d-Ionen, bei denen die Multiplettaufspaltung meist klein gegen  $k \cdot T$  ist, der unter 2. beschriebene „spin-only“-Magnetismus ( $L = 0$ ). Experimentell bestimmte effektive, magnetische Moment für  $\text{Co}^{2+}$  liegen zwischen  $\mu_{\text{eff}} = 4,3 - 5,2 \mu_{\text{B}}$  [207]. Für die Testsubstanz  $(\text{BMIm})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  wurde bei Raumtemperatur versucht, die Wechselwirkung dieser Flüssigkeit mit Permanentmagneten (Nd/Fe/B-Supermagnet,  $B_{\text{R}} = 1,20\text{-}1,35 \text{ T}$ ) optisch sichtbar zu machen. In Analogie zu dem in der Literatur beschriebenen Verhalten von magnetischen ILs gegenüber Supermagneten [13, 54, 56, 62, 67, 211] ist auch für  $(\text{BMIm})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  dieser Effekt sichtbar. Dieses Verhalten ist in Abbildung 3.5-1 dargestellt.

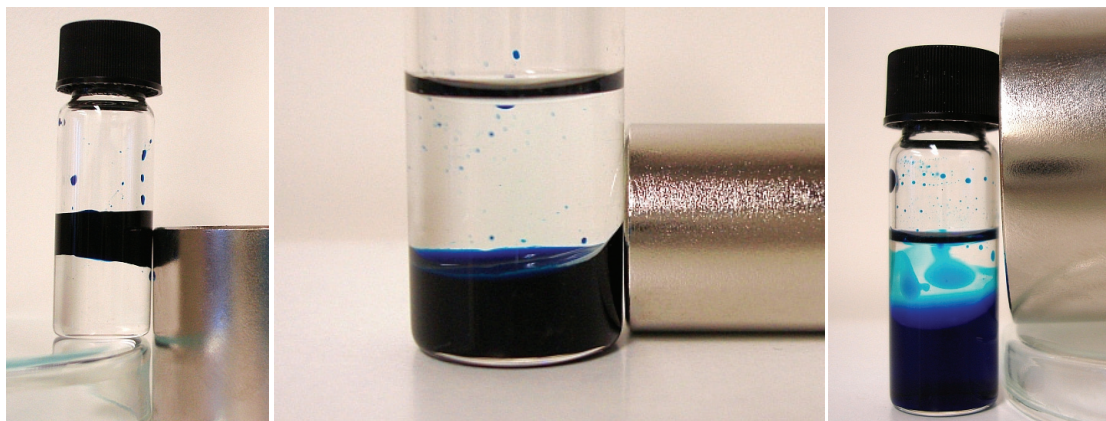


Abb. 3.5-1: Verhalten von  $(\text{BMIm})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  gegenüber Supermagneten (links: untere Phase:  $\text{CCl}_4$ ; Mitte: obere Phase: Diethylether; rechts: Acetonitrillösung überschichtet mit Cyclohexan).

Mittels FARADAY-Waagen (78 – 333 K) bzw. eines PPMS (LOT-Oriel, 2 – 205 K) wurde das magnetische Verhalten von  $(\text{BMIm})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  genauer untersucht. Die Temperaturabhängigkeit der molaren Suszeptibilität  $\chi_{\text{mol}}$  im Temperaturintervall von

2 – 333 K und die Temperaturabhängigkeit der reziproken molaren Suszeptibilität  $1/\chi_{\text{mol}}$  im Temperaturintervall von 2 – 205 K für  $(\text{BIm})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  sind in Abbildung 3.5-1 dargestellt. Messwerte, sowie diamagnetische Korrekturen können dem Anhang entnommen werden. Wie aus Abbildung 3.5-2 hervorgeht, handelt es sich bei  $(\text{BIm})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  um eine paramagnetische Substanz, die dem CURIE-WEISS-Gesetz streng folgt.

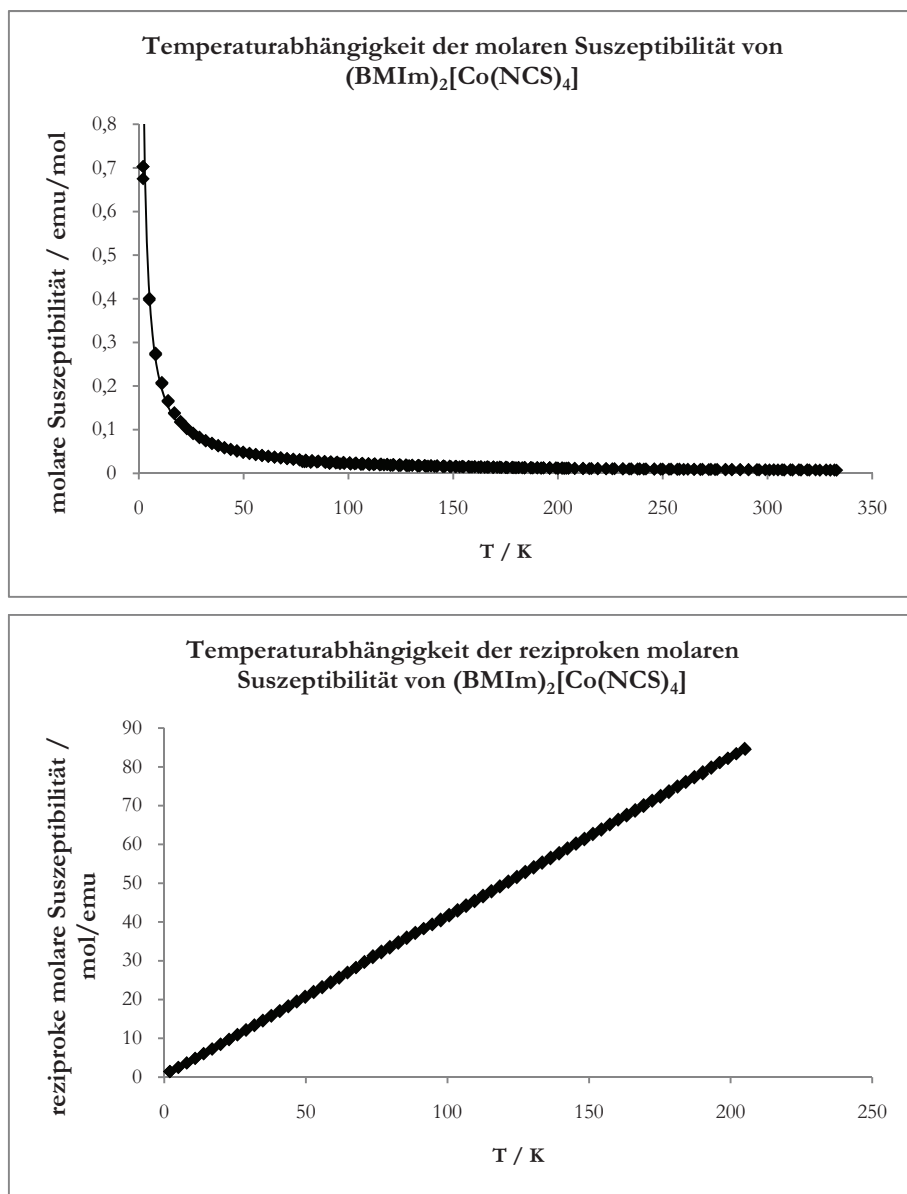


Abb. 3.5-2: Temperaturabhängigkeit der molaren Suszeptibilität  $\chi_{\text{mol}}$  (oben) und der reziproken molaren Suszeptibilität  $1/\chi_{\text{mol}}$  von  $(\text{BIm})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  zwischen 2 – 333 K.

Unter grafischer Auswertung des CURIE-WEISS-Gesetztes lässt sich die WEISS-Konstante  $\Theta$  für  $(\text{BIm})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  zu  $\Theta = -1 \text{ K}$  bestimmen. Aufgrund der sehr niedrigen WEISS-Konstante sind sehr schwache antiferromagnetische Wechselwirkungen zu erwarten. Dies ist im Einklang mit den relativ großen Abständen der Komplex-Anionen in ähnlichen Strukturen (zum Beispiel  $\text{EMDIm}[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ :  $8,57 \text{ \AA}$ ; s. Kapitel 3.6.). Aus der LANGEVIN-Gleichung [208] lassen sich die erhaltenen molaren Suszeptibilitäten in effektive magnetische Momente  $\mu_{\text{eff}}$  überführen (s. Anhang). Man erhält für  $(\text{BIm})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  bei  $73 \text{ K}$  ein effektives magnetisches Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 4,41 \mu_{\text{B}}$ , welches in Übereinstimmung mit dem von COTTON und GOODGAME et al. berichteten magnetischen Moment  $\mu_{\text{eff}} = 4,38 \mu_{\text{B}}$  bei  $73 \text{ K}$  für  $(\text{Me}_4\text{N})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  ist ( $\Theta = -7 \text{ K}$  [127]).



### 3.6. Festkörperstrukturen

Da sich kristallographische Untersuchungen an Verbindungen bestehend aus imidazoliumbasierten Kationen und cobaltbasierten Komplexanionen bisher auf wenige Beispiele wie  $(\text{EMIm})_2[\text{CoCl}_4]$  [17],  $(\text{BIm})_2[\text{CoCl}_4]$  [23],  $(\text{BIm})_2[\text{CoBr}_4]$  [51],  $(\text{EDMIm})_2[\text{CoCl}_4]$  [26],  $\text{DMDIm}[\text{CoCl}_4]$  [25] oder  $\text{BIm}(\text{K})[\text{Co}(\text{CO})_4]_2$  [93] beschränken (s. Kapitel 1), ist es umso mehr von immenser Wichtigkeit, die Reihe auf weitere Kationen und Komplexanionen auszuweiten, um so zu einem besseren Verständnis von Struktur-Eigenschafts-Beziehung (Schmelzpunkte; Ausbildung von dreidimensional vernetzenden Wasserstoffbrücken durch  $\text{C-H}\cdots\text{X}$ -Kontakte ( $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{O}, \text{S}$ ); magnetische Eigenschaften) zu gelangen. Ausgehend von Arbeiten an Tetrahalogenido-cobaltaten(II) und -nickelaten(II) [81], sollen alle Gruppen an neu synthetisierten Co(II)-basierten Ionischen Flüssigkeiten mit  $[\text{CoX}_4]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{Br}, \text{Cl}, \text{NCO}, \text{NCS}$ ) und  $[\text{CoBr}_3\text{Chin}]^-$ -Komplexanionen einem gründlichen strukturellen Studium an Einkristallen unterzogen werden. Von jeder Klasse wurden einige wichtige Beispiele ausgesucht und in den Kapiteln 3.6.1.–3.6.14. ausführlich beschrieben, wobei eine genaue Auflistung aller 25 durchgeführten Einkristallstrukturanalysen dem Anhang entnommen werden kann.

#### 3.6.1. $(\text{PropargylMIm})_2[\text{CoBr}_4]$

Als bisher einzige Festkörperstruktur, die das 1-Methyl-3-propargylimidazolium-Kation  $\text{PropargylMIm}^+$  in sich trägt, wird  $\text{PropargylMImBr}$  beschrieben [145]. Aus diesem Grund ist eine röntgenographische Untersuchung der neu synthetisierten Co(II)-basierten ILs, die auch dieses Kation in sich tragen, von besonderem Interesse. Aus der Umsetzung von  $\text{PropargylMImBr}$  und wasserfreiem Cobalt(II)-bromid ist es gelungen,  $(\text{PropargylMIm})_2[\text{CoBr}_4]$  in quantitativer Ausbeute darzustellen. Geeignete, blaue Einkristalle von  $(\text{PropargylMIm})_2[\text{CoBr}_4]$  wurden durch langsames Eindampfen einer acetonischen Lösung der Substanz bei Raumtemperatur innerhalb von einer Woche erhalten. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15) mit den Zellparametern  $a = 14,1341(4)$ ,  $b = 11,0205(4)$  und  $c = 13,5133(5)$  Å und  $Z = 4$  Formeleinheiten pro Elementarzelle. Der monokline Winkel beträgt  $\beta = 90,770(1)^\circ$ . Abb. 3.6.1-1 zeigt die vollständigen Moleküle der asymmetrischen Einheit von  $(\text{PropargylMIm})_2[\text{CoBr}_4]$  mit den jeweiligen Atombezeichnungen. Abb. 3.6.1-2 zeigt  $\text{H}\cdots\text{Br}$ -Kontakte zwischen Kationen und Komplex-Anionen, die zu einer dreidimensionalen Verknüpfung führen, wobei nur Kontakte mit einer Länge  $< 3,0$  Å dargestellt sind. Diese

Kontakte zeichnen sich dadurch aus, dass sie kürzer als die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien der beteiligten Atome (3,1 Å) sind. Der VAN-DER-WAALS-Radius für H beträgt 1,2 Å und für Br 1,9 Å [212].

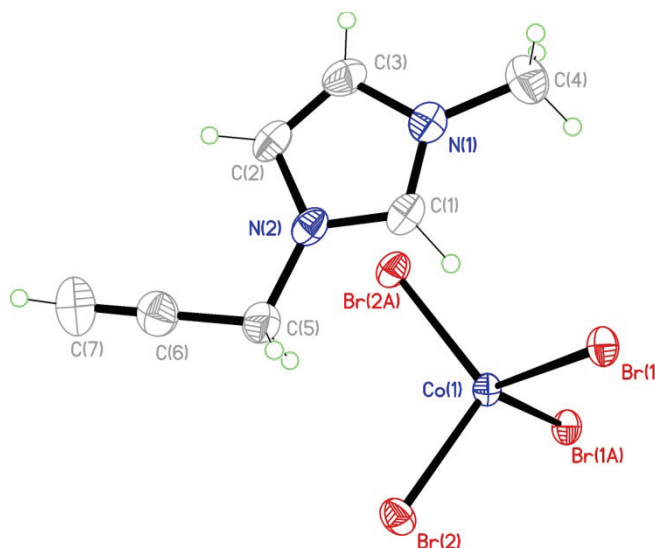


Abb. 6.3.1-1: ORTEP-Darstellung der Molekülionen von (PropargylMIm)<sub>2</sub>[CoBr<sub>4</sub>]. Auslenkungsellipsoide mit 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Der kürzeste H $\cdots$ Br-Kontakt besteht mit 2,821 Å zwischen dem acidesten Proton im Imidazolium-Ring (H an C(1)) und Br(1) des Komplex-Anions, der zweitkürzeste zwischen dem Proton der Ethinylfunktion (H an C(7)) und Br(1) mit 2,907 Å und der drittkürzeste zwischen einem Proton an C(5) und Br(1) mit 2,955 Å. Der kürzeste Kontakt ist etwas länger als der entsprechende im PropargylMImBr (2,66(2) Å [145]) und der drittkürzeste in etwa in der gleichen Größenordnung wie der entsprechende Kontakt im PropargylMImBr (3,01(2) Å [145]). In erster Näherung kann der relativ hohe Schmelzpunkt der Verbindung (131 °C) gegenüber den vergleichbaren Verbindungen (P<sub>2</sub>MIm)<sub>2</sub>[CoBr<sub>4</sub>] (70 °C [81]) oder (iP<sub>2</sub>MIm)<sub>2</sub>[CoBr<sub>4</sub>] (102 °C) durch das ausgedehntere dreidimensionale Netzwerk mit der hohen Anzahl an H $\cdots$ Br-Kontakten erklärt werden, obwohl die Molekularmasse im Vergleich geringer ist. Es ist bemerkenswert, dass nur von Br(1), jedoch nicht von Br(2) H $\cdots$ Br-Kontakte ausgebildet werden, die kürzer als 3,0 Å sind und somit nur von Br(1) die Ausbildung des dreidimensionalen Netzwerkes auszugehen scheint. Das Co-Atom (WYCKOFF-Lage 4e) ist tetraedrisch von Bromido-Liganden umgeben, wobei ausgewählte Bindungslängen und -winkel in Tab. 3.6.1-1 zusammengefasst sind.

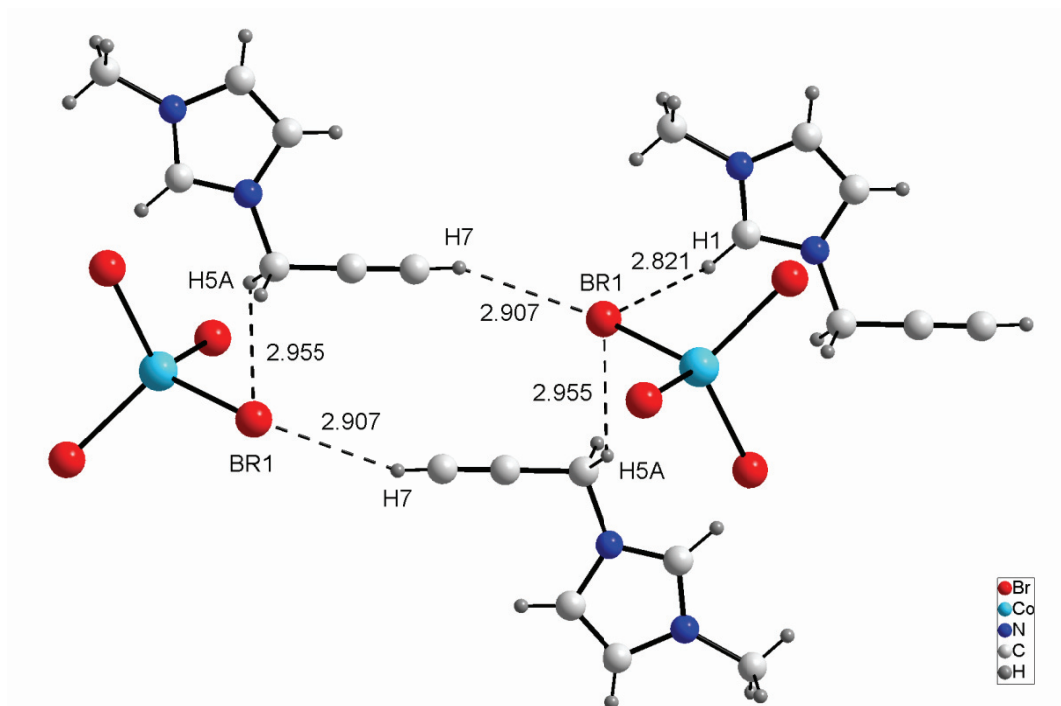


Abb. 3.6.1-2: Ausschnitt aus der dreidimensionalen Vernetzung in der Festkörperstruktur von (PropargylMIm)<sub>2</sub>[CoBr<sub>4</sub>] mit den kürzesten H $\cdots$ Br-Kontakten.

	Bindungs- länge / Å		Bindungs- winkel / °
Br(1)-Co(1)	2,4240(2)	Br(2)-Co(1)-Br(2)#1	109,93(1)
Br(2)-Co(1)	2,4125(2)	Br(2)-Co(1)-Br(1)	109,335(6)
N(1)-C(1)	1,327(2)	Br(2)#1-Co(1)-Br(1)	111,127(6)
N(1)-C(3)	1,377(2)	Br(1)#1-Co(1)-Br(1)	105,937(1)
N(1)-C(4)	1,472(2)	C(1)-N(1)-C(3)	108,2(2)
N(2)-C(1)	1,328(2)	C(1)-N(1)-C(4)	125,5(2)
N(2)-C(2)	1,379(2)	C(3)-N(1)-C(4)	126,2(2)
N(2)-C(5)	1,475(2)	C(1)-N(2)-C(2)	108,5(2)
C(2)-C(3)	1,343(3)	C(1)-N(2)-C(5)	122,9(2)
C(5)-C(6)	1,464(3)	C(2)-N(2)-C(5)	128,3(2)
C(6)-C(7)	1,174(3)	N(1)-C(1)-N(2)	108,8(2)
		C(3)-C(2)-N(2)	107,0(2)
		C(2)-C(3)-N(1)	107,5(2)
		C(6)-C(5)-N(2)	111,4(2)
		C(7)-C(6)-C(5)	179,4(2)

Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:

#1 -x,y,-z+1/2

Tab. 3.6.1-1: Ausgewählte Bindungslängen und -winkel für (PropargylMIm)<sub>2</sub>[CoBr<sub>4</sub>].

Die Co-Br-Abstände betragen 2,4125(2) und 2,4240(2) Å, welche im Vergleich zu publizierten Bindungslängen für  $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ -Einheiten von 2,398 – 2,407 Å etwas länger sind [51, 81, 213]. Der Einfluss von  $\text{H}\cdots\text{Br}$ -Kontakten auf Co-Br-Bindungslängen wurde bereits von HITCHCOCK et al. ausführlich diskutiert [17]. Dabei sind in  $\text{H}\cdots\text{X}$ -Kontakten involvierte Co-X-Bindungen in der Regel länger als solche, die nicht an  $\text{H}\cdots\text{X}$ -Kontakten beteiligt sind. Die Bindungswinkel im  $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ -Tetraeder liegen zwischen  $105,94(1)^\circ$  und  $111,13(6)^\circ$ . Die Winkel sind mit denen in der Literatur publizierten von  $107,6^\circ$  bis  $110,4^\circ$  in guter Übereinstimmung [51, 81, 213]. Die Winkel liegen im Mittel mit  $109,08^\circ$  nur sehr geringfügig unter dem idealen Tetraederwinkel von  $109,47^\circ$ . Die Längen der C-C- und C-N-Abstände im 1-Ethyl-3-methylimidazolium-Kation, wie auch die einzelnen Bindungswinkel liegen in Bereichen, die in Einklang mit der Literatur sind [145]. Die Bindungslänge von C(6)-C(7) der Propargylfunktion mit 1,174(3) liegt innerhalb der zu erwartenden Bindungslänge für eine C-C-Dreifachbindung (vgl. 1,20 Å [214]).

### 3.6.2. $(\text{DBTMIIm})_2[\text{CoBr}_4]$

Bisher ist in der Literatur noch keine Verbindung beschrieben worden, die ein 1,3-Dibutyl-2,4,5-trimethylimidazolium-Kation  $\text{DBTMIIm}^+$  beinhaltet, sodass folglich auch keinerlei Festkörperstrukturen vorliegen. Röntgenographische Untersuchungen der neu synthetisierten Co(II)-basierten ILs, die dieses Kation in sich tragen, sind somit von besonderem Interesse. Aus der Umsetzung von  $\text{DBTMIImBr}$  und wasserfreiem Cobalt(II)-bromid ist es gelungen,  $(\text{DBTMIIm})_2[\text{CoBr}_4]$  in quantitativer Ausbeute darzustellen. Geeignete, blaue Einkristalle von  $(\text{DBTMIIm})_2[\text{CoBr}_4]$  wurden durch langsames Eindampfen einer Acetonitrillösung bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Wochen erhalten. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pbcn$  (Nr. 60) mit den Zellparametern  $a = 14,6782(5)$ ,  $b = 15,0768(6)$  und  $c = 16,1524(6)$  Å und  $Z = 4$  Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die vollständigen Moleküllonen der asymmetrischen Einheit von  $(\text{DBTMIIm})_2[\text{CoBr}_4]$  sind in Abbildung 3.6.2-1 dargestellt. Das Co-Atom (WYCKOFF-Lage 4c) ist tetraedrisch von Bromido-Liganden umgeben, wobei Bindungslängen und -winkel dem Anhang entnommen werden können. Die Co-Br-Abstände betragen 2,4175(3) und 2,4198(3) Å, welche im Einklang mit Kapitel 3.6.1. und publizierten Bindungslängen für  $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ -Einheiten sind [51, 81, 213]. Die Bindungswinkel im  $[\text{CoBr}_4]^{2-}$ -Tetraeder liegen zwischen  $107,013(8)^\circ$  und  $112,939(8)^\circ$ . Die Winkel sind mit

denen in der Literatur in Kapitel 3.6.1. und den publizierten Winkeln in guter Übereinstimmung [51, 81, 213].

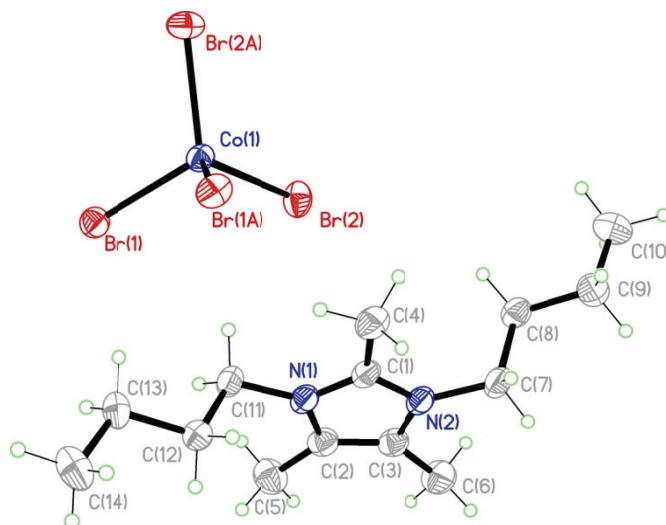


Abb. 6.3.2-1: ORTEP-Darstellung der Molekülonen von  $(\text{DBTMIm})_2[\text{CoBr}_4]$ . Auslenkungsellipsoide mit 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

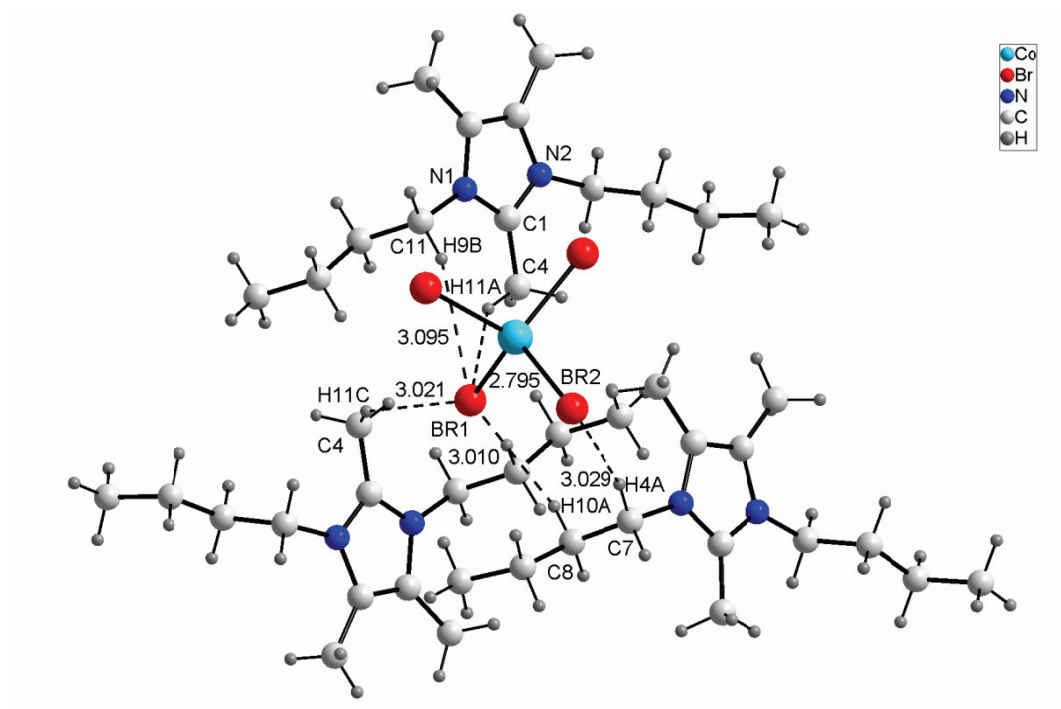


Abb. 6.3.2-2: Ausschnitt aus der Umgebung des Komplex-Anions in  $(\text{DBTMIm})_2[\text{CoBr}_4]$  mit  $\text{H}\cdots\text{Br}$ -Kontakten.

Die Br-Co-Br-Winkel liegen im Mittel mit  $109,19^\circ$  nur geringfügig unter dem idealen Tetraederwinkel von  $109,47^\circ$ . Abbildung 3.6.2-2 zeigt die Umgebung des Komplex-Anions

mit den dreidimensional verknüpfenden H $\cdots$ Br-Kontakten. Wie in (PropargylMIm) $_2$ [CoBr $_4$ ] wird auch in (DBTMIm) $_2$ [CoBr $_4$ ] durch H $\cdots$ Br-Kontakte eine dreidimensionale Vernetzung der Festkörperstruktur beobachtet. Der kürzeste Kontakt mit 2,795 Å wird von Br(1) und H(11A) gebildet, weitere längere Kontakte zwischen 3,010 – 3,095 Å werden von Wasserstoffatomen der Imidazoliumkationen und Br(1) wie auch Br(2) ausgebildet. Obwohl kein acides Proton im Imidazoliumring vorhanden ist, geht der kürzeste H $\cdots$ Br-Kontakt trotzdem von C(4) aus, welches sich an C(1) (zwischen N(1) und N(2) gelegen) befindet. Durch die große Anzahl von H $\cdots$ Br-Kontakten und durch den recht kurzen Kontakt zwischen Br(1) und H(11A) wird verständlich, warum der Schmelzpunkt von (DBTMIm) $_2$ [CoBr $_4$ ] mit 114 °C trotz der Substitution aller Protonen im Imidazoliumring durch Methylgruppen relativ hoch ist und die Verbindung somit streng genommen keine IL ist. Nicht zuletzt wird der hohe Schmelzpunkt auch durch die vollständig gestaffelte Konformation beider Butylgruppen mit beeinflusst (s. Abb. 3.6.2-2).

### 3.6.3. DEMDIm[CoCl $_4$ ]

In der Literatur ist bisher noch keine Festkörperstruktur einer Verbindung beschrieben worden, die das 3,3'-Methylenbis(1-ethyl-imidazolium)-Dikation DEMDIm $^{2+}$  beinhaltet. Aus der Umsetzung von DEMDImBr $_2$  und wasserfreiem Cobalt(II)-chlorid ist es gelungen, DEMDIm[CoCl $_4$ ] in hoher Ausbeute darzustellen. Geeignete, blaue Einkristalle von DEMDIm[CoCl $_4$ ] wurden durch langsames Eindiffundieren von Aceton in eine DMSO-Lösung der Substanz bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Tagen erhalten.

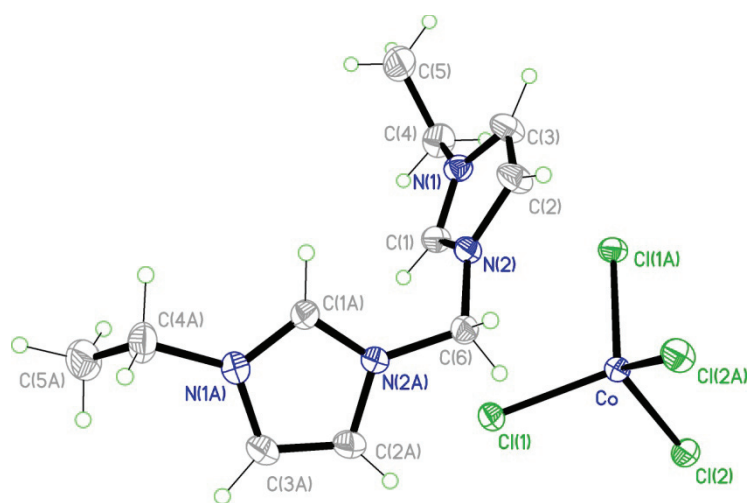


Abb. 3.6.3-1: ORTEP-Darstellung der Molekülonen von DEMDIm[CoCl $_4$ ]. Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $C2/c$  (Nr. 15) mit den Zellparametern  $a = 7,7772(8)$ ,  $b = 14,762(2)$  und  $c = 14,748(2)$  Å,  $\beta = 96,716(6)^\circ$  und  $Z = 4$  Formeleinheiten pro Elementarzelle. Eine ORTEP-Darstellung von DEMDIm[CoCl<sub>4</sub>] ist in Abbildung 3.6.3-1 zu sehen. Abb. 3.6.3-2 zeigt einen Ausschnitt aus der Struktur von DEMDIm[CoCl<sub>4</sub>] mit H $\cdots$ Cl-Kontakten, die zu einer dreidimensionalen Verknüpfung führen, sodass der Schmelzpunkt (278 °C) sehr viel höher als bei Verbindungen des Typs (AlkMIm)<sub>2</sub>[CoBr<sub>4</sub>] liegt.

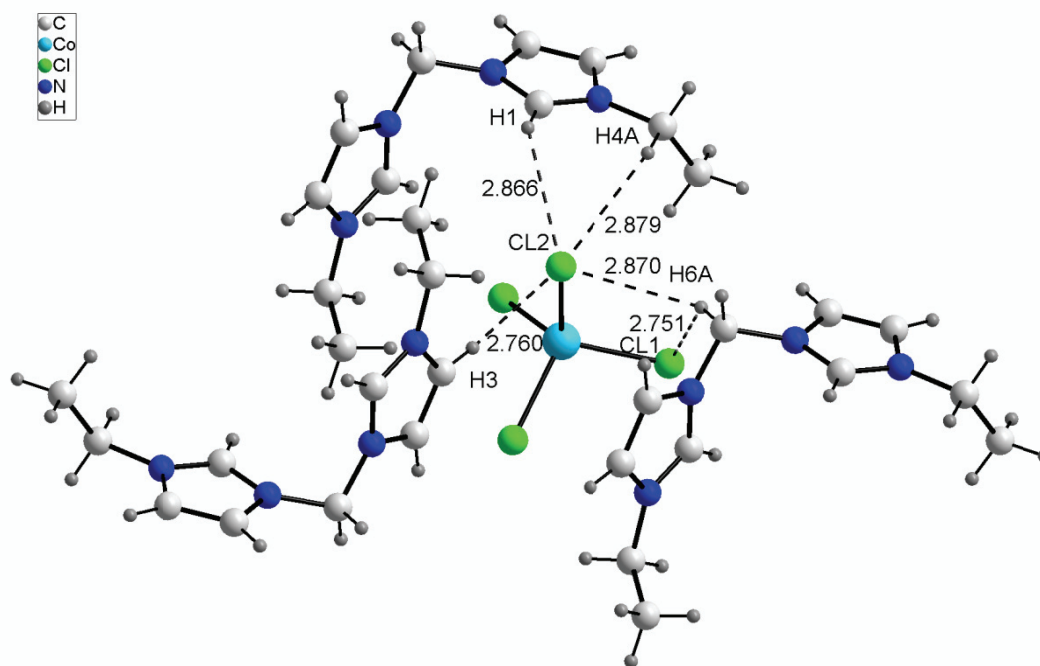


Abb. 3.6.3-2: Ausschnitt aus der Darstellung der vielfältigen H $\cdots$ Cl-Kontakte in DEMDIm[CoCl<sub>4</sub>].

Die einzelnen H $\cdots$ Cl-Kontakte gehen nicht allein von den Protonen des Imidazoliumrings, sondern auch von Protonen der Alkylreste und -ketten aus. Die eingezeichneten Kontakte in Abb. 3.6.3-2 sind alle kürzer als 3,0 Å und somit kleiner als die Summe der VAN-DEER-WAALS-Radien für H und Cl. Die Radien betragen für H 1,2 Å und für Cl 1,8 Å [212]. Die Länge der einzelnen Kontakte reicht von kurzen Kontakten mit 2,751 Å {H(6A) $\cdots$ Cl(1)} bis hin zu sehr langen Kontakten mit 2,997 Å {H(5A) $\cdots$ Cl(1)}. Die Wasserstoffkontakte sind im Allgemeinen länger als die in vergleichbaren Verbindungen mit Monokationen (z. B. (EMIm)<sub>2</sub>[CoCl<sub>4</sub>]: 2,59 – 2,77 Å [17]) bzw. in der gleichen Größenordnungen für Verbindungen mit Dikationen (z. B. DMDIm[CoCl<sub>4</sub>]: 2,65 – 2,91 Å [25]). Von jedem der

beiden Chlorido-Liganden der asymmetrischen Einheit gehen jeweils 4 Kontakte zu benachbarten Protonen aus, wobei Kontakte zu H(1) und H(6A) von beiden gleichzeitig ausgehen. Eine Übersicht über die Längen der einzelnen H $\cdots$ Cl-Kontakte, wie auch der Co-Cl-Bindungen und Winkel im Komplex-Anion gibt Tab. 3.6.3-1. Bindungslängen und -winkel des Komplex-Anions sind in Übereinstimmung mit denen in der Literatur [17, 25]. Es ist bemerkenswert, dass die kürzesten Wasserstoff-Chlor-Kontakte nicht wie für analoge Verbindungen mit [CoCl<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Einheiten [17] vom acidesten Proton des Imidazoliumrings {H(1)}, sondern von einem Proton der Methylenbrücke {H(6A)} ausgehen.

	H $\cdots$ Cl-Kontakt	Bindungslänge / Å		Bindungslänge / Å
Cl(1)	H(1)	2,858	Co-Cl(1)	2,2835(3)
	H(4B)	2,974	Co-Cl(2)	2,2797(3)
	H(5A)	2,997		Bindungswinkel / °
	H(6A)	2,751	Cl(2)-Co-Cl(1)	106,92(1)
Cl(2)	H(1)	2,866	Cl(2)#1-Co-Cl(2)	111,25(2)
	H(3)	2,760	Cl(2)#1-Co-Cl(1)	111,43(1)
	H(4A)	2,879	Cl1-Co-Cl(1)#1	108,92(2)
	H(6A)	2,870	#1 -x,y,-z+1/2	

Tab. 3.6.3-1: Übersicht über die Bindungslängen der H $\cdots$ Cl-Kontakte, der Co-Cl-Bindungslängen und -winkel in DEMDIm[CoCl<sub>4</sub>].

### 3.6.4. DBMDIm[CoCl<sub>4</sub>]

In der Literatur ist bisher noch keine Festkörperstruktur einer Verbindung beschrieben worden, die das 3,3'-Methylenbis(1-butyl-imidazolium)-Dikation DBMDIm<sup>2+</sup> beinhaltet. Aus der Umsetzung von DBMDImBr<sub>2</sub> und wasserfreiem Cobalt(II)-chlorid ist es gelungen, DBMDIm[CoCl<sub>4</sub>] in hoher Ausbeute darzustellen. Geeignete, blaue Einkristalle von DBMDIm[CoCl<sub>4</sub>] wurden in Analogie zu DEMDIm[CoCl<sub>4</sub>] durch langsames Eindiffundieren von Aceton in eine DMSO-Lösung der Substanz bei Raumtemperatur innerhalb von zwei Tagen erhalten. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c* (Nr. 14) mit den Zellparametern *a* = 13,6443(9), *b* = 16,2591(9) und *c* = 9,8070(6) Å,  $\beta$  = 90,467(2)° und *Z* = 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Eine ORTEP-Darstellung von DBMDIm[CoCl<sub>4</sub>] ist in Abbildung 3.6.4-1 zu sehen. Die Atome beider Molekülonen der asymmetrischen Einheit liegen auf allgemeinen Lagen. Abb. 3.6.4-2 zeigt ein Packungsbild von DBMDIm[CoCl<sub>4</sub>] mit H $\cdots$ Cl-Kontakten (Blickrichtung



entlang der kristallographischen *b*-Achse), die zu einer dreidimensionalen Verknüpfung führen. Eine Übersicht über die Längen der einzelnen H···Cl-Kontakte, wie auch der Co-Cl-Bindungen und Winkel im Komplex-Anion gibt Tab. 3.6.4-1.

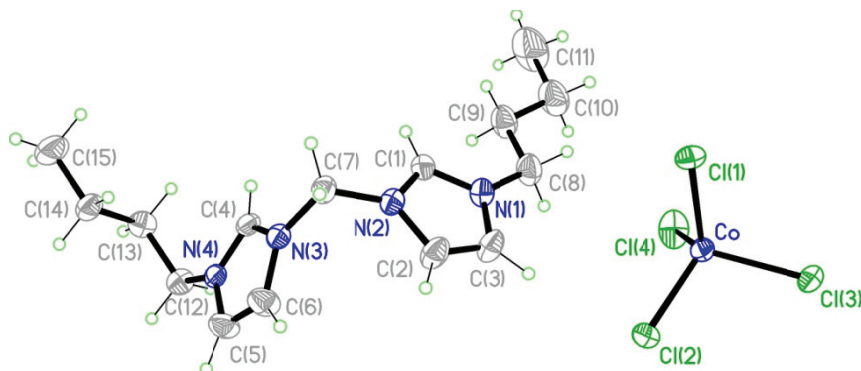


Abb. 3.6.4-1: ORTEP-Darstellung der Molekülonen der asymmetrischen Einheit von DBMDIm[CoCl<sub>4</sub>]. Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

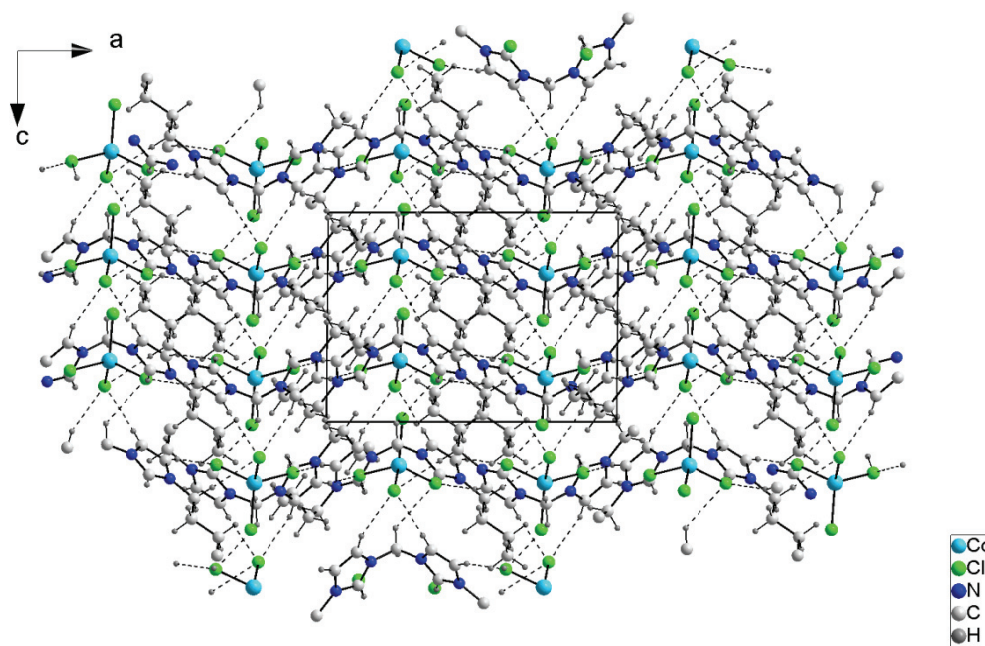


Abb. 3.6.4-2: Darstellung der Packung von DBMDIm[CoCl<sub>4</sub>]. Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse.

Bindungslängen und -winkel des Komplex-Anions sind in Übereinstimmung mit denen in der Literatur [17, 25] und denen im Kapitel 3.6.3. Augenscheinlich wird das dreidimensionale Netzwerk an H···Cl-Kontakten nur von den Chlorido-Liganden Cl(1) – Cl(3) ausgebildet, Cl(4) bildet keinerlei Kontakte zu Protonen der Kationen aus.

Dies wird auch dadurch deutlich, dass der Co-Cl(4)-Abstand mit 2,2493(5) Å um fast 0,03 Å kürzer als der aus Co und Cl(1) – Cl(3) gemittelte Co-Cl-Abstand (2,277 Å) ist (vgl. Kapitel 3.6.1.). Im DBMDIm[CoCl<sub>4</sub>] wird der kürzeste H···Cl-Kontakt von Cl(2) und H(1A) {H(1A)···Cl(2) = 2,607 Å}, einem der beiden acidesten Protonen {H(1A), H(4A)} im Imidazolium-Dikation ausgebildet, was in Übereinstimmung mit Literaturwerten ist [25].

<b>H···Cl-Kontakt</b>		<b>Bindungslänge / Å</b>		<b>Bindungslänge / Å</b>
Cl(1)	H(2A)	2,625	Co-Cl(1)	2,2701(4)
	H(6A)	2,767	Co-Cl(2)	2,2885(5)
	H(8B)	2,761	Co-Cl(3)	2,2736(5)
	H(1A)	2,607	Co-Cl(4)	2,2493(5)
Cl(2)	H(3A)	2,715		<b>Bindungswinkel / °</b>
	H(7A)	2,845	Cl(4)-Co-Cl(1)	110,68(2)
Cl(3)	H(4A)	2,668	Cl(4)-Co-Cl(3)	111,25(2)
	H(5A)	2,753	Cl(1)-Co-Cl(3)	106,27(2)
	H(7A)	2,988	Cl(4)-Co-Cl(2)	113,96(2)
			Cl(1)-Co-Cl(2)	109,14(2)
			Cl(3)-Co-Cl(2)	105,14(2)

Tab. 3.6.4-1: Übersicht über die Bindungslängen der H···Cl-Kontakte, der Co-Cl-Bindungslängen und -winkel in DBMDIm[CoCl<sub>4</sub>].

### 3.6.5. (DMIm)<sub>2</sub>[Co(NCO)<sub>4</sub>]

In der Literatur sind bisher lediglich zwei Festkörperstrukturen beschrieben worden, die das [Co(NCO)<sub>4</sub>]<sup>2-</sup>-Komplexanion in sich tragen [215, 216]. Kristallstrukturen mit 1,3-Dimethylimidazolium-Kationen DMIm<sup>+</sup> sind in der Literatur zahlreich zu finden [85, 116, 217-229]. Aus der Umsetzung von DMImI, KOCN und wasserfreiem Cobalt(II)-chlorid ist es gelungen, (DMIm)<sub>2</sub>[Co(NCO)<sub>4</sub>] in hoher Ausbeute darzustellen. Geeignete, blaue Einkristalle von (DMIm)<sub>2</sub>[Co(NCO)<sub>4</sub>] wurden durch langsames Eindampfen einer Lösung der Substanz in Aceton innerhalb von einer Woche erhalten. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c* (Nr. 14) mit den Zellparametern *a* = 16,1101(7), *b* = 7,0292(3) und *c* = 17,0890(8) Å, β = 96,429(3)° und *Z* = 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Eine ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von (DMIm)<sub>2</sub>[Co(NCO)<sub>4</sub>] ist in Abbildung 3.6.5-1 zu sehen. Abb. 3.6.5-2 zeigt ein Packungsbild von (DMIm)<sub>2</sub>[Co(NCO)<sub>4</sub>] mit H···O-Kontakten, die zu einer dreidimensionalen Verknüpfung im Festkörper führen.

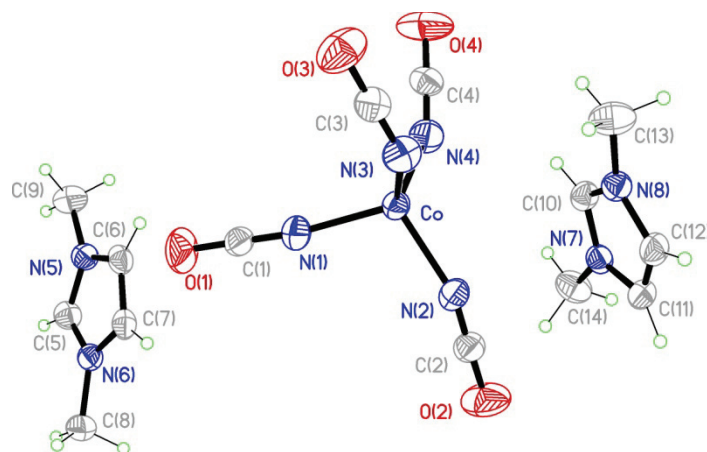


Abb. 3.6.5-1: ORTEP-Darstellung der Molekülonen der asymmetrischen Einheit von  $(\text{DMIm})_2[\text{Co}(\text{NCO})_4]$ . Auslenkungsellipsoide mit 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Abb. 3.6.5-3 zeigt die Umgebung des  $[\text{Co}(\text{NCO})_4]^{2-}$ -Anions mit allen  $\text{H}\cdots\text{O}$ -Kontakten. Aus der Darstellung ist zu erkennen, dass die Länge der  $\text{H}\cdots\text{O}$ -Kontakte von kurzen 2,397 Å bis zu langen 2,598 Å reicht, wenn man für das Vorhandensein eines solchen Kontaktes bis zu einer Länge der Summe der VAN-DER-WAALS-Radien für Sauerstoff (1,4 Å) und Wasserstoff (1,2 Å) mit 2,6 Å ausgeht [212].  $\text{H}\cdots\text{O}$ -Kontakte werden von allen Sauerstoffatomen der Cyanato-Liganden ausgebildet, wobei die kürzesten Kontakte zwischen O(4) und einem Proton des Imidazoliumrings  $\{\text{O}(4)\cdots\text{H} = 2,418 \text{ Å}\}$  und interessanterweise einem Wasserstoffatom einer Methylgruppe  $\{\text{O}(4)\cdots\text{H} = 2,397 \text{ Å}\}$  ausgebildet werden. Alle Kontakte sind bei weitem länger als Wasserstoffbrückenbindungen wie sie in Wasser gefunden werden (vgl.  $\text{O}-\text{H}\cdots\text{O} \sim 1,8 \text{ Å}$ ). Ein Vergleich der Bindungslängen und -winkel des Komplex-Anions  $[\text{Co}(\text{NCO})_4]^{2-}$  mit Literaturdaten [215, 216] zeigt, dass alle Bindungslängen in gleichen Größenordnungen liegen, die Bindungswinkel aber zum Teil enorm von den publizierten abweichen (s. Tab. 3.6.5-1). Der größte Winkel  $\text{Co}-\text{N}(1)-\text{C}(1)$  beträgt rund  $169,7^\circ$  (vgl.  $176,1^\circ$  [215],  $173,1^\circ$  [216]), der kleinste  $\text{Co}-\text{N}(3)-\text{C}(3)$  aber nur  $141,2^\circ$  (vgl.  $156,7^\circ$  [215],  $161,3^\circ$  [216]; s. Tab. 3.6.5-1). Die gemittelten Bindungslängen der N-C-Bindungen (1,155 Å) liegen zwischen denen für  $\text{N}=\text{C}$ - und  $\text{N}\equiv\text{C}$ -Bindungen (vgl.  $\text{N}-\text{C}$ : 1,47 Å;  $\text{N}=\text{C}$ : 1,22 Å;  $\text{N}\equiv\text{C}$ : 1,11 Å [214]). Anders verhält es sich mit den gemittelten C-O-Bindungen, die mit 1,199 Å für das Vorliegen von  $\text{C}=\text{O}$ -Bindungen sprechen (vgl.  $\text{C}-\text{O}$ : 1,43 Å;  $\text{C}=\text{O}$ : 1,19 Å;  $\text{C}\equiv\text{O}$ : 1,07 Å [214]).

	Bindungs- länge / Å	gemittelte Bindungs- länge / Å	gemittelte Bindungs- länge / Å [215]	gemittelte Bindungs- länge / Å [216] Anion 1	gemittelte Bindungs- länge / Å [216] Anion 2
Co-N(1)	1,951(1)	1,965	1,964	1,944	1,940
Co-N(2)	1,963(1)				
Co-N(3)	1,974(1)				
Co-N(4)	1,971(2)				
N(1)-C(1)	1,157(2)	1,155	1,160	1,094	1,091
N(2)-C(2)	1,162(2)				
N(3)-C(3)	1,152(2)				
N(4)-C(4)	1,147(2)				
C(1)-O(1)	1,188(2)	1,199	1,204	1,179	1,225
C(2)-O(2)	1,196(2)				
C(3)-O(3)	1,210(2)				
C(4)-O(4)	1,203(2)				
	Bindungs- winkel / °	gemittelter Bindungs- winkel / °	gemittelter Bindungs- winkel / ° [215]	gemittelter Bindungs- winkel / ° [216] Anion 1	gemittelter Bindungs- winkel / ° [216] Anion 2
Co-N(1)-C(1)	169,7(2)	153,6	167,6	167,3	169,4
Co-N(2)-C(2)	152,9(1)				
Co-N(3)-C(3)	141,2(1)				
Co-N(4)-C(4)	150,5(1)				

Tab. 3.6.5-1: Vergleich der Bindungslängen und -winkel im Komplex-Anion in (DMIm)<sub>2</sub>[Co(NCO)<sub>4</sub>] mit Literaturwerten [215, 216].

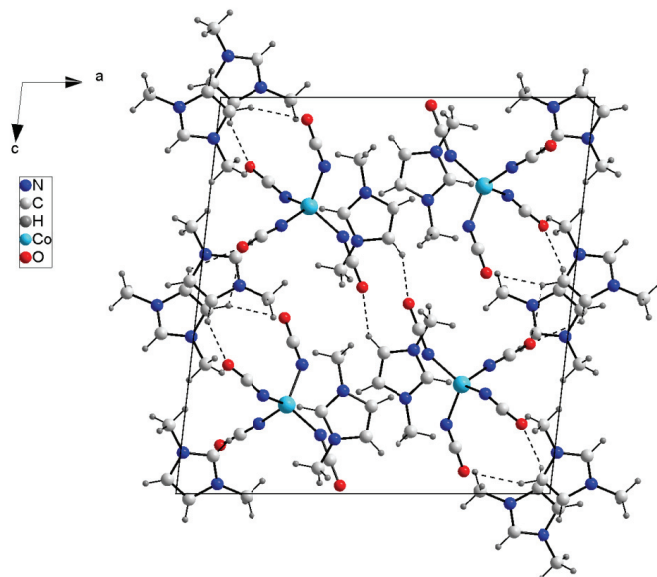


Abb. 3.6.5-2: Darstellung der Packung von (DMIm)<sub>2</sub>[Co(NCO)<sub>4</sub>]. Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse.

Für das Cyanat-Ion sind die folgenden beiden Valenzstrichformeln am sinnvollsten:  $\text{N}=\text{C}=\text{O} \leftrightarrow \text{N}\equiv\text{C}-\text{O}^-$ , wobei aufgrund der Bindungslängen und der stark von 180°

abweichenden Bindungswinkel Co-N-C, die erstere Grenzstruktur eine bessere Beschreibung der Bindungsverhältnisse im Cyanat-Anion ermöglicht (vgl. Bindungswinkel am N:  $sp$ -hybridisiert =  $180^\circ$ ,  $sp^2$ -hybridisiert =  $120^\circ$ ). Auch das Auftreten der  $H\cdots O$ -Kontakte kann zusätzlich zum Abknicken der Cyanato-Liganden zu einem kleineren Winkel als  $180^\circ$  führen. Weiterhin ist an der Packung von  $(DMIm)_2[Co(NCO)_4]$  interessant, dass es zu einer Stapelung der Imidazoliumkationen kommt, die im rechten Teil in Abb. 3.6.5-3 verdeutlicht ist. Der Abstand zwischen den Schichten beträgt circa  $3,2 \text{ \AA}$ .

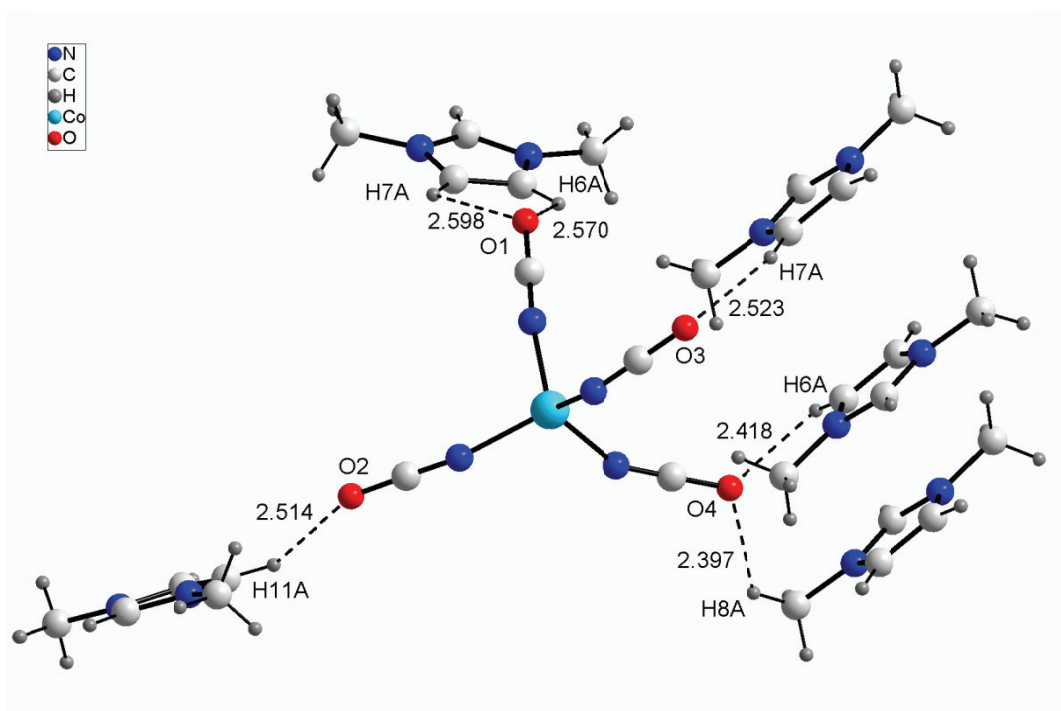


Abb. 3.6.5-3: Umgebung des Komplex-Anions in  $(DMIm)_2[Co(NCO)_4]$  mit der Darstellung aller  $H\cdots O$ -Kontakte und Stapelung der Imidazolium-Kationen.

### 3.6.6. EMDIm[Co(NCO)<sub>4</sub>]

JIN et al. berichteten 2007 über die Kristallstruktur von EMDImBr<sub>2</sub> [230]. Dies ist bis heute die einzige in der Literatur bekannte röntgenographische Untersuchung einer Substanz, die das EMDIm<sup>2+</sup>-Dikation beinhaltet. EMDIm[Co(NCO)<sub>4</sub>] konnte in analoger Weise zu  $(DMIm)_2[Co(NCO)_4]$  (s. Kapitel 3.6.5.) durch stöchiometrische Umsetzung von EMDImBr<sub>2</sub> mit KOCN und CoCl<sub>2</sub> gewonnen werden. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $Cc$  (Nr. 9) mit den Zellparametern  $a = 10,4664(5)$ ,  $b = 10,6238(6)$ ,  $c = 16,7814(9) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 100,426(2)^\circ$  und  $Z = 4$  Formeleinheiten pro Elementarzelle.

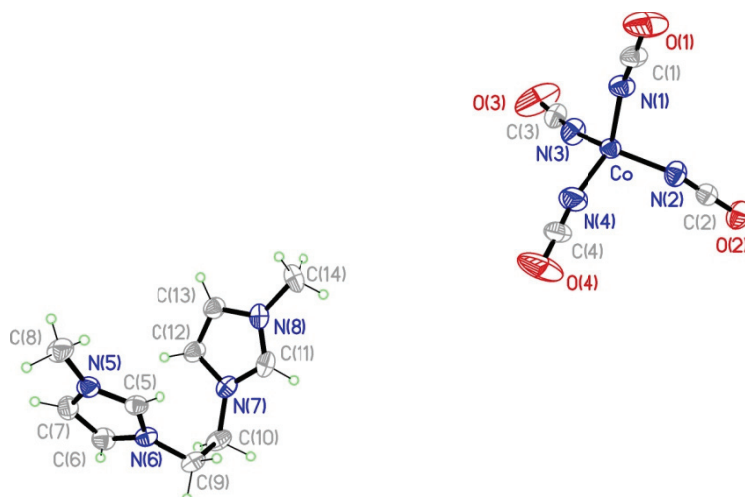


Abb. 3.6.6-1: ORTEP-Darstellung der Molekülonen der asymmetrischen Einheit von  $\text{EMDIm}[\text{Co}(\text{NCO})_4]$ . Auslenkungsellipsoide mit 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Eine ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von  $\text{EMDIm}[\text{Co}(\text{NCO})_4]$  ist in Abbildung 3.6.6-1, die Umgebung des Komplex-Anions mit  $\text{H}\cdots\text{O}$ -Kontakten in Abbildung 3.6.6-2 zu sehen.

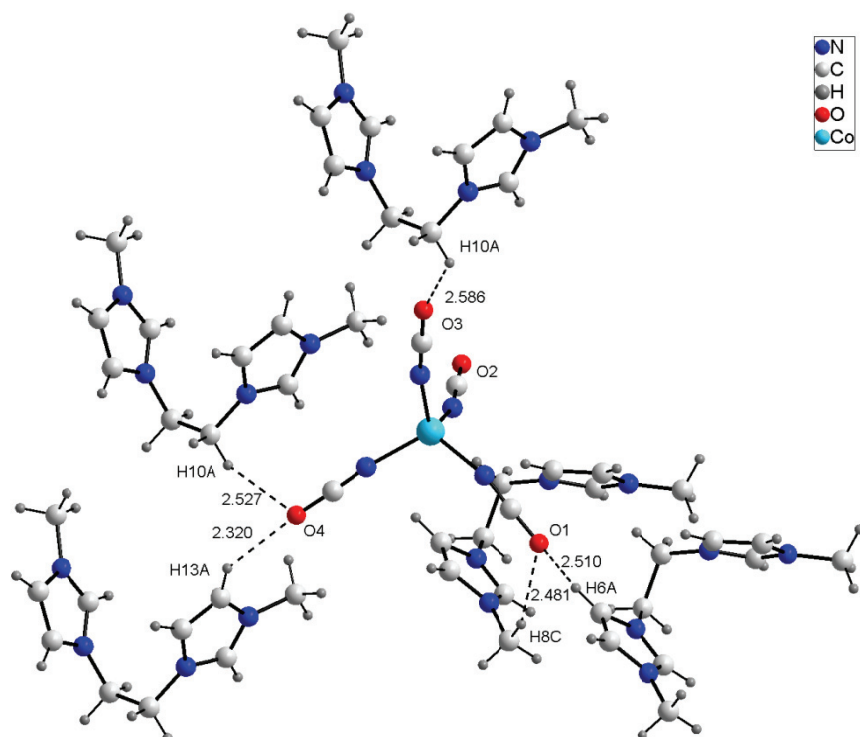


Abb. 3.6.6-2: Umgebung des Komplex-Anions in  $\text{EMDIm}[\text{Co}(\text{NCO})_4]$  mit der Darstellung aller  $\text{H}\cdots\text{O}$ -Kontakte.



Wie aus Abbildung 3.6.6-2 ersichtlich wird, ist die Anzahl der H $\cdots$ O-Kontakte im Vergleich zu DEMDIm[CoCl<sub>4</sub>] stark verringert, was ein Indiz für den vergleichsweise niedrigen Schmelzpunkt (135 °C; vgl. DEMDIm[CoCl<sub>4</sub>]: 278 °C) der Verbindung ist. Außerdem wird ersichtlich, dass lediglich drei der vier Sauerstoffatome der Cyanato-Liganden an der Ausbildung von H $\cdots$ O-Kontakten beteiligt sind. O(2) besitzt keinerlei Kontakte zu Wasserstoffatomen der Imidazoliumkationen, die kürzer als 2,6 Å sind. Einen Überblick über Bindungslängen und -winkel des Komplex-Anions und über die einzelnen H $\cdots$ O-Kontakte gibt Tabelle 3.6.6-1.

	<b>gemittelte Bindungs- länge / Å</b>		<b>Bindungs- winkel /°</b>
Co-N	1,957	Co-N(1)-C(1)	162,8(2)
N-C	1,151	Co-N(2)-C(2)	164,3(2)
C-O	1,183	Co-N(3)-C(3)	169,3(2)
		Co-N(4)-C(4)	168,6(2)
	<b>Länge des Kontakts / Å</b>		<b>Länge des Kontakts / Å</b>
O(1)-H(6A)	2,510	O(4)-H(10A)	2,527
O(1)-H(8C)	2,481	O(4)-H(13A)	2,320
O(3)-H(10A)	2,586		

**Tab. 3.6.6-1:** Übersicht über die Bindungslängen und -winkel im Komplex-Anion in EMDIm[Co(NCO)<sub>4</sub>] und die Länge der H $\cdots$ O-Kontakte.

Tabelle 3.6.6-1 ist zu entnehmen, dass die Bindungslängen mit denen im Kapitel 3.6.5. und denen in der Literatur übereinstimmen [215, 216]. Die Bindungswinkel (Co-N-C) reichen von 162,8° bis 169,3° und sind damit ebenso in Übereinstimmung mit denen der Literatur [215, 216, vgl. Tab. 3.6.5-1] und nicht so stark verschiedenen von 180° wie in der Verbindung (DMIm)<sub>2</sub>[Co(NCO)<sub>4</sub>] beobachtet wird. Die Bindungslängen und -winkel im Dikation sind in Übereinstimmung mit den Literaturwerten [230]. Die Konformation der verbrückenden Ethyleneinheit im Dikation ist hingegen nicht wie in der Literatur beschrieben in einer antiperiplanaren, gestaffelten Anordnung, sondern in einer synclinalen, gauche-Anordnung mit einem Torsionswinkel von 56,4°.

### 3.6.7. PMDIm[Co(NCO)<sub>4</sub>]

Über die beiden einzigen Kristallstrukturen von Substanzen, die das PMDIm<sup>2+</sup>-Dikation in sich tragen, ist von ANDERSON et al. 2005 (PMDImBr<sub>2</sub> [204]) und von LIANG et al. 2008 (PMDIm[PF<sub>6</sub>]<sub>2</sub> [231]) berichtet worden. Geeignete Einkristalle von PMDIm[Co(NCO)<sub>4</sub>] konnten durch langsames Eindiffundieren von Aceton in eine DMSO-Lösung der Substanz innerhalb weniger Tage erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*n* (Nr. 14) mit den Zellparametern *a* = 6,9344(2), *b* = 16,4691(7), *c* = 16,7211(8) Å, *β* = 100,072(2)° und *Z* = 4 Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 3.6.7-1 dargestellt, ein Packungsbild in Abbildung 3.6.7-2.

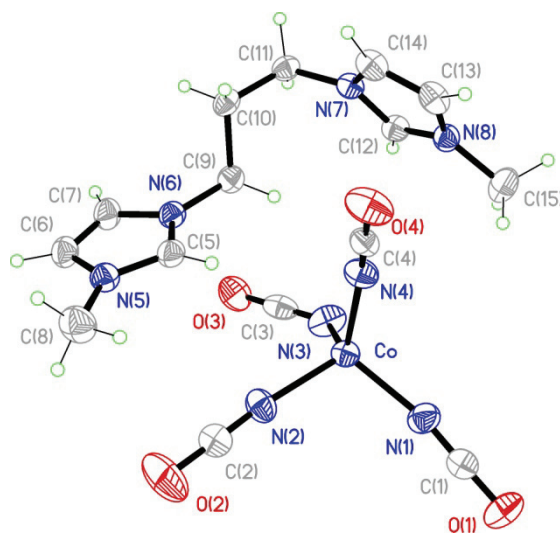


Abb. 3.6.7-1: ORTEP-Darstellung der Molekülonen der asymmetrischen Einheit von PMDIm[Co(NCO)<sub>4</sub>]. Auslenkungsellipsoide mit 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

In der Darstellung kann man erkennen, dass wie in EMDIm[Co(NCO)<sub>4</sub>] die verbrückende Alkylidenkette im Dikation nicht in gestaffelter, sondern in einer getwisteten Konformation vorliegt. Der Winkel zwischen den durch die Atome C(9)-C(10)-C(11) und N(7)-C(12)-N(8)-C(13)-C(14) aufgespannten Ebenen beträgt 85,1°, der durch die Atome C(9)-C(10)-C(11) und N(6)-C(5)-N(5)-C(6)-C(7) aufgespannten Ebenen 74,0°. Die Vergleichswerte in PMDImBr<sub>2</sub> betragen 92,1° und 106,8° [204]. Der Winkel zwischen beiden Imidazoliumkernen beträgt 67,5° und ist damit sehr viel größer als der in PMDImBr<sub>2</sub> mit 21,5° [204]. Das Co-Atom ist tetraedrisch von Stickstoffatomen der Cyanato-Liganden umgeben, wobei Bindungslängen und -winkel, die in Übereinstimmung mit denen in



EMDIm[Co(NCO)<sub>4</sub>] sind, dem Anhang entnommen werden können. In Abbildung 3.6.7-3 ist die Umgebung des Komplex-Anions inklusive aller dreidimensional verknüpfenden H···O-Kontakte zu sehen.

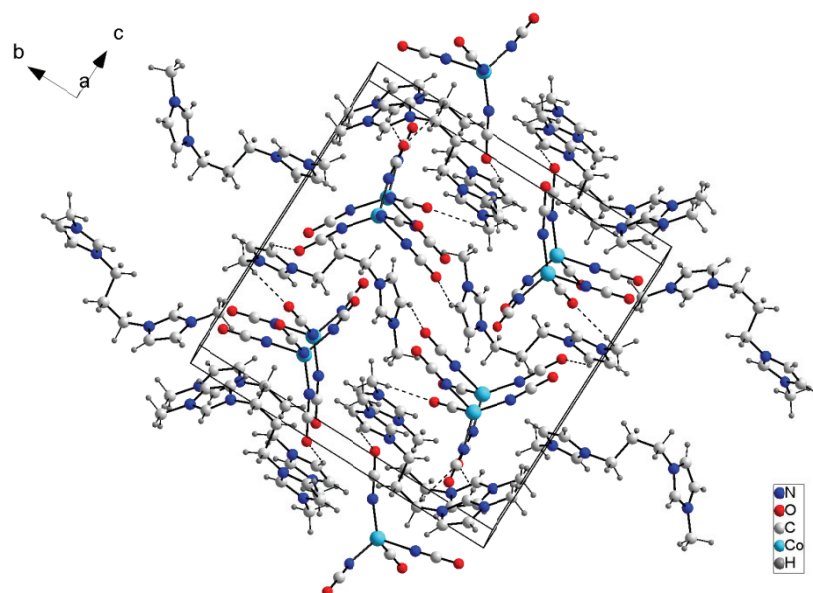


Abb. 3.6.7-2: Darstellung der Packung von PMDIm[Co(NCO)<sub>4</sub>] mit H···O-Kontakten.

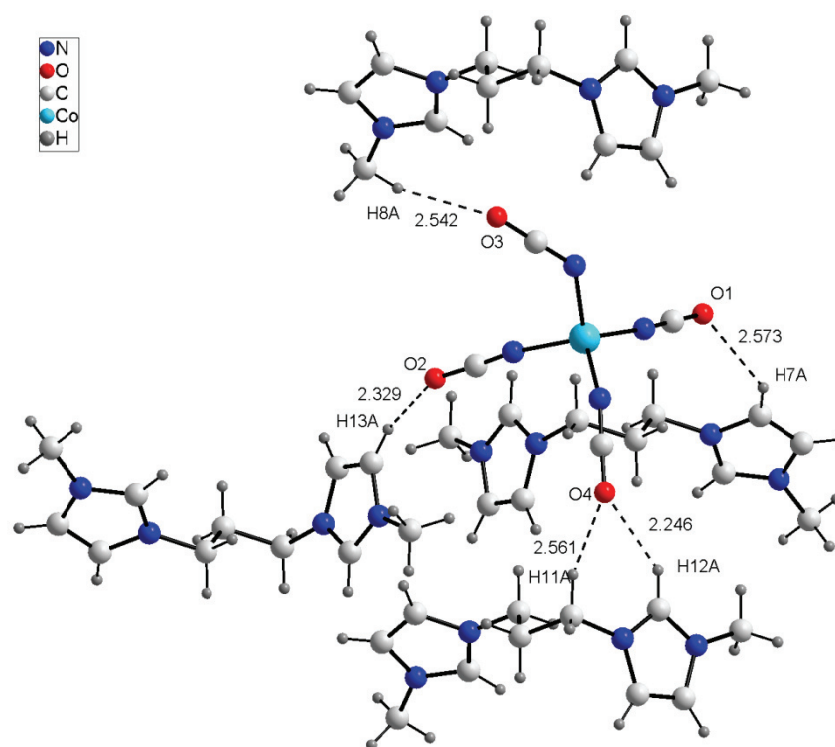


Abb. 3.6.7-3: Umgebung des Komplex-Anions in PMDIm[Co(NCO)<sub>4</sub>] mit der Darstellung aller H···O-Kontakte.

Die Anzahl dieser Kontakte ist im Verhältnis zum  $\text{EMDIm}[\text{Co}(\text{NCO})_4]$  gleich geblieben, im Falle des  $\text{PMDIm}[\text{Co}(\text{NCO})_4]$  sind aber alle Sauerstoffatome der Cyanato-Liganden bei der Ausbildung des Netzwerkes beteiligt. Die Kontaktlängen reichen von kurzen Kontakten mit  $2,246 \text{ \AA}$   $\{\text{O}(4)\cdots\text{H}(12\text{A})\}$  bis hin zu langen Kontakten mit  $2,573 \text{ \AA}$   $\{\text{O}(1)\cdots\text{H}(7\text{A})\}$ . Der relativ niedrige Schmelzpunkt von  $\text{PMDIm}[\text{Co}(\text{NCO})_4]$  ( $95 \text{ }^\circ\text{C}$ ) wird somit aufgrund der geringeren Anzahl an  $\text{H}\cdots\text{X}$ -Kontakten im Vergleich zu Tetrahalogenidocobaltaten(II) und der energetisch ungünstigeren Twistkonformation der verbrückenden Propylidenkette erklärbar (vgl.  $\text{PMDIm}[\text{CoCl}_4]$ :  $212 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

### 3.6.8. $\text{DMDIm}[\text{Co}(\text{NCS})_4]$

Kristallographische Untersuchungen an Verbindungen mit  $\text{DMDIm}^{2+}$ -Dikationen sind in der Literatur bisher nur für  $\text{DMDImCl}_2$ ,  $\text{DMDIm}(\text{picrat})_2$  und  $\text{DMDIm}[\text{CoCl}_4]$  beschrieben worden [25, 259, 260].  $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  wird in Form seiner Hydrate als Standardsubstanz bei Magnetmessungen benutzt, sodass kristallographische Untersuchungen an Tetraisothiocyanatocobaltaten(II) vielfach in der Literatur beschrieben wurden [232-258].  $\text{DMDIm}[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1$  (Nr. 4) mit den Zellparametern  $a = 9,1660(3)$ ,  $b = 8,2448(4)$ ,  $c = 13,9238(5) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 105,415(2)^\circ$  und  $Z = 2$  Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 3.6.8-1 dargestellt.

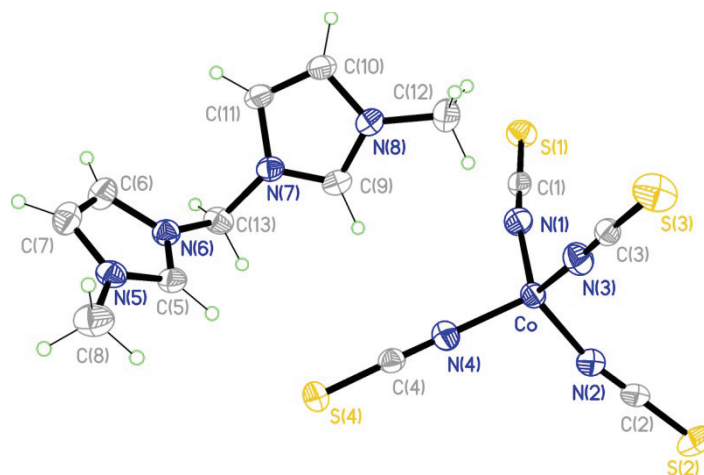


Abb. 3.6.8-1: ORTEP-Darstellung der Molekülonen der asymmetrischen Einheit von  $\text{DMDIm}[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ . Auslenkungsellipsoide mit 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Eine genaue Übersicht über die Bindungslängen und -winkel des Komplexanions gibt Tabelle 3.6.8-1 in Verbindung mit Literaturwerten. Tabelle 3.6.8-1 ist zu entnehmen, dass die Bindungslängen und -winkel im  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ -Anion in Übereinstimmung mit denen in der Literatur sind [240,255].

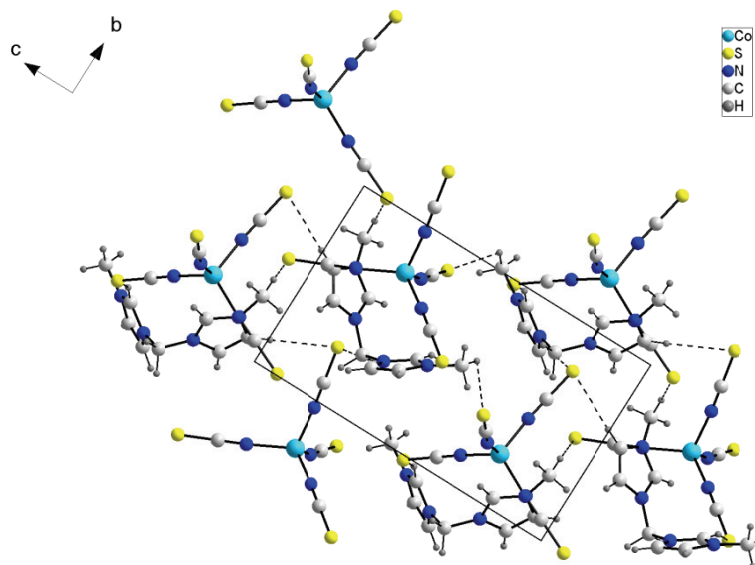
	Bindungs- länge / Å	gemittelte Bindungs- länge / Å	gemittelte Bindungs- länge / Å [255]	gemittelte Bindungs- länge / Å [240]
Co-N(1)	1,948(2)	1,953	1,946	1,964
Co-N(2)	1,952(2)			
Co-N(3)	1,948(2)			
Co-N(4)	1,954(2)			
N(1)-C(1)	1,152(3)	1,156	1,165	1,173
N(2)-C(2)	1,156(3)			
N(3)-C(3)	1,149(3)			
N(4)-C(4)	1,165(3)			
C(1)-S(1)	1,626(2)	1,620	1,601	1,627
C(2)-S(2)	1,622(2)			
C(3)-S(3)	1,618(2)			
C(4)-S(4)	1,615(2)			
	Bindungs- winkel / °	gemittelter Bindungs- winkel / °	gemittelter Bindungs- winkel / ° [255]	gemittelter Bindungs- winkel / ° [240]
Co-N(1)-C(1)	168,6(2)	171,6	165,4	169,1
Co-N(2)-C(2)	164,8(2)			
Co-N(3)-C(3)	176,0(2)			
Co-N(4)-C(4)	177,1(2)			
N(1)-Co-N(2)	110,01(8)	109,4	108,9	108,8
N(2)-Co-N(3)	110,18(9)			
N(3)-Co-N(4)	103,73(8)			
N(1)-Co-N(3)	108,78(8)			
N(1)-Co-N(4)	112,16(8)			
N(2)-Co-N(4)	111,79(7)			

**Tab. 3.6.8-1: Vergleich der Bindungslängen und -winkel im Komplex-Anion in  $\text{DMDIm}[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  mit Literaturwerten [240, 255].**

Der mittlere Bindungswinkel Co-N-C beträgt  $171,6^\circ$  und ist damit nur um circa  $8^\circ$  kleiner als in einer  $180^\circ$ -Anbindung der Thiocyanato-Liganden (N: sp-hybridisiert). Die gemittelten Bindungslängen der N-C-Bindungen ( $1,156 \text{ Å}$ ) liegen zwischen literaturbekannten C=N- und  $\text{C}\equiv\text{N}$ -Bindungen (vgl. N-C:  $1,47 \text{ Å}$ ; N=C:  $1,22 \text{ Å}$ ;  $\text{N}\equiv\text{C}$ :  $1,11 \text{ Å}$  [214]). Die gemittelten Bindungslängen der C-S-Bindungen ( $1,620 \text{ Å}$ ) liegen im

Erwartungsbereich für C=S-Bindungen (vgl. C-S: 1,81 Å; C=S: 1,61 Å; C≡S: 1,47 Å [214]). Für das Thiocyanat-Ion sind nun folgende Valenzstrichformeln denkbar:  $\text{N}=\text{C}=\text{S} \leftrightarrow \text{N}\equiv\text{C}-\text{S}^-$ . Die Anbindung des Stickstoffatoms in der ersten Grenzstruktur würde  $120^\circ$  (N:  $\text{sp}^2$ -hybridisiert), die der zweiten  $180^\circ$  (N:  $\text{sp}$ -hybridisiert) betragen. Aufgrund der Bindungslängen ist erstere Grenzstruktur vorzuziehen, aber nach Beurteilung der Bindungswinkel eher die zweite, um eine Beschreibung der Bindungsverhältnisse im Thiocyanat-Anion zu ermöglichen. Eine exakte Beschreibung der Bindungsordnungen aller drei Atome (N, C, S) im Thiocyanat-Liganden ist somit nicht möglich. Es ist somit zu schlussfolgern, dass die „Realität“ zwischen den beiden Grenzstrukturen liegt.

Abbildung 3.6.8-2 zeigt eine Packung von  $\text{DMDIm}[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $a$ -Achse. Wie aus Abbildung 3.6.8-2 ersichtlich wird, ist die Packung geprägt von  $\text{H}\cdots\text{S}$ -Kontakten, die zu einer dreidimensionalen Vernetzung im Festkörper führen.



**Abb. 3.6.8-2: Darstellung der Packung von  $\text{DMDIm}[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  mit  $\text{H}\cdots\text{S}$ -Kontakten. Blickrichtung entlang der kristallographischen  $a$ -Achse.**

Wie aus Abbildung 3.6.8-3 ersichtlich wird, ist die Anzahl der  $\text{H}\cdots\text{X}$ -Kontakte im Vergleich zu  $\text{DMDIm}[\text{CoCl}_4]$  erniedrigt [25], sodass eine Erklärung des geringeren Schmelzpunktes von  $\text{DMDIm}[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  ( $221^\circ\text{C}$ ) im Vergleich zu  $\text{DMDIm}[\text{CoCl}_4]$  ( $318^\circ\text{C}$ ) möglich wird. Das Vorhandensein dieser Kontakte wird dadurch verdeutlicht, dass die Kontakte kürzer als die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien der beteiligten

Atome sind ( $< 3,0 \text{ \AA}$ ). Der VAN-DER-WAALS-Radius für H beträgt  $1,2 \text{ \AA}$  und für S  $1,8 \text{ \AA}$  [212]. Von jedem Schwefelatom der Thiocyanato-Liganden wird mindestens ein Kontakt zu benachbarten Wasserstoffatomen des DMDIm<sup>2+</sup>-Dikations ausgebildet. Von S(3) gehen sogar zwei dreidimensional verknüpfende Kontakte aus. Die Länge dieser H $\cdots$ S-Kontakte reicht von mittellangen  $2,825 \text{ \AA}$  {S(4)-H(5A)} bis hin zu langen  $2,990 \text{ \AA}$  {S(3)-H(10A)}, wobei zwei der Kontakte zwischen Schwefelatomen und Wasserstoffatomen des Imidazoliumkerns und drei weitere zwischen Schwefelatomen und Wasserstoffatomen der Alkylreste bzw. der verbrückenden Alkylgruppe ausgebildet werden. Der kürzeste Kontakt wird zwischen S(4) und dem acidesten Wasserstoffatom {H(5A)} eines der beiden Imidazoliumkerne ausgebildet und ist damit im Einklang mit vergleichbaren H $\cdots$ X-Kontakten in Tetrahalogenidocobaltaten(II) [81]. Die Bindungslängen und -winkel des DMDIm<sup>2+</sup>-Dikations stimmen mit denen der Literatur überein.

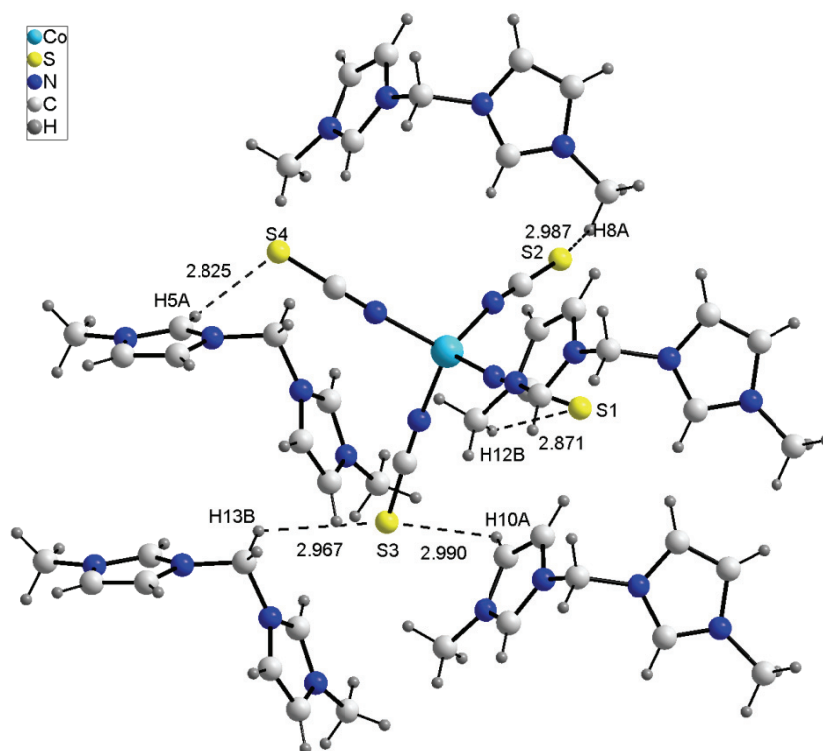


Abb. 3.6.8-3: Umgebung des Komplex-Anions in DMDIm[Co(NCS)<sub>4</sub>] mit der Darstellung aller H $\cdots$ S-Kontakte.

### 3.6.9. EMDIm[Co(NCS)<sub>4</sub>]

EMDIm[Co(NCS)<sub>4</sub>] konnte in analoger Weise wie EMDIm[Co(NCO)<sub>4</sub>] (s. Kapitel 3.6.6.) durch stöchiometrische Umsetzung von EMDImBr<sub>2</sub> mit KSCN und CoCl<sub>2</sub> gewonnen

werden. Die Verbindung kristallisiert orthorhombisch in der Raumgruppe  $Pna2_1$  (Nr. 33) mit den Zellparametern  $a = 14,2029(6)$ ,  $b = 15,9356(6)$ ,  $c = 9,6485(4)$  Å und  $Z = 4$  Formeleinheiten pro Elementarzelle.

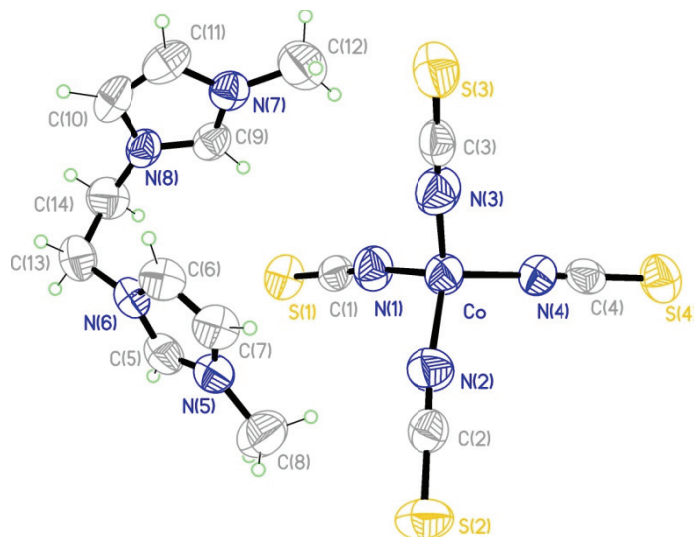


Abb. 3.6.9-1: ORTEP-Darstellung der Molekülonen der asymmetrischen Einheit von  $\text{EMDIm}[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ . Auslenkungsellipsoide mit 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

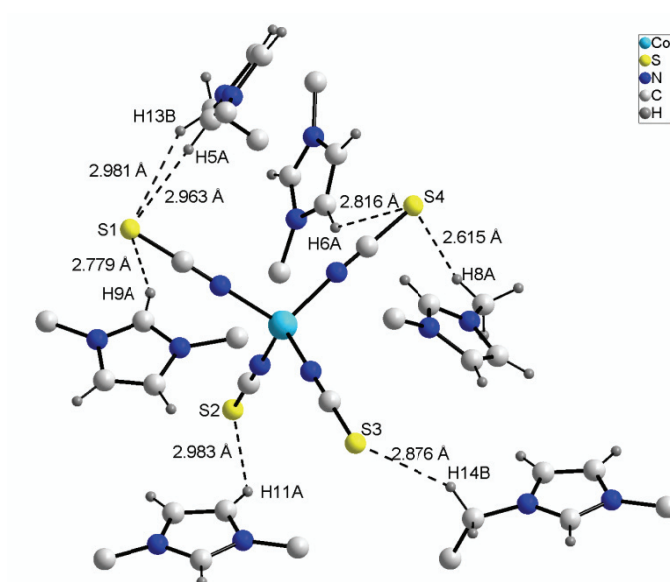


Abb. 3.6.9-2: Umgebung des Komplex-Anions in  $\text{EMDIm}[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  mit der Darstellung von  $\text{H}\cdots\text{S}$ -Kontakte (C- und H-Atome der Alkylreste der  $\text{EMDIm}^{2+}$ -Kationen sind zum Teil der Übersichtlichkeit halber weggelassen).

Eine ORTEP-Darstellung von  $\text{EMDIm}[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  ist in Abbildung 3.6.9-1, die Umgebung des Komplex-Anions mit allen  $\text{H}\cdots\text{S}$ -Kontakten in Abbildung 3.6.9-2 zu sehen. Wie aus Abbildung 3.6.9-2 ersichtlich wird, ist die Anzahl der  $\text{H}\cdots\text{X}$ -Kontakte im Vergleich zu  $\text{EMDIm}[\text{Co}(\text{NCO})_4]$  erhöht, was zusätzlich zur höheren Molekularmasse ein Indiz für den um fast 50 K höheren Schmelzpunkt (182 °C; vgl.  $\text{EMDIm}[\text{Co}(\text{NCO})_4]$ : 135 °C) der Verbindung sein kann. Einen Überblick über Bindungslängen und -winkel des Komplex-Anions und über die einzelnen  $\text{H}\cdots\text{S}$ -Kontakte gibt Tabelle 3.6.9-1. Von jedem Schwefelatom der Thiocyanato-Liganden wird mindestens ein Kontakt zu benachbarten Wasserstoffatomen des  $\text{EMDIm}^{2+}$ -Dikations ausgebildet. Von S(4) gehen zwei, von S(1) sogar drei dreidimensional verknüpfende Kontakte aus. Die Länge dieser  $\text{H}\cdots\text{S}$ -Kontakte reicht von kurzen 2,615 Å {S(4)-H(8A)} bis hin zu langen 2,983 Å {S(2)-H(11A)}, wobei vier der Kontakte zwischen Schwefelatomen und Wasserstoffatomen des Imidazoliumrings und drei weitere zwischen Schwefelatomen des Komplexanions und Wasserstoffatomen der Alkylreste bzw. der verbrückenden Alkylgruppe ausgebildet werden. Der kürzeste Kontakt wird interessanterweise zwischen S(4) und einem Wasserstoffatom {H(8A)} einer Methylgruppe ausgebildet (vgl. Abbildung 3.6.9-2 bzw. Tabelle 3.6.9-1). In Analogie zu  $\text{EMDIm}[\text{Co}(\text{NCO})_4]$  tritt auch in  $\text{EMDIm}[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  in der Ethylenbrücke eine Konformation auf, die nicht der in der Literatur beschriebenen antiperiplanaren, gestaffelten Anordnung [230], sondern einer synclinalen, gauche-Anordnung mit einem Torsionswinkel von 58,4° entspricht. Die beiden Imidazoliumkerne stehen in einem Winkel von 43,3° zueinander.

	<b>gemittelte Bindungs- länge / Å</b>		<b>Bindungs- winkel /°</b>
Co-N	1,974	Co-N(1)-C(1)	172,0(3)
N-C	1,128	Co-N(2)-C(2)	171,7(3)
C-S	1,627	Co-N(3)-C(3)	173,2(3)
		Co-N(4)-C(4)	176,1(3)
	<b>Länge des Kontakts / Å</b>		<b>Länge des Kontakts / Å</b>
S(1)-H(5A)	2,963	S(2)-H(11A)	2,983
S(1)-H(9A)	2,779	S(3)-H(14B)	2,876
S(1)-H(13B)	2,961	S(4)-H(6A)	2,816
		S(4)-H(8A)	2,615

**Tab. 3.6.9-1:** Übersicht über die Bindungslängen und -winkel im Komplex-Anion in  $\text{EMDIm}[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  und die Länge der  $\text{H}\cdots\text{S}$ -Kontakte.



Tabelle 3.6.9-1 ist zu entnehmen, dass die Bindungslängen und -winkel im  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ -Anion in Übereinstimmung mit denen im Kapitel 3.6.8. und denen in der Literatur sind [232-258]. Die mittlere Bindungswinkel Co-N-C beträgt  $173,3^\circ$  und ist damit nur um circa  $6^\circ$  kleiner als  $180^\circ$  (N: sp-hybridisiert). Die gemittelten Bindungslängen der N-C-Bindungen ( $1,128 \text{ \AA}$ ) entsprechen eher denen  $\text{N}\equiv\text{C}$ - als denen für  $\text{N}=\text{C}$ -Bindungen (vgl. N-C:  $1,47 \text{ \AA}$ ;  $\text{N}=\text{C}$ :  $1,22 \text{ \AA}$ ;  $\text{N}\equiv\text{C}$ :  $1,11 \text{ \AA}$  [214]). Die gemittelten Bindungslängen der C-S-Bindungen ( $1,627 \text{ \AA}$ ) liegen in der Mitte für  $\text{C}=\text{S}$ - und  $\text{C}-\text{S}$ -Bindungen (vgl. C-S:  $1,81 \text{ \AA}$ ;  $\text{C}=\text{S}$ :  $1,61 \text{ \AA}$ ;  $\text{C}\equiv\text{S}$ :  $1,47 \text{ \AA}$  [214]). Für das Thiocyanat-Ion sind folglich die folgenden beiden Valenzstrichformeln denkbar:  $\text{N}=\text{C}=\text{S} \leftrightarrow \text{N}\equiv\text{C}-\text{S}$ , wobei aufgrund der Bindungslängen und dem kaum von  $180^\circ$  abweichenden Bindungswinkel Co-N-C die zweite Grenzstruktur eine bessere Beschreibung der Bindungsverhältnisse im Thiocyanat-Anion ermöglicht.

### 3.6.10. HexMDIm[Co(NCS)<sub>4</sub>]

Es sind bisher keine Kristallstrukturen von Verbindungen in der Literatur beschrieben worden, die das HexMDIm<sup>2+</sup>-Dikation in sich tragen. Lediglich in meiner Diplomarbeit wird dieser Dikationentyp strukturell untersucht [81]. Um die Ergebnisse der Diplomarbeit zu unterstützen und um ein weiteres Beispiel zu bereichern, wurde auch die Verbindung HexMDIm[Co(NCS)<sub>4</sub>] röntgenographisch untersucht. HexMDIm[Co(NCS)<sub>4</sub>] konnte in analoger Weise wie EMDIm[Co(NCS)<sub>4</sub>] (s. Kapitel 3.6.9.) durch stöchiometrische Umsetzung von HexMDImCl<sub>2</sub> mit KSCN und CoCl<sub>2</sub> gewonnen werden. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14) mit den Zellparametern  $a = 18,0332(15)$ ,  $b = 8,7626(9)$ ,  $c = 17,3075(17) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 112,413(5)^\circ$  und  $Z = 4$  Formeleinheiten pro Elementarzelle. Eine ORTEP-Darstellung von HexMDIm[Co(NCS)<sub>4</sub>] ist in Abbildung 3.6.10-1, ein Packungsbild mit H $\cdots$ S-Kontakten in Abbildung 3.6.10-2 zu sehen. Bindungslängen und -winkel der Verbindung können dem Anhang entnommen werden und stimmen für das Komplex-Anion mit den Werten der Kapitel 3.6.8. und 3.6.9. und denen der Literatur überein [240, 255]. Wie aus Abbildung 3.6.10-2 und vor allem aus Abbildung 3.6.10-3 ersichtlich wird, ist die Anzahl der H $\cdots$ X-Kontakte im Vergleich zu HexMDIm[NiCl<sub>4</sub>] herabgesetzt [81], was den um fast 120 K niedrigeren Schmelzpunkt erklären kann (vgl. HexMDIm[Co(NCS)<sub>4</sub>]:  $91^\circ\text{C}$ ; HexMDIm[NiCl<sub>4</sub>]:  $210^\circ\text{C}$ ). Nur von den Schwefelatomen S(1)-S(3) der



Thiocyanato-Liganden, nicht aber von S(4) werden Kontakte zu Wasserstoffatomen der imidazoliumbasierten Dikations ausgebildet. Von S(1) und S(3) gehen jeweils zwei, von S(2) lediglich ein dreidimensional verknüpfender Kontakt aus. Die Länge dieser H $\cdots$ S-Kontakte reicht von mittellangen 2,780 Å {S(1)-H(5A)} bis hin zu langen 2,964 Å {S(2)-H(10B)}, wobei drei der Kontakte zwischen Schwefelatomen und Wasserstoffatomen des Imidazoliumkerns und zwei weitere zwischen Schwefelatomen und Wasserstoffatomen der Alkylreste bzw. der verbrückenden Alkylgruppe ausgebildet werden. Der kürzeste Kontakt wird in Analogie zu DMDIm[Co(NCS)<sub>4</sub>] zwischen S(1) und dem acidesten Wasserstoffatom {H(5A)} eines der beiden Imidazoliumkerne gefunden.

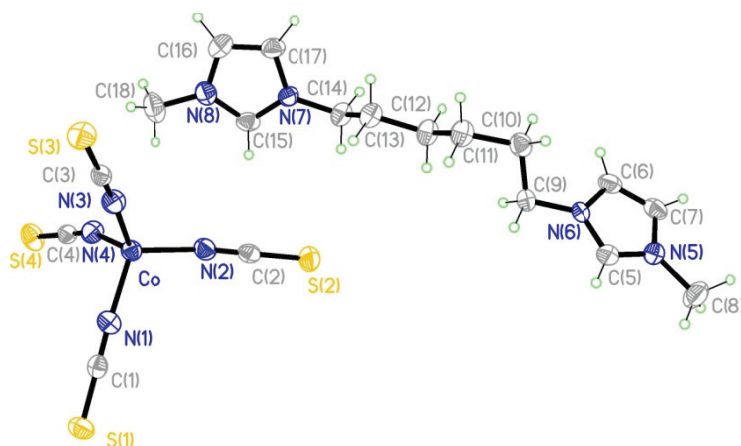


Abb. 3.6.10-1: ORTEP-Darstellung der Molekülonen der asymmetrischen Einheit von HexMDIm[Co(NCS)<sub>4</sub>]. Auslenkungsellipsoide mit 50%-iger Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

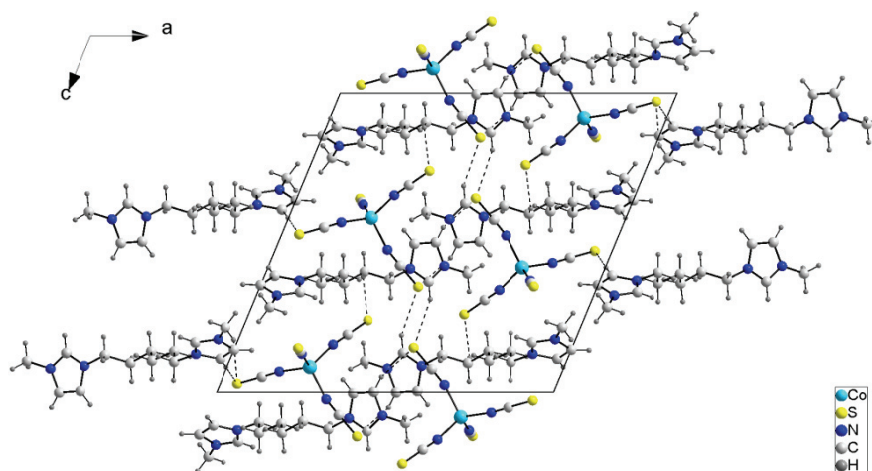


Abb. 3.6.10-2: Perspektivische Darstellung der Packung von HexMDIm[Co(NCS)<sub>4</sub>] mit H $\cdots$ S-Kontakten. Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse.

In Analogie zum Verhalten von verbrückenden Alkylgruppierungen der in den Kapiteln 3.6.6., 3.6.7. und 3.6.9. beschriebenen Verbindungen, tritt auch im HexMDIm[Co(NCS)<sub>4</sub>] eine von der gestaffelten abweichende Konformation auf, die nicht zuletzt durch den H···S-Kontakt zwischen S(2) und H(10B) ausgebildet wird. Dies führt dazu, dass die beiden Imidazoliumkerne in einem Winkel von 60,1° zueinander stehen. Bindungslängen und -winkel des HexMDIm<sup>2+</sup>-Dikations entsprechenden denen, die in der vergleichbaren Verbindung HexMDIm[NiCl<sub>4</sub>] gefunden werden [81].

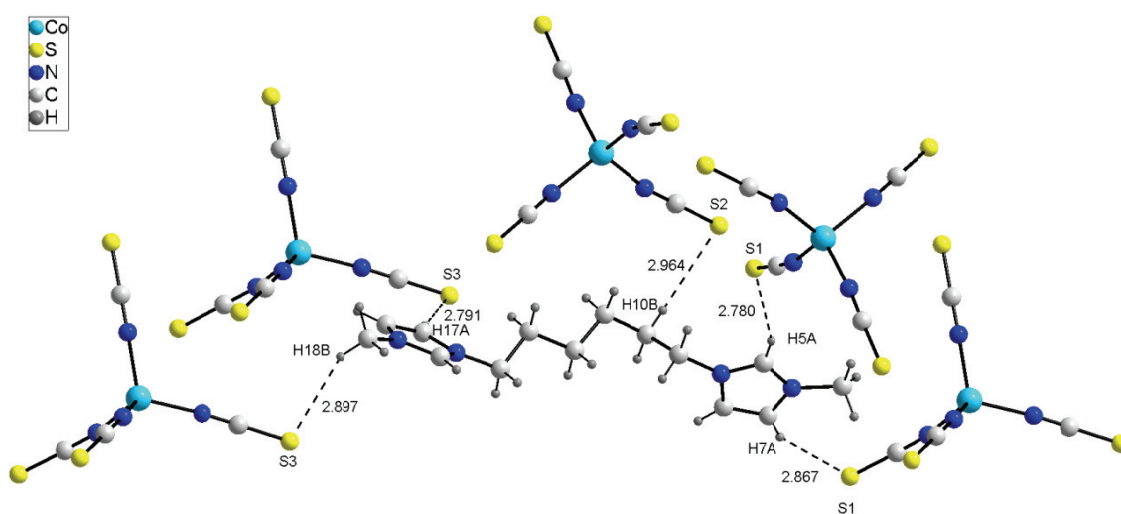
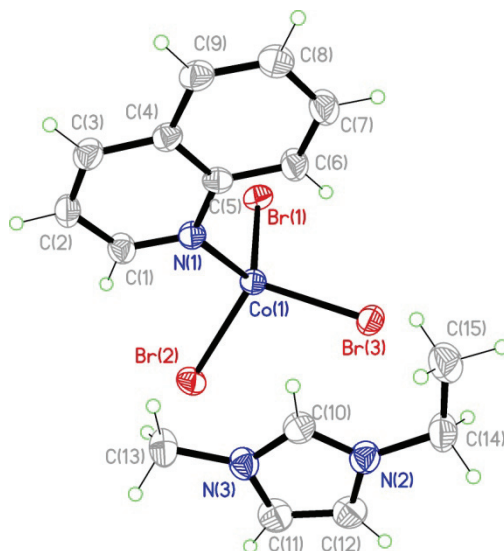


Abb. 3.6.10-3: Umgebung des HexMDIm<sup>2+</sup>-Kations in HexMDIm[Co(NCS)<sub>4</sub>] mit der Darstellung von H···S-Kontakten.

### 3.6.11. EMI[CoBr<sub>3</sub>Chin]

Verbindungen mit [MBr<sub>3</sub>Chin]<sup>−</sup>-Komplexanionen (M = 3d-Elemente) sind bisher in der Literatur nur für die Elemente M = Mn [262], Fe [271], Co [265-269], Ni [261, 264, 265] und Zn [263, 270] beschrieben worden. Kristallographische Untersuchungen wurden bisher nur zu (*n*-Bu<sub>4</sub>N)[NiBr<sub>3</sub>Chin] beschrieben [261]. Umso mehr ist es von großem Interesse, Ionische Flüssigkeiten röntgenographisch zu untersuchen, die imidazoliumbasierte Kationen in sich tragen, da sich die Bandbreite der bislang bekannten Verbindungskationen auf Et<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-, *n*-Pr<sub>4</sub>N<sup>+</sup>- und *n*-Bu<sub>4</sub>N<sup>+</sup>-Kationen beschränkt. Geeignete Einkristalle von EMI[CoBr<sub>3</sub>Chin] konnten durch langsames Eindampfen einer Lösung der Verbindung in Aceton innerhalb von 1 Woche erhalten werden. Die Verbindung

kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) mit den Zellparametern  $a = 7,4889(3)$ ,  $b = 8,2056(3)$ ,  $c = 15,2471(6)$  Å,  $\alpha = 88,453(2)$ ,  $\beta = 85,457(2)$ ,  $\gamma = 79,531(2)^\circ$  und  $Z = 2$  Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 3.6.11-1 dargestellt.



**Abb. 3.6.11-1: ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von EMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin]. Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.**

Eine genaue Übersicht über die Bindungslängen und -winkel des Komplexanions gibt Tabelle 3.6.11-1 in Verbindung mit Literaturwerten der isomorphen [NiBr<sub>3</sub>Chin]<sup>-</sup>-Einheit [261]. Aus Tabelle 3.6.11-1 wird ersichtlich, dass die Co-Br-Abstände in etwa in der gleichen Größenordnung wie die literaturbekannten Ni-Br-Abstände liegen, obwohl sie um circa 0,025 Å kürzer sind (vgl. gemittelter Co-Br-Abstand in EMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin]: 2,401 Å; gemittelter Ni-Br-Abstand in (*n*-Bu<sub>4</sub>N)[NiBr<sub>3</sub>Chin]: 2,375 Å [261]). Die erhaltenen Werte der Co-Br-Abstände sind in etwa um 0,02 Å kürzer als die in den Verbindungen (PropargylMIm)<sub>2</sub>[CoBr<sub>4</sub>] und (DBTMIm)<sub>2</sub>[CoBr<sub>4</sub>] (s. Kapitel 3.6.1. und 3.6.2.) und liegen damit im Erwartungsbereich für Co-Br-Abstände in tetraedrisch gebauten Komplexanionen. Über eine mögliche Erklärung der Verlängerung von M-X-Abständen (M = Co, Ni; X = Cl) aufgrund der Ausbildung von dreidimensional verknüpften Wasserstoffbrücken haben HITCHCOCK et al. bereits berichtet [17]. Die Länge der Bindung zwischen dem Stickstoffatom des Chinolin-Liganden und dem Cobalt-Zentralatom ist mit 2,058(2) Å in Übereinstimmung mit der analogen Bindungslänge im (*n*-Bu<sub>4</sub>N)[NiBr<sub>3</sub>Chin] (vgl. Ni-N-Q = 2,029(3) Å [261]). Die Bindungslängen und -winkel des Chinolin-Liganden

wie auch des EMIm<sup>+</sup>-Kations können dem Anhang entnommen werden und sind in Übereinstimmung mit Literaturdaten [17, 261].

	Bindungs- länge / Å	gemittelte Bindungs- länge / Å		Bindungs- länge / Å [261]	gemittelte Bindungs- länge / Å [261]
Co(1)-Br(1)	2,3875(4)	2,401	Ni-Br(1)	2,379(2)	2,375
Co(1)-Br(2)	2,4157(4)		Ni-Br(2)	2,373(1)	
Co(1)-Br(3)	2,3990(4)		Ni-Br(3)	2,372(2)	
Co(1)-N(1)	2,058(2)		Ni-N-Q	2,029(3)	

	Bindungs- winkel / °	gemittelter Bindungs- winkel / °		Bindungs- winkel / ° [261]	gemittelter Bindungs- winkel / ° [261]
Br(1)-Co(1)-N(1)	103,64(6)	109,5	Br(1)-Ni-N-Q	105,1	105,4
Br(2)-Co(1)-N(1)	106,19(6)		Br(2)-Ni-N-Q	99,7	
Br(3)-Co(1)-N(1)	118,68(6)		Br(3)-Ni-N-Q	111,5	
Br(1)-Co(1)-Br(2)	112,97(2)	109,5	Br(1)-Ni-Br(2)	116,8	113,3
Br(1)-Co(1)-Br(3)	108,99(2)		Br(2)-Ni-Br(3)	118,5	
Br(2)-Co(1)-Br(3)	106,55(2)		Br(1)-Ni-Br(3)	104,5	

Tab. 3.6.11-1: Übersicht über die Bindungslängen und -winkel im Komplex-Anion in EMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] und Vergleich mit Literaturdaten [261].

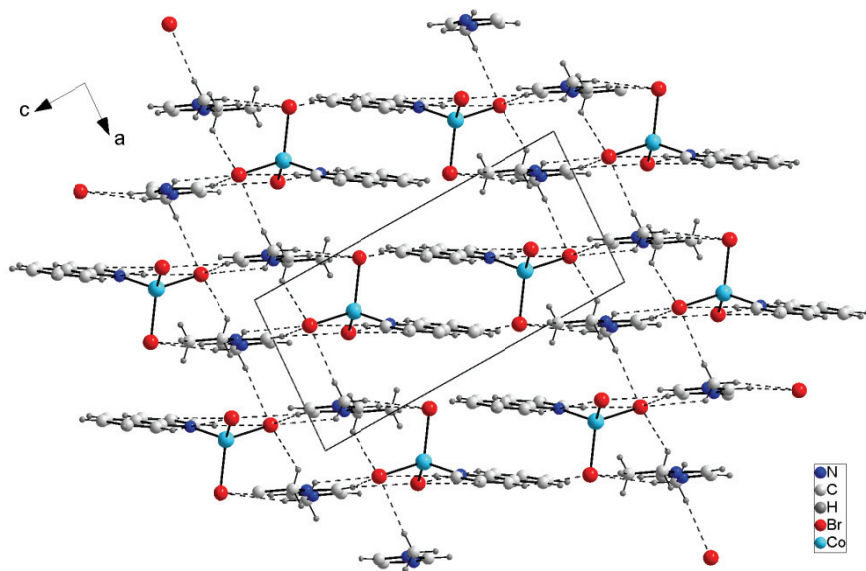


Abb. 3.6.11-2: Darstellung der Packung von EMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] mit dreidimensional verbrückenden H...Br-Kontakten. Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse

In  $\text{EMIm}[\text{CoBr}_3\text{Chin}]$  wird eine analoge Lage des Chinolin-Liganden wie in  $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{NiBr}_3\text{Chin}]$  gefunden. Das bedeutet, dass auch im  $\text{EMIm}[\text{CoBr}_3\text{Chin}]$  der Chinolin-Ligand nicht in einer Ebene mit dem Co-Zentralatom, sondern in einem Winkel von  $9,8^\circ$  über bzw. unterhalb des Metalls liegt (vgl.  $(n\text{-Bu}_4\text{N})[\text{NiBr}_3\text{Chin}]$ :  $4,5^\circ$  [261]). Im  $\text{EMIm}[\text{CoBr}_3\text{Chin}]$  ist dieser Winkel sogar doppelt so groß, was in Abbildung 3.6.11-2 zu sehen ist. Dieses Verhalten wird auch in anderen Komplexverbindungen gefunden [273]. Abbildung 3.6.11-2 zeigt eine Darstellung eines Ausschnitts aus der Packung von  $\text{EMIm}[\text{CoBr}_3\text{Chin}]$  mit Blick entlang der kristallographischen  $b$ -Achse. Wie aus Abbildung 3.6.11-2 hervorgeht, sind auch im Kristallgitter von  $\text{EMIm}[\text{CoBr}_3\text{Chin}]$  dreidimensional verknüpfende  $\text{H}\cdots\text{Br}$ -Kontakte vorhanden, wie sie auch in  $(\text{PropargylMIm})_2[\text{CoBr}_4]$  oder  $(\text{DBTMIm})_2[\text{CoBr}_4]$  gefunden werden (vgl. Kapitel 3.6.1. und 3.6.2.). Weiterhin ist zu erkennen, dass die  $\text{H}\cdots\text{Br}$ -Kontakte, die parallel zur  $a$ -Achse verlaufen, die in der Packung von  $\text{EMIm}[\text{CoBr}_3\text{Chin}]$  auftretenden Schichtstrukturen miteinander verbinden. Eine genaue Darstellung aller  $\text{H}\cdots\text{Br}$ -Kontakte, die kürzer als  $3,0 \text{ \AA}$  sind, gibt Abbildung 3.6.11-3.

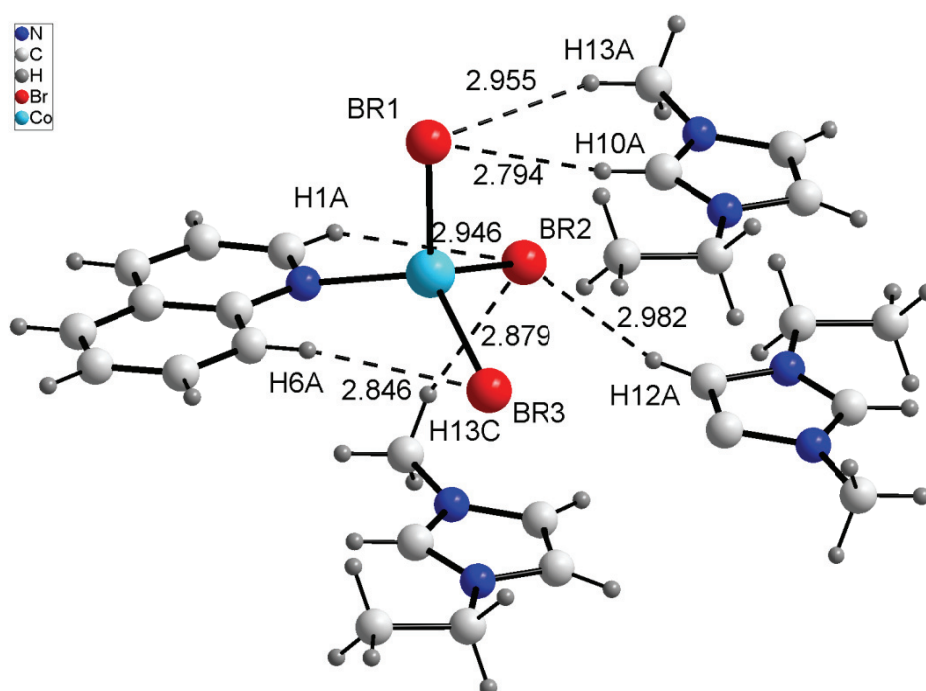


Abb. 3.6.11-3: Umgebung des Komplex-Anions in  $\text{EMIm}[\text{CoBr}_3\text{Chin}]$  mit der Darstellung von  $\text{H}\cdots\text{Br}$ -Kontakten, die kürzer als  $3,0 \text{ \AA}$  sind.

Es ist zu erkennen, dass von jedem Bromido-Liganden Kontakte zu benachbarten Wasserstoffatomen der  $\text{EMIm}^+$ -Kation und auch zu Wasserstoffatomen der Chinolin-

Liganden ausgebildet werden. Der kürzeste Kontakt mit 2,794 Å wird zwischen dem acidesten Proton des Imidazoliumrings {H(10A)} und Br(1) ausgebildet. Interessanterweise erfolgen auch intramolekulare H···Br-Kontakte zwischen Bromido-Liganden und Protonen des Chinolin-Liganden, welche im Falle von H(6A) und Br(3) mit einer Länge von 2,846 Å bei weitem kürzer als die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien sind [212].

### 3.6.12. BMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin]

Geeignete Einkristalle von BMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] konnten durch langsames Eindampfen einer Lösung der Verbindung in Aceton innerhalb von 1 Woche erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert triklin in der Raumgruppe  $P\bar{1}$  (Nr. 2) mit den Zellparametern  $a = 8,2915(4)$ ,  $b = 10,2560(4)$ ,  $c = 12,3943(5)$  Å,  $\alpha = 91,877(2)$ ,  $\beta = 95,427(2)$ ,  $\gamma = 101,826(2)^\circ$  und  $Z = 2$  Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 3.6.12-1 dargestellt.

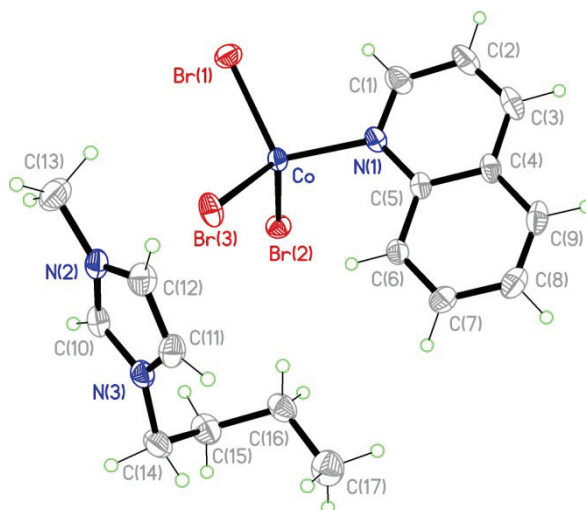


Abb. 3.6.12-1: ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von BMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin]. Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Eine genaue Übersicht über die Bindungslängen und -winkel des Komplexanions in Verbindung mit Vergleichswerten für EMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] (vgl. Kapitel 3.6.11.) gibt Tabelle 3.6.12-1. Aus Tabelle 3.6.11-1 wird ersichtlich, dass Bindungslängen und -winkel der Komplexanionen beider Verbindungen übereinstimmen. Die erhaltenen Werte der Co-Br-Abstände in BMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] sind wie in EMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] um circa 0,02 Å kürzer als die in den Verbindungen (PropargylMIm)<sub>2</sub>[CoBr<sub>4</sub>] und (DBTMIm)<sub>2</sub>[CoBr<sub>4</sub>] (s. Kapitel 3.6.1. und 3.6.2.) und liegen damit im Erwartungsbereich für Co-Br-Abstände in



tetraedrisch gebauten Komplexanionen. Auch in BMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] tritt eine Abwinkelung der Chinolinebene vom Zentralatom der Komplexeinheit auf; der Winkel beträgt 1,9° und ist damit bei weitem nicht so groß wie in EMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] (vgl. Kapitel 3.6.11.) bzw. in (*n*-Bu<sub>4</sub>N)[NiBr<sub>3</sub>Chin] [261]. Abbildung 3.6.12-2 ist zu entnehmen, dass die Schichten, die durch die Komplexanionen gebildet werden, durch die BMIm<sup>+</sup>-Kationen „durchbrochen“ werden bzw. die Butylkette der BMIm<sup>+</sup>-Kationen senkrecht zu den Schichten verläuft. Diese strukturelle Situation ist in Abbildung 3.6.12-3 zusätzlich zum Auftreten der H··Br-Kontakte verdeutlicht. Von allen drei Bromido-Liganden werden in BMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] H··Br-Kontakte zu benachbarten Wasserstoffatomen der Imidazoliumkationen und auch zum Chinolin-Liganden ausgebildet. Der kürzeste Kontakt besteht analog zu EMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] zwischen dem acidesten Proton des Imidazoliumkerns und Br(3) {Br(3)··H(1A) = 2,756 Å}.

	Bindungs- länge / Å	gemittelte Bindungs- länge / Å		Bindungs- länge / Å in EMIm- [CoBr <sub>3</sub> Chin]	gemittelte Bindungs- länge / Å in EMIm- [CoBr <sub>3</sub> Chin]
Co-Br(1)	2,4022(3)	2,401	Co(1)-Br(1)	2,3875(4)	2,401
Co-Br(2)	2,3916(3)		Co(1)-Br(2)	2,4157(4)	
Co-Br(3)	2,4078(3)		Co(1)-Br(3)	2,3990(4)	
Co-N(1)	2,055(2)		Co(1)-N(1)	2,058(2)	
	Bindungs- winkel /°	gemittelter Bindungs- winkel /°		Bindungs- winkel /° in EMIm- [CoBr <sub>3</sub> Chin]	gemittelter Bindungs- winkel /° in EMIm- [CoBr <sub>3</sub> Chin]
Br(1)-Co-N(1)	106,11(5)	109,2	Br(1)-Co(1)-N(1)	103,64(6)	109,5
Br(2)-Co-N(1)	107,27(5)		Br(2)-Co(1)-N(1)	106,19(6)	
Br(3)-Co-N(1)	114,35(5)		Br(3)-Co(1)-N(1)	118,68(6)	
Br(1)-Co-Br(2)	110,64(1)	109,7	Br(1)-Co(1)-Br(2)	112,97(2)	109,5
Br(1)-Co-Br(3)	107,02(1)		Br(1)-Co(1)-Br(3)	108,99(2)	
Br(2)-Co-Br(3)	111,35(1)		Br(2)-Co(1)-Br(3)	106,55(2)	

**Tab. 3.6.12-1:** Übersicht über die Bindungslängen und -winkel im Komplex-Anion in BMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] im Vergleich zu EMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin].

Es sind wie im EMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] intramolekulare Kontakte zwischen Wasserstoffatomen des Chinolin-Liganden {H(9A), H(16A)} und Bromido-Liganden zu beobachten. Diese sind mit den Längen von 2,867 und 2,995 Å in der gleichen Größenordnung wie im EMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin]. Die Bindungslängen und -winkel des Chinolin-Liganden wie auch des

BMIm<sup>+</sup>-Kationen können dem Anhang entnommen werden und sind in Übereinstimmung mit entsprechenden Literaturdaten [51, 81, 261].

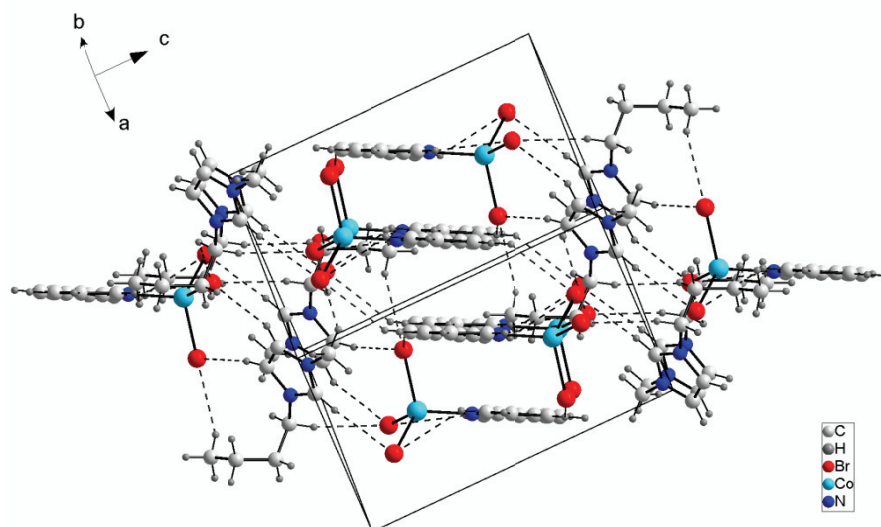


Abb. 3.6.12-2: Perspektivische Darstellung der Schichtung in der Packung von BMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] mit dreidimensional verbrückenden H<sup>+</sup>Br-Kontakten.

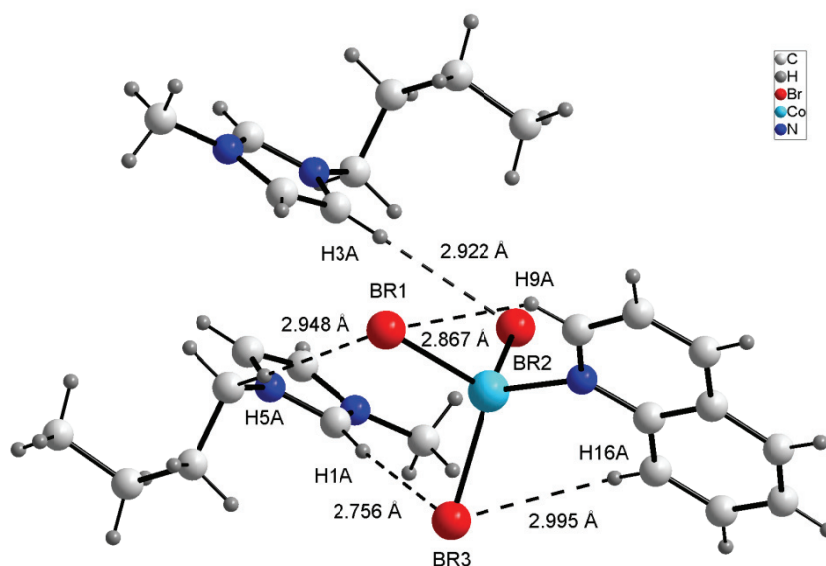


Abb. 3.6.12-3: Umgebung des Komplex-Anions in BMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] mit der Darstellung von H<sup>+</sup>Br-Kontakten, die kürzer als 3,0 Å sind.

### 3.6.13. HexMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin]

Festkörperstrukturelle Untersuchungen an Verbindungen mit 1-Hexyl-3-methylimidazolium-Kationen HexMIm<sup>+</sup> beschränken sich bisher auf Verbindungen mit



Komplexanionen der Lanthanoide [87, 94, 104] bzw. des Urans [224, 274]. Umso mehr ist eine strukturelle Charakterisierung aufgrund fehlender Festkörperstrukturen mit cobalthaltigen Komplexanionen von Interesse. Geeignete Einkristalle von HexMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] konnten durch langsames Eindampfen einer Lösung der Verbindung in Aceton innerhalb von 1 Woche erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14) mit den Zellparametern  $a = 8,0375(2)$ ,  $b = 25,7514(5)$ ,  $c = 11,3451(3)$  Å,  $\beta = 105,449(1)^\circ$  und  $Z = 4$  Formeleinheiten pro Elementarzelle. HexMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] ist damit das erste Beispiel einer [MBr<sub>3</sub>Chin]<sup>-</sup>-haltigen Verbindung (M = Co, Ni), das nicht in einer triklinen Raumgruppe kristallisiert. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 3.6.13-1 dargestellt.

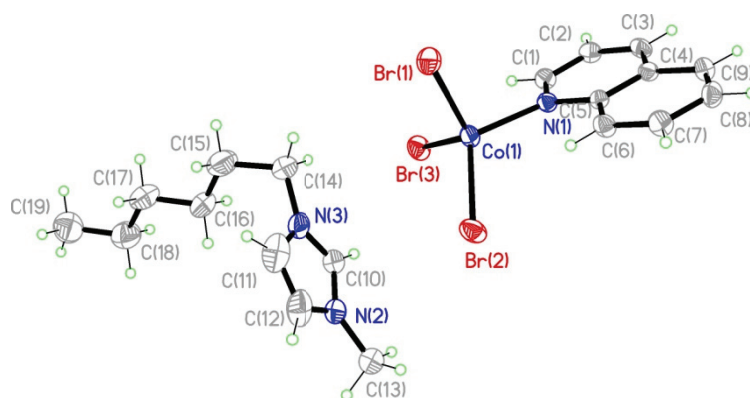


Abb. 3.6.13-1: ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von HexMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin]. Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

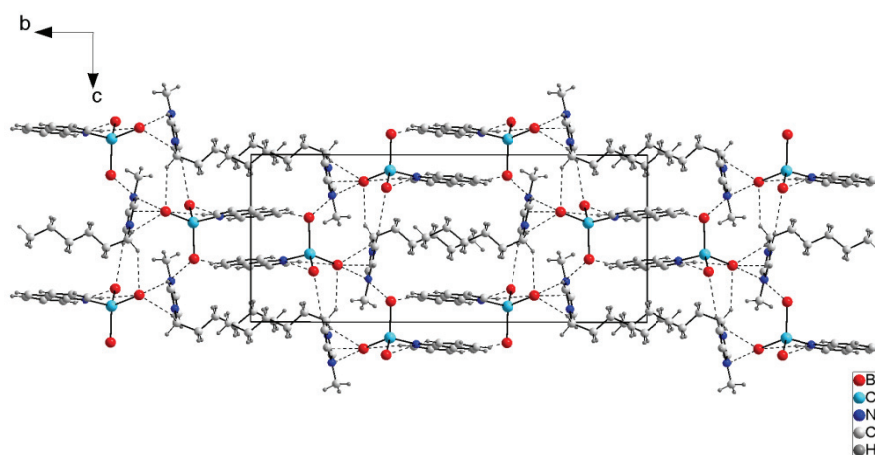
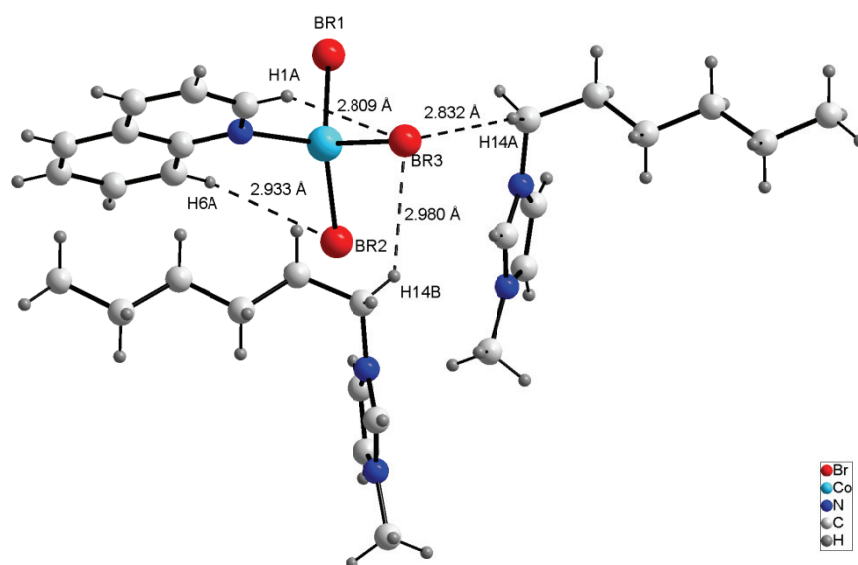


Abb. 3.6.13-2: Darstellung der Schichtung in HexMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] mit dreidimensional verbrückenden H $\cdots$ Br-Kontakten. Blickrichtung entlang der kristallographischen  $a$ -Achse.

Genaue Werte der Bindungslängen und -winkel des Komplexanions, des Chinolin-Liganden und des HexMIm<sup>+</sup>-Kations können dem Anhang entnommen werden. Die Bindungslängen der Co-Br-Abstände in HexMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] reichen von 2,4043(4) Å {Co(1)-Br(3)} bis 2,4062(4) Å {Co(1)-Br(2)} und liegen im Mittel mit Co-Br = 2,405 Å in der gleichen Größenordnung wie in EMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] oder BMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] (s. Tabelle 3.6.12-1). Das Co-Atom ist tetraedrisch von 3 Bromido- und einem Chinolin-Liganden umgeben, wobei die Co(1)-N(1)-Bindungslänge mit 2,077(2) Å den äquivalenten Bindungslängen in EMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] bzw. BMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] entspricht, obwohl sie um circa 0,02 Å länger ist (vgl. Tabelle 3.6.12-1).



**Abb. 3.6.13-3:** Umgebung des Komplex-Anions in HexMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] mit der Darstellung von H···Br-Kontakten, die kürzer als 3,0 Å sind.

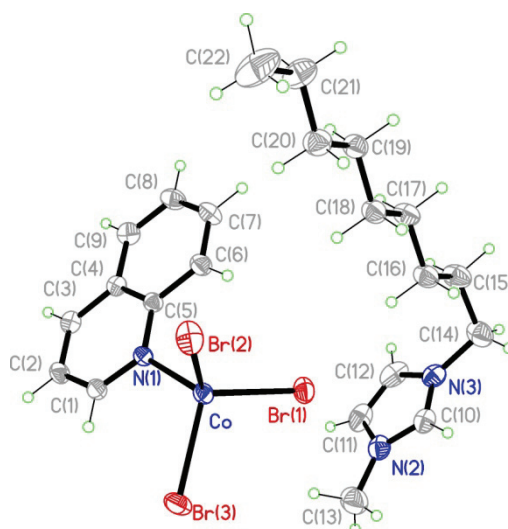
Wie in EMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] und BMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] tritt auch in HexMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] eine Abwinkelung der Chinolinebene vom Zentralatom der Komplexeinheit auf; der Winkel beträgt 4,7° und ist damit so groß wie in (*n*-Bu<sub>4</sub>N)[NiBr<sub>3</sub>Chin] (s. Kapitel 3.6.11.; s. Abbildung 3.6.13-2). Abbildung 3.6.13-2 zeigt die Packung der Molekülonen im Festkörper von HexMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] entlang der kristallographischen *a*-Achse. Abbildung 3.6.13-2 ist zu entnehmen, dass es auch in HexMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] in Analogie zu EMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] und BMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] zu einer Schichtung der Komplex-Anionen kommt, die jeweils durch HexMIm<sup>+</sup>-Kationen durchbrochen wird. Die Konformation der Hexylkette im Imidazolium-Kation ist derart ausgebildet, dass die Kette sich parallel zu den

Schichten anordnet, die aus den Chinolin-Liganden der Komplex-Anionen gebildet werden. Außerdem ist Abbildung 3.6.13-2 zu entnehmen, dass es wiederum zu einer dreidimensional vernetzenden Struktur im Festkörper aufgrund von  $\text{H}\cdots\text{Br}$ -Kontakten kommt. Eine genaue Übersicht der  $\text{H}\cdots\text{Br}$ -Kontakte gibt Abbildung 3.6.13-3. Nicht von allen drei Bromido-Liganden, sondern nur von Br(3) werden in  $\text{HexMIm}[\text{CoBr}_3\text{Chin}]$   $\text{H}\cdots\text{Br}$ -Kontakte zu benachbarten Wasserstoffatomen der Imidazoliumkationen ausgebildet. Die beiden einzigen  $\text{H}\cdots\text{Br}$ -Kontakte zwischen Br(3) und Wasserstoffatomen des Imidazoliumkations haben die Längen  $2,832 \text{ \AA}$   $\{\text{Br}(3)\cdots\text{H}(14\text{A})\}$  bzw.  $2,980 \text{ \AA}$   $\{\text{Br}(3)\cdots\text{H}(14\text{B})\}$ . Br(1) hat weder zu benachbarten Wasserstoffatomen der  $\text{HexMIm}^+$ -Kationen, noch intramolekular zum Chinolin-Liganden  $\text{H}\cdots\text{Br}$ -Kontakte. Br(2) hat einen einzigen intramolekularen Kontakt zu H(6A) mit einer Länge von  $2,933 \text{ \AA}$ , die sowohl in  $\text{EMIm}[\text{CoBr}_3\text{Chin}]$  als auch in  $\text{BMIm}[\text{CoBr}_3\text{Chin}]$  gefunden wird (vgl. Kapitel 3.6.11. und 3.6.12.). Es werden in  $\text{HexMIm}[\text{CoBr}_3\text{Chin}]$  keinerlei Brücken zwischen Wasserstoffatomen des Imidazoliumkerns und Bromido-Liganden beobachtet, die kürzer als  $3,0 \text{ \AA}$  sind, was ein Grund für den relativ niedrigen Schmelzpunkt von  $\text{HexMIm}[\text{CoBr}_3\text{Chin}]$  ( $67^\circ\text{C}$ ) sein kann, obwohl die Hexylkette des Imidazoliumkations in einer energetisch günstigen Konformation vorliegt. Diese Annahme wird durch die Kristallstruktur und den vergleichsweise hohen Schmelzpunkt von  $\text{NonMIm}[\text{CoBr}_3\text{Chin}]$  gestützt (vgl. Kapitel 3.6.14.). Die Bindungslängen und -winkel des Chinolin-Liganden wie auch des  $\text{HexMIm}^+$ -Kations sind in Übereinstimmung mit entsprechenden Literaturdaten [87, 94, 104, 224, 261, 274].

### 3.6.14. $\text{NonMIm}[\text{CoBr}_3\text{Chin}]$

Festkörperstrukturelle Untersuchungen an Verbindungen mit 1-Methyl-3-nonylimidazolium-Kationen  $\text{NonMIm}^+$  sind bisher nicht literaturbekannt. Geeignete Einkristalle von  $\text{NonMIm}[\text{CoBr}_3\text{Chin}]$  konnten durch langsames Eindampfen einer Lösung der Verbindung in Aceton innerhalb von 1 Woche erhalten werden. Die Verbindung kristallisiert monoklin in der Raumgruppe  $P2_1/c$  (Nr. 14) mit den Zellparametern  $a = 13,1727(5)$ ,  $b = 12,1438(5)$ ,  $c = 17,2612(6) \text{ \AA}$ ,  $\beta = 111,321(2)^\circ$  und  $Z = 4$  Formeleinheiten pro Elementarzelle. Die asymmetrische Einheit ist in Abbildung 3.6.14-1 dargestellt. Genaue Werte für Bindungslängen und -winkel des Komplexanions, des Chinolin-Liganden und des  $\text{NonMIm}^+$ -Kations können dem Anhang entnommen werden. Die Co-Br-Bindungslängen in  $\text{NonMIm}[\text{CoBr}_3\text{Chin}]$  reichen von  $2,3781(4) \text{ \AA}$   $\{\text{Co}-\text{Br}(2)\}$

bis 2,4068(3) Å {Co-Br(1)} und liegen im Mittel mit Co-Br = 2,397 Å in der gleichen Größenordnung wie in EMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin], BMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] oder HexMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] (s. Tabelle 3.6.12-1; s. Kapitel 3.6.13.). Das Co-Atom ist tetraedrisch von 3 Bromido- und einem Chinolin-Liganden umgeben, wobei die Co(1)-N(1)-Bindungslänge mit 2,041(2) Å, den äquivalenten Bindungslängen in EMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] bzw. BMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] entspricht (vgl. Tabelle 3.6.12-1). Die Konformation des Nonylkette im Imidazolium-Kation wird in Abbildung 3.6.14-1 veranschaulicht und zeigt, dass die Alkylkette C(15) – C(22) in einer energetisch günstigen, gestaffelten Konformation vorliegt. Wie in EMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin], BMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] und HexMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] tritt auch in NonMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] eine Abwinkelung der Chinolinebene vom Zentralatom der Komplexeinheit auf; der Winkel beträgt 8,2° und ist damit in etwa so groß wie er in EMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] gefunden wird (s. Kapitel 3.6.11.; s. Abbildung 3.6.14-2).



**Abb. 3.6.14-1: ORTEP-Darstellung der asymmetrischen Einheit von NonMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin]. Auslenkungsellipsoide mit 50% Aufenthaltswahrscheinlichkeit.**

Abbildung 3.6.14-2 zeigt die Packung von NonMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin]. Abbildung 3.6.14-2 ist zu entnehmen, dass eine Schichtung von Komplex-Anionen im Festkörper von NonMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] nicht der strukturbestimmende Faktor ist, sondern die Chinolin-Liganden der Komplexanionen nicht nur parallel, sondern auch fast im rechten Winkel zueinander stehen (Winkel zwischen den Ebenen = 86,5°). Abbildung 3.6.14-2 ist außerdem zu entnehmen, dass es wiederum zu einer dreidimensional vernetzenden Struktur im Festkörper aufgrund von H··Br-Kontakten kommt (vgl. Kapitel 3.6.1.-3.6.13.).

Eine genaue Übersicht der H $\cdots$ Br-Kontakte gibt Abbildung 3.6.14-3. Nicht von allen drei Bromido-Liganden, sondern nur von Br(1) und Br(3) werden H $\cdots$ Br-Kontakte zu benachbarten Wasserstoffatomen der Imidazoliumkationen ausgebildet.

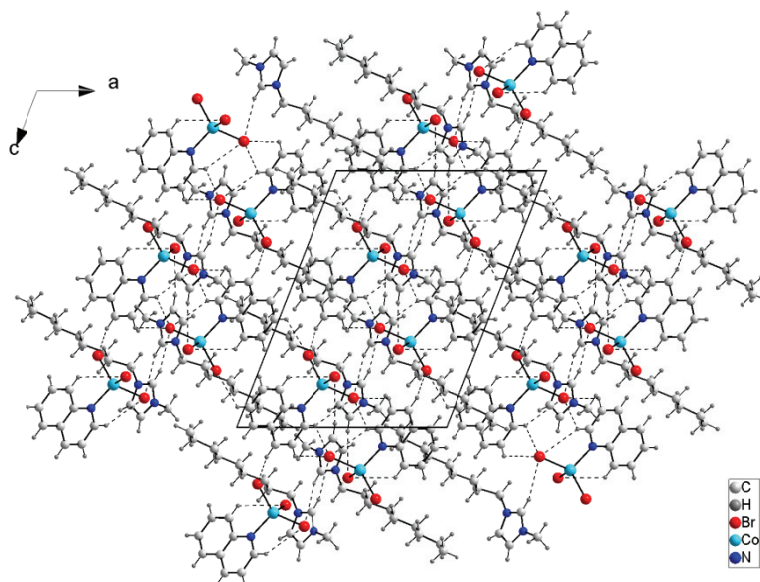


Abb. 3.6.14-2: Darstellung der Packung in NonMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] mit dreidimensional verbrückenden H $\cdots$ Br-Kontakten. Blickrichtung entlang der kristallographischen *b*-Achse.

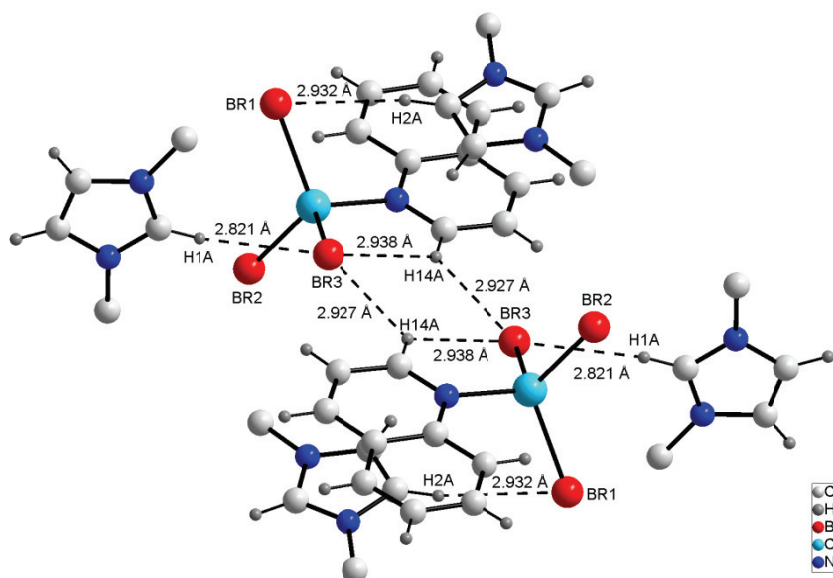


Abb. 3.6.14-3: Umgebung des Komplex-Anions in NonMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] mit der Darstellung von H $\cdots$ Br-Kontakten, die kürzer als 3,0 Å sind (C- und H-Atome der Alkylreste der NonMIm<sup>+</sup>-Kationen sind der Übersichtlichkeit halber weggelassen).

Der Br(1)⋯H(2A)-Kontakt hat eine Länge von 2,932 Å, der von Br(3)⋯H(1A) 2,821 Å. Beide Kontakte werden von Bromido-Liganden und den Wasserstoffatomen des Imidazoliumkerns ausgebildet, wobei der kürzeste in Analogie zum Verhalten der Verbindungen der Kapitel 3.6.1. und 3.6.2. vom acidesten Wasserstoffatom des Rings bestimmt wird. H⋯Br-Kontakte zu Wasserstoffatomen der Nonylkette, die kürzer als 3,0 Å sind, können nicht beobachtet werden, sodass zur energetisch günstigen Konformation der Nonylkette auch die kurzen H⋯Br-Kontakte zwischen Bromido-Liganden und den Wasserstoffatomen des Imidazoliumkerns den im Vergleich zum HexMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] höheren Schmelzpunkt der Verbindung erklären können (vgl. Schmelzpunkt HexMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin]: 67 °C; NonMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin]: 115 °C). Von Br(3) gehen zwei intramolekulare H⋯Br-Kontakte zu H(14A), einem Wasserstoffatom des Chinolin-Liganden aus. Die Längen betragen 2,927 bzw. 2,938 Å und sind damit kürzer als die Summe der VAN-DER-WAALS-Radien für die Elemente H und Br [212]. Durch diese Verknüpfung kommt es zu einer wasserstoffverbrückten „Dimerisierung“ zweier Komplex-Anionen, die in Abbildung 3.6.14-3 dargestellt ist.

## 4. Zusammenfassung

Übergangsmetallbasierte Ionische Flüssigkeiten stehen derzeit nicht zuletzt aufgrund ihrer einzigartigen Eigenschaften im Fokus vieler Untersuchungen. Übergangsmetallhaltige ILs haben aufgrund ihrer außergewöhnlichen, physikalischen Eigenschaften bereits ihr Potential im Hinblick auf Reaktionsmedien und Katalysatoren für wichtige organische wie auch metallorganische Reaktionen zeigen können [55, 59, 61, 63-74]. Aufgrund der speziellen magnetischen Eigenschaften von Tetrahalogenidoferraten(II/III) haben diese Substanzen gezeigt, dass sie zu magnetischen Manipulationen von Materialien eingesetzt werden können [54, 56, 62]. Ausgehend von diesen Arbeiten und Arbeiten zu imidazoliumbasierten Tetrahalogenidocobaltaten(II), Verbindungen mit tetraedrisch koordinierten  $[\text{CoX}_4]^{2-}$ -Komplexanionen ( $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ) [81], wurde in dieser Arbeit untersucht, ob die Gruppe der Co(II)-basierten Ionischen Flüssigkeiten erfolgreich auf Komplexanionen des Typs  $[\text{Co}(\text{NCX})_4]^{2-}$  ( $\text{X} = \text{O}, \text{S}$ ) bzw.  $[\text{CoBr}_3\text{Chin}]^-$  ( $\text{Chin} = \text{Chinolin}$ ) erweitert werden kann und wenn ja, inwieweit sich physikalische Eigenschaften (z. B. Schmelzpunkte, Löslichkeiten, thermische Stabilitäten) durch den Wechsel hin zu Pseudohalogenido-Liganden oder gemischten Ligandensphären beeinflussen lassen. Dazu wurden Synthesewege entwickelt, die diese Verbindungen in hohen Ausbeuten ( $> 80\%$ , zum  $> 95\%$ ) leicht zugänglich machen, sodass Vertreter aus 7 Gruppen von Verbindungen mit tetraedrisch bzw. pseudotetraedrisch gebauten Co(II)-Komplexanionen erfolgreich dargestellt werden konnten:

1. 1-Alkyl-3-methylimidazolium-tetrabromidocobaltate(II):  
 $(\text{AlkMIm})_2[\text{CoBr}_4]$
2. 1-Alkyl-3-methylimidazolium-tetraisocyanatocobaltate(II):  
 $(\text{AlkMIm})_2[\text{Co}(\text{NCO})_4]$
3. 1-Alkyl-3-methylimidazolium-tetraisothiocyanatocobaltate(II):  
 $(\text{AlkMIm})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$
4. 3,3'-(Alkandiyl)bis(1-methylimidazolium)-tetrachloridocobaltate(II):  
 $\text{DiAlkMDIm}[\text{CoCl}_4]$
5. 3,3'-(Alkandiyl)bis(1-methylimidazolium)-tetraisocyanatocobaltate(II):  
 $\text{DiAlkMDIm}[\text{Co}(\text{NCO})_4]$
6. 3,3'-(Alkandiyl)bis(1-methylimidazolium)-tetraisothiocyanatocobaltate(II):  
 $\text{DiAlkMDIm}[\text{Co}(\text{NCS})_4]$



7. 1-Alkyl-3-methylimidazolium-tribromidochinolincobaltate(II):



Alle Reaktionsschritte sind hinsichtlich der Reinheit der Produkte und der Minimierung von Reaktionszeiten optimiert worden. Analog zu den Gruppen 1, 2 und 3 konnten auch Verbindungen dargestellt werden, die in den Kationen eine Bandbreite an Substituenten an allen 5 Atomen des Imidazoliumkerns gestatten. Dazu wurden Ausgangsverbindungen bestehend aus Kationen der Typen 1,2,3,4,5-Pentamethylimidazolium ( $\text{PeMIm}^+$ ), 1,3-Dimethyl-2,4,5-triphenylimidazolium (1,3-Dimethyllophinium,  $\text{DML}^+$ ) und 1,3-Dibutyl-2,4,5-trimethylimidazolium ( $\text{DBTMIm}^+$ ) und entsprechender Halogenidanionen dargestellt. Durch Salzmetathesereaktionen konnten diese Kationen erfolgreich in die entsprechenden  $\text{Co(II)}$ -basierten ILs überführt werden.

Die so dargestellten Verbindungen wurden intensiv mittels thermoanalytischer (DSC) und spektroskopischer Methoden (IR, UV/Vis) untersucht. So konnte gezeigt werden, dass sich Verbindungen der Typen  $(\text{AlkMIm})_2[\text{Co}(\text{NCO})_4]$  und  $(\text{AlkMIm})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  durch Glasübergangstemperaturen weit unterhalb von Raumtemperatur (bis zu  $-78\text{ }^\circ\text{C}$ ) auszeichnen und sich somit als Room Temperature Ionic Liquids (RTILs, bei Raumtemperatur flüssige ILs) auffassen lassen („ionische Tinte“ - Tinte aufgrund der kräftig dunkelblauen Farbe). Verbindungen der Typen  $\text{DiAlkMDIm}[\text{CoCl}_4]$ ,  $\text{DiAlkMDIm}[\text{Co}(\text{NCO})_4]$  bzw.  $\text{DiAlkMDIm}[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ ,  $\text{AlkMIm}[\text{CoBr}_3\text{Chin}]$  und  $(\text{AlkMIm})_2[\text{CoBr}_4]$  zeichnen sich durch Schmelzpunkte oberhalb von Raumtemperatur aus und sind somit nicht in die Gruppe der RTILs, zum Teil aber in die Gruppe der ILs (Schmelzpunkt  $< 100\text{ }^\circ\text{C}$ ) einzuordnen. Weiterhin weisen alle 7 Gruppen hervorragende Stabilitäten gegen Wasser und Luftsauerstoff, sowie sehr gute Löslichkeiten in organischen Lösungsmitteln wie Aceton, Acetonitril, Nitromethan und selbst in Wasser auf. Das Löslichkeitsverhalten unterscheidet diese Verbindungen deutlich von den bisher beschriebenen MILs, die insbesondere in Wasser schwer bzw. nur unter Zersetzung löslich sind.

Anhand UV/Vis-spektroskopischer Daten konnte gezeigt werden, dass es sich bei allen synthetisierten Verbindungen um tetraedrisch koordinierte  $\text{Co(II)}$ -Komplexe handelt, wobei die Anbindung der Pseudohalogenido-Liganden als Isocyanato- ( $\text{Co-NCO}$ ) bzw. Isothiocyanato-Liganden ( $\text{Co-NCS}$ ) durch MIR-spektroskopische Untersuchung bestätigt werden konnte. Thermische und spektroskopische Eigenschaften der neuen  $\text{Co(II)}$ -basierten ILs konnte mittels Einkristalldiffraktometrie untermauert bzw. bestätigt



werden. Durch röntgenographische Untersuchungen konnte ein wichtiger Beitrag zum Verständnis des Aufbaus Co(II)-basierten ILs mit Halogenido-, Pseudohalogenido- und gemischten Liganden geleistet werden. Dabei zeichneten sich alle Festkörperstrukturen durch tetraedrisch bzw. pseudotetraedrisch gebaute Komplexanionen und entsprechende Kationen aus, wobei durch mehr oder minder stark ausgeprägte C-H...X-Kontakte (X = Cl, Br, O, S) zwischen Kat- und Anionen dreidimensional verknüpfte Netzwerke entstehen, die einen nicht zu unterschätzenden Beitrag zur Gitterenergie und somit zum Schmelzpunkt der Verbindung leisten. Ausgehend von Festkörperstrukturen konnten somit die Trends der Schmelzpunkte der einzelnen Gruppen von Co(II)-basierten ILs auf Grundlage von C-H...X-Kontakten erklärt werden.

Wegen der hervorragenden thermischen Eigenschaften wurden Testsubstanzen des Typs  $(\text{AlkMIm})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  für eine Vielzahl weiterer physikochemischer und insbesondere magnetischer Untersuchungen genutzt. Es wurden temperaturabhängige Dichte-, Viskositäts-, Oberflächenspannungs- und Leitfähigkeitsbestimmungen, sowie Messungen der Verdampfungsenthalpien durchgeführt. In Viskositätsmessungen konnte gezeigt werden, dass  $(\text{EMIm})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  (EMIm = 1-Ethyl-3-methylimidazolium) in einer vergleichbaren Größenordnung wie EMIm[OAc], EMIm[MeSO<sub>3</sub>] oder auch EMImWF<sub>7</sub> liegt, wobei bemerkenswert ist, dass die Viskosität von  $(\text{EMIm})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  aber nur rund 1/12 der Viskosität von  $(\text{PC}_6\text{C}_6\text{C}_6\text{C}_{14})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$ , einer literaturbekannten Verbindung mit gleichem Komplex-Anion beträgt. Die Klasse der in dieser Arbeit vorgestellten  $[\text{Co}(\text{NCX})_4]^{2-}$ -haltigen Verbindungen kann somit als niedrigviskose metallhaltige ILs angesehen werden. Bestimmungen der Oberflächenspannungen haben gezeigt, dass  $(\text{EMIm})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  in der Größenordnung reiner dikationischer, imidazoliumbasierter Ionischer Flüssigkeiten liegt. Ionenleitfähigkeitsmessungen an  $(\text{EMIm})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  haben dargelegt, dass diese Substanz vergleichbar mit EMIm[PF<sub>6</sub>] oder EMIm[WF<sub>7</sub>] ist, wobei die Ionenleitfähigkeit aber nur rund 1/5, aufgrund der zweifachen Ladung des Anions, so groß wie die Ionenleitfähigkeit von MILs wie EMIm[FeCl<sub>4</sub>] ist.

Untersuchungen hinsichtlich des Magnetismus haben ein analoges Verhalten der neu dargestellten RTILs  $\{(\text{AlkMIm})_2[\text{Co}(\text{NCX})_4]; \text{X} = \text{O}, \text{S}\}$  gegenüber Permanentmagneten gezeigt wie es auch in anderen MILs gefunden wird [13, 54, 56, 62, 67, 211], was bedeutet, dass die Co(II)-basierten RTILs mittels eines Supermagneten bewegt werden können. Eingehender wurde der temperaturabhängige Magnetismus an  $(\text{BMIm})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  im Bereich zwischen 2 - 333 K untersucht. So konnte gezeigt werden, dass, unterstützend zu

spektroskopischen und röntgenographischen Untersuchungen, tetraedrisch koordinierte, paramagnetische Komplexanionen ohne magnetische Wechselwirkungen zwischen den Metallzentren in den Verbindungen vorliegen.

## 5. Ausblick

Aufsehererregend in der „Ionic Liquid Community“ war in jüngster Vergangenheit die erstmalige Synthese Magnetischer Ionischer Flüssigkeiten (MIL – „Magnetic Ionic Liquids“), die das Tetrachloridoferrat(III)-Anion in sich tragen. Das erste hinreichend untersuchte Beispiel war das 1-Butyl-3-methylimidazolium-tetrachloroferrat(III) [13-15]. Physikochemische Untersuchungen, wie zum Beispiel Untersuchungen zur Bildung von Lokalstrukturen in MILs [53], neuartiges Aggregationsverhalten supramolekularer Systeme mit MILs und Azobenzol [55] oder auch der Einfluss von Wasser auf das magnetische Verhalten [56] zeigen, dass die Forschung auf dem Gebiet der magnetischen ILs hochaktuell ist und noch am Anfang steht. Erste Anwendungen von MILs haben sich z.B. im Schützen von Hydroxylgruppen, in der Oxidation von Ethern zu Aldehyden und Ketonen, in möglichen Batterie-Systemen und in magnetischen Manipulationen von Materialien in MILs gezeigt [54, 57, 58]. Auch die in dieser Arbeit synthetisierten Co(II)-basierten Ionischen Flüssigkeiten müssen zu diesem Zweck weitergehend untersucht werden, um potentielle Anwendungsgebiete erschließen zu können. Interessante Anwendungen für  $[\text{Co}(\text{NCS})_4]^{2-}$ -basierte ILs können zum Beispiel in der elektrochemischen Abscheidung von Cobalt bzw. CoS auf Goldoberflächen aufgrund der Thiophilie des Goldes liegen. Weiterhin ist die elektrochemische Untersuchung aller Substanzen von großem Interesse, um elektrochemische Fenster basierend auf Co(II)-haltigen ILs zu analysieren. Auch könnten impedanzspektroskopische Untersuchungen einen wichtigen Beitrag zur Elektrochemie Co(II)-basierter ILs leisten.

Von viel größerer Bedeutung wird aber die weitergehende magnetische Untersuchung aller in dieser Arbeit vorgestellten Klassen an Co(II)-basierten ILs sein. Anhand von  $^1\text{H}$ -NMR-Untersuchungen von paramagnetischen Substanzen in Lösung [279] wird es möglich sein, ein „magnetisches Screening“ aller Substanzen zu erzielen, um so rasch zu temperaturabhängigen Magnetdaten zu gelangen. Ausgehend von magnetischen Untersuchungen wird auch eine gezielte Synthese von Komplexen mit magnetischen Wechselwirkungen zwischen den Komplexanionen, auch durch die Einführung anderer „magnetisch relevanter“ Übergangsmetalle wie zum Beispiel Fe, Mn oder Ni (polynukleare Komplexanionen; kooperative Effekte) eine Rolle spielen, um so interessante magnetische Effekte erzielen zu können.

Ein weiterer Schritt zum „Verständnis“ Ionischer Flüssigkeiten und ihrer Eigenschaften werden quantenmechanische Rechnungen sein, wobei geeignete Basissätze und Modelle

zum Beschreiben von Co(II)-haltigen Komplexanionen noch entwickelt werden müssen. Aus diesem Grund werden festkörperstrukturelle Untersuchungen an Einkristallen (Einkristalldiffraktometrie) auch bei tief schmelzenden Verbindungen einen hohen Stellenwert beibehalten, um Struktur-Eigenschafts-Beziehungen zu erläutern.

## 6. Literaturverzeichnis

- [1] J. S. Wilkes, J. A. Levisky, R. A. Wilson, C. L. Hussey, *Inorg. Chem.* **1982**, *21*, 1263-1264.
- [2] a) T. Welton, *Chem. Rev.* **1999**, *99*, 2071-2083. b) J. Dupont, R. F. de Souza, P. A. Z. Suarez, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 3667-3692.
- [3] P. Walden, *Bull. Acad. Sci. St. Petersburg* **1914**, 405-422.
- [4] K. Bica, P. Gaertner, *Org. Lett.* **2006**, *8*, 733-735.
- [5] D. W. Kim, D. J. Hong, K. S. Jang, D. Y. Chi, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, *348* (12+13), 1719-1727.
- [6] G. Zhao, T. Jiang, H. Gao, B. Han, J. Huang, D. Sun, *Green Chem.* **2004**, *6* (2), 75-77.
- [7] S. Zein El Abedin, E. M. Moustafa, R. Hempelmann, H. Natter, F. Endres, *Electrochem. Comm.* **2005**, *7* (11), 1111-1116.
- [8] S. Zein El Abedin, H. K. Farag, E. M. Moustafa, U. Welz-Biermann, F. Endres, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7* (11), 2333-2339.
- [9] S. Zein El Abedin, A. Y. Saad, H. K. Farag, N. Borisenko, Q. X. Liu, F. Endres, *Electrochim. Acta* **2007**, *52* (8), 2746-2754.
- [10] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, H. L. Munro, R. K. Rasheed, V. Tambyrajah, *Chem. Commun.* **2001**, 2010-2011.
- [11] A. P. Abbott, G. Capper, D. L. Davies, R. Rasheed, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 3447-3452.
- [12] R. J. C. Brown, P. J. Dyson, D. J. Ellis, T. Welton, *Chem. Commun.* **2001**, 1862-1863.
- [13] S. Hayashi, H. Hamaguchi, *Chem. Lett.* **2004**, *33*, 1590-1591.
- [14] S. Hayashi, S. Saha, H. Hamaguchi, *IEEE Trans. Magn.* **2006**, *42* (1), 12-14.
- [15] Q.-G. Zhang, J.-Z. Yang, X.-M. Lu, J.-S. Gui, M. Huang, *Fluid Phase Equilibria* **2004**, *226*, 207-211.
- [16] P. B. Hitchcock, R. J. Lewis, T. Welton, *Polyhedron* **1993**, *12*, 2039-2044.
- [17] P. B. Hitchcock, K. R. Seddon, T. Welton, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1993**, 2639-2644.
- [18] J. E. L. Dullius, P. A. Z. Suarez, S. Einloft, R. F. de Souza, J. Dupont, *Organometallics* **1998**, *17*, 815-819.
- [19] M. Hasan, I. V. Kozhevnikov, M. R. H. Siddiqui, A. Steiner, N. Winterton, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 5637-5641.

- [20] M. Hasan, I. V. Kozhevnikov, M. R. H. Siddiqui, C. Femoni, A. Steiner, N. Winterton, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 795-800.
- [21] G. Laus, G. Bentivoglio, K. Wurst, H. Schottenberger, G. Nauer, *Z. Kristallogr. NCS* **2005**, *220*, 577-578.
- [22] G. B. Nikiforov, H. W. Roesky, P. G. Jones, J. Magull, A. Ringe, R. B. Oswald, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 2171-2179.
- [23] C. Zhong, T. Sasaki, A. Jimbo-Kobayashi, E. Fujiwara, A. Kobayashi, M. Tada, Y. Iwasaw, *Bull. Chem. Soc. Japan* **2007**, *80*, 2365-2374.
- [24] R. E. Del Sesto, T. M. McCleskey, A. K. Burrell, G. A. Baker, J. D. Thompson, B. L. Scott, J. S. Wilkes, P. Williams, *Chem. Commun.* **2008**, 447-449.
- [25] A. Zeller, E. Herdtweck, T. Strassner, *Acta Cryst.* **2005**, *C61*, m46-m47.
- [26] A. K. Abdul-Sada, S. Al-Juaid, A. M. Greenway, P. B. Hitchcock, M. J. Howells, K. R. Seddon, T. Welton, *Struct. Chem.* **1990**, *1*, 391-394.
- [27] C. K. Lee, H. H. Peng, I. J. B. Lin, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 530-536.
- [28] H. Sun, K. Harms, J. Sundermeyer, *Z. Kristallogr.* **2005**, *220*, 42-44.
- [29] J. Palgunadi, O-S. Kwon, H. Lee, J. Y. Bae, B. S. Ahn, N.-Y. Min, H. S. Kim, *Catalysis Today* **2004**, *98*, 511-514.
- [30] K. Matsumoto, R. Hagiwara, Z. Mazej, P. Benkič, B. Žemva, *Solid State Sciences* **2006**, *8*, 1250-1257.
- [31] D. Appleby, P. B. Hitchcock, K. R. Seddon, J. E. Turp, J. A. Zora, C. L. Hussey, J. R. Sanders, T. A. Ryan, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **1990**, 1879-1887.
- [32] Y. Yoshida, K. Muroi, A. Otsuka, G. Saito, M. Takahashi, T. Yoko, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 1458-1462.
- [33] K. Matsumoto, T. Tsuda, T. Nohira, R. Hagiwara, Y. Ito, O. Tamada, *Acta Cryst.* **2002**, *C58*, m186-m187.
- [34] P. Nockemann, B. Thijs, N. Postelmans, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, K. Binnemans, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 13658-13659.
- [35] M. F. Ortwerth, M. J. Wyzlic, R. G. Baughman, *Acta Cryst.* **1998**, *C54*, 1594-1596.
- [36] C.-M. Zhong, Y.-J. Zuo, H.-S. Jin, T.-C. Wang, S.-Q. Liu, *Acta Cryst.* **2006**, *E62*, m2281-m2283.
- [37] D. Zhao, Z. Fei, T. J. Geldbach, R. Scopelliti, G. Laurenczy, P. J. Dyson, *Helv. Chim. Acta* **2005**, *88*, 665-675.
- [38] J. A. Boon, J. A. Levisky, J. L. Pflug, J. S. Wilkes, *J. Org. Chem.* **1986**, *51*, 480-483.

- [39] S. E. Fry, N. J. Pienta, *J. Am. Chem. Soc.* **1985**, *107*, 6399-6400.
- [40] A. J. Arduengo III, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 361.
- [41] D. A. Dixon, A. J. Arduengo III, *J. Phys. Chem.* **1991**, *95*, 4180-4182.
- [42] C. Heinemann, T. Müller, Y. Apeloig, H. Schwarz, *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 2023-2038.
- [43] F. E. Hahn, M. C. Jahnke, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 3122-3172.
- [44] M. Tafipolsky, W. Scherer, K. Öfele, G. Artus, B. Pedersen, W. A. Herrmann, G. S. McGrady, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 5865-5880.
- [45] D. Nemcsok, K. Wichmann, G. Frenking, *Organometallics* **2004**, *23*, 3640-3646.
- [46] A. Getsis, B. Balke, C. Felser, A.-V. Mudring, *Crystal Growth & Design* **2009**, *9*, 4429-4437.
- [47] A. Babai, A.-V. Mudring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 938-940.
- [48] A. Babai, A.-V. Mudring, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2006**, *632*, 1956-1958.
- [49] A. Babai, A.-V. Mudring, *J. Alloys Compounds* **2006**, *418*, 122-127.
- [50] A. Babai, A.-V. Mudring, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4874-4876.
- [51] S. A. Kozlova, S. P. Verevkin, A. Heintz, T. Peppel, M. Köckerling, *J. Chem. Eng. Data* **2009**, *54*, 1524-1528.
- [52] S. A. Kozlova, S. P. Verevkin, A. Heintz, T. Peppel, M. Köckerling, *J. Chem. Thermodynamics* **2009**, *41*, 330-333.
- [53] K. Iwata, H. Okajima, S. Saha, H. Hamaguchi, *Acc. Chem. Res.* **2007**, *40*, 1174-1181.
- [54] M. Okuno, H. Hamaguchi, S. Hayashi, *Appl. Phys. Lett.* **2006**, *89*, 132506-132507.
- [55] T. Akitsu, Y. Einaga, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *6*, 1108-1110.
- [56] S. H. Lee, S. H. Ha, S.-S. Ha, H.-B. Jin, C.-Y. You, Y.-M. Koo, *J. Appl. Phys.* **2007**, *101*, 09J102-09J104.
- [57] A. R. Khosropou, M. M. Khodaei, S. Ghaderi, *Z. Naturforsch.* **2006**, *61b*, 326-330.
- [58] Y. Katayama, I. Konishiike, T. Miura, T. Kishi, *J. Power Sources* **2002**, *109*, 327-332.
- [59] L. Li, Y. Huang, G. Yan, F. Liu, Z. Huang, Z. Ma, *Mater. Lett.* **2009**, *63*, 8-10.
- [60] J.-Y. Kim, J.-T. Kim, E.-A. Song, Y.-K. Min, H. Hamaguchi, *Macromolecules* **2008**, *41*, 2886-2889.
- [61] S. Shang, L. Li, X. Yang, L. Zheng, *J. Colloid Interface Science* **2009**, *333*, 415-418.
- [62] S. H. Lee, S. H. Ha, C.-Y. You, Y.-M. Koo, *Korean J. Chem. Eng.* **2007**, *24*, 436-437.
- [63] G. Noguera, J. Mostany, G. Agrifoglio, R. Dorta, *Adv. Synth. Catal.* **2005**, *347*, 231-234.

- [64] X. Chen, Y. Peng, *Catal. Lett.* **2008**, 122, 310-313.
- [65] C. E. Song, W. H. Shim, E. J. Roh, J. H. Choi, *Chem. Commun.* **2000**, 1695-1696.
- [66] T. Sasaki, C. Zhong, M. Tada, Y. Iwasawa, *Chem. Commun.* **2005**, 2506-2508.
- [67] M. Li, S. L. De Rooy, D. K. Bwambok, B. El-Zahab, J. F. DiTusa, I. M. Werner, *Chem. Commun.* **2009**, 6922-6924.
- [68] N. H. Ko, J. S. Lee, E. S. Huh, H. Lee, K. D. Jung, H. S. Kim, M. Cheong, *Energy & Fuels* **2008**, 22, 1687-1690.
- [69] K. Bica, P. Gaertner, *Eur. J. Org. Chem.* **2008**, 20, 3453-3456.
- [70] H. Sun, K. Harms, J. Sundermeyer, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 9550-9551.
- [71] J. Dupont, P. A. Z. Suarez, A. P. Umpierre, R. F. de Souza, *J. Braz. Chem. Soc.* **2000**, 11, 293-297.
- [72] C. Zhong, T. Sasaki, M. Tada, Y. Iwasawa, *J. Catal.* **2006**, 242, 357-364.
- [73] R. Hosseinzadeh, M. Tajbakhsh, H. Khaledi, K. Ghodrati, *Monatshefte f. Chem.* **2007**, 138, 871-873.
- [74] J. R. Harjani, S. J. Nara, M. M. Salunkhe, Y. S. Sanghvi, *Nucl. Nucl. Nucl. Acids* **2005**, 24, 819-822.
- [75] P. J. Dyson, *Trans. Metal Chem.* **2002**, 27, 353-358.
- [76] J.-M. L  v  que, S. Desset, J. Suptil, C. Fachinger, M. Draye, W. Bonrath, G. Cravotto, *Ultrasonics Sonochem.* **2006**, 13, 189-193.
- [77] V. V. Namboodiri, R. S. Varma, *Org. Lett.* **2002**, 4 (18), 3161-3163.
- [78] R. S. Varma, V. V. Namboodiri, *Pure Appl. Chem.* **2001**, 73 (8), 1309-1313.
- [79] N. Menschutkin, *Z. Phys. Chem.* **1890**, 5, 589.
- [80] H. Finkelstein, *Ber.* **1910**, 43, 1528-1532.
- [81] T. Peppel, Diplomarbeit, *Universit  t Rostock*, **2007**.
- [82] M. Pellens, B. Thijs, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, K. Binnemans, P. Nockemann, *Acta Cryst.* **2008**, E64, m945.
- [83] S. Lin, W. Chen, Z. Zhang, W. Liu, E. Wang, *Acta Cryst.* **2008**, E64, m954.
- [84] W. Zawartka, A. M. Trzeciak, J. J. Zi  lkowski, T. Lis, Z. Ciunik, J. Pernak, *Adv. Synth. Catal.* **2006**, 348, 1689-1698.
- [85] D. Liu, D. Li, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, 17, 809-810.
- [86] Y. Yoshida, A. Otsuka, G. Saito, S. Natsume, E. Nishibori, M. Takata, M. Sakata, M. Takahashi, T. Yoko, *Bull. Chem. Soc. Japan* **2005**, 78, 1921-1928.



- [87] P. Nockemann, E. Beurer, K. Driesen, R. Van Deun, K. Van Hecke, Luc Van Meervelt, K. Binnemans, *Chem. Commun.* **2005**, 4354-4356.
- [88] Z. Lin, D. S. Wragg, R. E. Morris, *Chem. Commun.* **2006**, 2021-2023.
- [89] C. C. Hines, V. A. Cocalia, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2008**, 226-228.
- [90] L. Xu, S. Yan, E.-Y. Choi, J. Y. Lee, Y.-U. Kwon, *Chem. Commun.* **2009**, 3431-3433.
- [91] K. Goossens, P. Nockemann, K. Driesen, B. Goderis, C. Görrler-Walrand, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, E. Pouzet, K. Binnemans, T. Cardinaels, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 157-168.
- [92] Z. Lin, Y. Li, A. M. Z. Slawin, R. E. Morris, *Dalton Trans.* **2008**, 3989-3994.
- [93] F.-G. Deng, B. Hu, W. Sun, C.-G. Xia, *Dalton Trans.* **2008**, 5957-5961.
- [94] K. Lunstroot, K. Driesen, P. Nockemann, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, C. Görrler-Walrand, K. Binnemans, S. Bellayer, L. Viau, J. Le Bideau, A. Vioux, *Dalton Trans.* **2009**, 298-306.
- [95] Z. Hulvey, D. S. Wragg, Z. Lin, R. E. Morris, A. K. Cheetham, *Dalton Trans.* **2009**, 1131-1135.
- [96] X.-Q. Xiao, G.-X. Jin, *Dalton Trans.* **2009**, 9298-9303.
- [97] Y. Tian, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* **1995**, *34*, 6250-6254.
- [98] D. Sun, T. Hughbanks, *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 1964-1968.
- [99] A. W. A. Mariotti, J. Xie, B. F. Abrahams, A. M. Bond, A. G. Wedd, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 2530-2540.
- [100] L. Xu, E.-Y. Choi, Y.-U. Kwon, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10670-10680.
- [101] L. Xu, E.-Y. Choi, Y.-U. Kwon, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 1907-1909.
- [102] S. Chen, J. Zhang, X. Bu, *Inorg. Chem.* **2008**, *47*, 5567-5569.
- [103] M. Nieuwenhuyzen, K. R. Seddon, F. Teixidor, A. V. Puga, C. Viñas, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 889-901.
- [104] K. Lunstroot, P. Nockemann, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, C. Görrler-Walrand, K. Binnemans, K. Driesen, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 3018-3026.
- [105] S. M. Bruno, R. A. S. Ferreira, F. A. Almeida Paz, L. D. Carlos, M. Pillinger, P. Ribeiro-Claro, I. S. Gonçalves, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 4882-4895.
- [106] J.-H. Liao, W.-C. Huang, *Inorg. Chem. Commun.* **2006**, *9*, 1227-1231.
- [107] L. Xu, E.-Y. Choi, Y.-U. Kwon, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 150-154.
- [108] C. Gao, Y. Wu, H. Gong, X. Hao, X. Wu, M. Jiang, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 985-987.

- [109] Z.-L. Xie, M.-L. Feng, J.-R. Li, X.-Y. Huang, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 1143-1146.
- [110] N. Zou, W. Chen, Y. Li, W. Liu, E. Wang, *Inorg. Chem. Commun.* **2008**, *11*, 1367-1370.
- [111] C. E. Runyan Jr., T. Hughbanks, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7909-7910.
- [112] Z. Lin, A. M. Z. Slawin, R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 4880-4881.
- [113] Z. Lin, D. S. Wragg, J. E. Warren, R. E. Morris, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 10334-10335.
- [114] B. Mallick, H. Kierspel, A.-V. Mudring, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 10068-10069.
- [115] Y. Yoshida, J. Fujii, G. Saito, T. Hiramatsu, N. Sato, *J. Mater. Chem.* **2006**, *16*, 724-727.
- [116] W. Chen, F. Liu, X. You, *J. Solid State Chem.* **2002**, *167*, 119-125.
- [117] F. Liu, W. Chen, X. You, *J. Solid State Chem.* **2002**, *169*, 199-207.
- [118] L. Xu, E.-Y. Choi, Y.-U. Kwon, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 3185-3188.
- [119] C. C. Hines, D. B. Cordes, S. T. Griffin, S. I. Watts, V. A. Cocalia, R. D. Rogers, *New J. Chem.* **2008**, *32*, 872-877.
- [120] G. R. Rao, T. Rajkumar, B. Varghese, *Solid State Sci.* **2009**, *11*, 36-42.
- [121] W. Xu, D. Zhang, C. Yang, X. Jin, Y. Li, D. Zhu, *Synth. Metals* **2001**, *122*, 409-412.
- [122] C. Jia, D. Zhang, W. Xu, X. Shao, D. Zhu, *Synth. Metals* **2003**, *137*, 1345-1346.
- [123] S.-R. Yang, H.-F. Jiang, Y.-Q. Li, H.-J. Chen, W. Luo, Y.-B. Xu, *Tetrahedron* **2008**, *64*, 2930-2937.
- [124] M. Niehues, G. Kehr, R. Fröhlich, G. Erker, *Z. Naturforsch.* **2003**, *58b*, 1005-1008.
- [125] P. Kölle, R. Dronskowski, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2803-2809.
- [126] J. B. Willems, H. W. Rohm, C. Geers, M. Köckerling, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6197-6203.
- [127] F. A. Cotton, D. M. L. Goodgame, M. Goodgame, A. Sacco, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4157-4161.
- [128] F. A. Cotton, D. M. L. Goodgame, M. Goodgame, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 4690-4699.
- [129] D. Forster, D. M. L. Goodgame, *J. Chem. Soc.* **1964**, 2790-2798.
- [130] SHELX-97, a program for crystal structure solution, Sheldrick, G. M. *University of Göttingen, Germany*, **1997**, Release 97-2.

- [131] a) W. L. F. Armarego, C. L. L. Chai: Purification of Laboratory Chemicals. 5<sup>th</sup> Edition, Butterworth Heinemann, **2003**. b) K. Schwetlick u.a.: Organikum. 21. Auflage, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim **2001**.
- [132] M. Paraira, *Ann. Chim.* **1976**, *1*, 309-310.
- [133] I. Bertini, D. Gatteschi, F. Mani, *Inorg. Chim. Acta* **1973**, *7*, 717-720.
- [134] A. Bencini, D. Gatteschi, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2141-2142.
- [135] A. Bencini, C. Benelli, D. Gatteschi, C. Zanchini, *J. Mol. Struct.* **1980**, *60*, 401-404.
- [136] M. Kidwai, S. Saxena, R. Rastogi, S. Rastogi, *Bull. Korean Chem. Soc.* **2005**, *26* (12), 2051-2053.
- [137] O. Fischer, *J. prakt. Chem.* **1906**, *73*, 419-446.
- [138] N. Kuhn, G. Henkel, J. Kreutzberg, *Z. Naturforsch.* **1991**, *46b*, 1706-1712.
- [139] H. L. Ngo, K. LeCompte, L. Hargens, A. B. McEwen, *Thermochim. Acta* **2000**, *357-358*, 97-102.
- [140] S. Ohta, S. Hayakawa, K. Nishimura, M. Okamoto, *Tetrahedron Lett.* **1984**, *25*, 3251-3254.
- [141] H. A. Every, A. G. Bishop, D. R. MacFarlane, G. Orädd, M. Forsyth, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 1758-1765.
- [142] D. G. Golovanov, K. A. Lyssenko, Ya. S. Vygodskii, E. I. Lozinskaya, A. S. Shaplov, M. Yu. Antipin, *Russ. Chem. Bull. Int. Edt.* **2006**, *55*, 1989-1999.
- [143] O. Yamamuro, Y. Minamimoto, Y. Inamura, S. Hayashi, H. Hamaguchi, *Chem. Phys. Lett.* **2006**, *423*, 371-375.
- [144] Y. Yoshida, O. Baba, C. Larriba, G. Saito, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 12204-12210.
- [145] S. Schneider, G. Drake, L. Hall, T. Hawkins, M. Rosander, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, *633*, 1701-1707.
- [146] S. V. Dzyuba, R. A. Bartsch, *Chem. Commun.* **2001**, 1466-1467.
- [147] T. Erdmenger, J. Vitz, F. Wiesbrock, U. S. Schubert, *J. Mater. Chem.* **2008**, *18*, 5267-5273.
- [148] N. E. Leadbeaker, H. M. Torenus, *J. Org. Chem.* **2002**, *67*, 3145-3148.
- [149] S. Ahrens, Dissertation, *Technische Universität Dresden*, **2008**.
- [150] S. Letaief, C. Detellier, *J. Mater. Chem.* **2007**, *17*, 1476-1484.
- [151] R. S. Varma, V. V. Namboodiri, *Chem. Commun.* **2001**, 643-644.
- [152] T. Strassner, Y. Unger, A. Zeller, *Patent WO 2008000726*, **2008**.

- [153] G. Socrates: *Infrared und Raman Characteristic Group Frequencies: Tabellen und Charts*. 3rd Edition, Wiley-VCH, **2001**.
- [154] S. A. Katsyuba, P. J. Dyson, E. E. Vandyukova, A. V. Chernova, A. Vidis, *Helv. Chim. Acta* **2004**, *87*, 2556-2565.
- [155] S. Tait, R. A. Osteryoung, *Inorg. Chem.* **1984**, *23*, 4352.
- [156] K. Nakamoto: *Infrared und Raman Spectra of Inorganic und Coordination Compounds*. 4th Ed., Wiley-VCH, **1986**.
- [157] D. Forster, W. D. Horrocks, *Inorg. Chem.* **1967**, *6*, 339-343.
- [158] D. Forster, D. M. L. Goodgame, *J. Chem. Soc.* **1965**, 262-267.
- [159] A. R. Chugtai, R. N. Keller, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1969**, *31*, 633-647.
- [160] D. Forster, D. M. L. Goodgame, *J. Chem. Soc.* **1965**, 1286-1289.
- [161] R. A. Bailey, S. L. Kozak, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1969**, *31*, 689-693.
- [162] S. J. Anderson, A. H. Norbury, J. Songstad, *Chem. Commun.* **1974**, 37-38.
- [163] O. H. Ellestad, P. Klæboe, E. E. Tucker, J. Songstad, *Acta Chem. Scand.* **1972**, *26*, 1721-1723.
- [164] S. Ahrland, J. Chatt, N. R. Davies, *Quart. Rev. Chem. Soc.* **1958**, *12*, 265-276.
- [165] P. C. H. Mitchell, R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.* **1960**, 1912-1918.
- [166] A. Turco, C. Pecile, *Nature* **1961**, *191*, 66-67.
- [167] J. Lewis, R. S. Nyholm, P. W. Smith, *J. Chem. Soc.* **1961**, 4590-4599.
- [168] A. Sabatini, I. Bertini, *Inorg. Chem.* **1965**, *4*, 959-961.
- [169] R. A. Bailey, S. L. Kozak, T. W. Michelsen, W. N. Mills, *Coord. Chem. Rev.* **1971**, *6*, 407-445.
- [170] L. E. Orgel, *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 1004.
- [171] R. H. Holm, F. A. Cotton, *J. Chem. Phys.* **1960**, *32*, 1168-1172.
- [172] F. A. Cotton, O. D. Faut, D. M. L. Goodgame, R. H. Holm, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1780-1785.
- [173] A. Paul, P. K. Mandal, A. Samanta, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *402*, 375-379.
- [174] A. L. Devine, B. Cronin, M. G. D. Nix, M. N. R. Ashfold, *J. Chem. Phys.* **2006**, *125*, 184302-184310.
- [175] L. Serrano-Andrés, M. P. Fülcher, N. O. Roos, *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 6484-6491.
- [176] A. Paul, P. K. Mandal, A. Samanta, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 9148-9153.
- [177] V. A. Petukhov, V. F. Mironov, P. P. Shorygin, *Russ. Chem. Bull.* **1964**, *13*, 2099-2101.

- [178] D. S. Caswell, T. G. Spiro, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 6470-6477.
- [179] F. A. Cotton, M. Goodgame, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, *83*, 1777-1780.
- [180] Z. Szabó-Ákos, V. Izvekov, E. Pungor, *Mikrochim. Acta* **1974**, 187-201.
- [181] C. K. Jørgensen: *Absorption Spectra und Chemical Bonding in Complexes*. London, Pergamon Press **1962**, 196.
- [182] H. H. Schmidtke, *Ber. Bunsengesellschaft* **1967**, *71*, 1138-.
- [183] P. Day, *Inorg. Chem.* **1966**, *5*, 1619-1621.
- [184] E. Riedel, C. Janiak: *Anorganische Chemie*. 7. Auflage, Walter de Gruyter Verlag, Berlin **2007**.
- [185] P. Bonhôte, A.-P. Dias, N. Papageorgiou, K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Inorg. Chem.* **1996**, *35*, 1168-1178.
- [186] E. I. Cooper, E. J. M. O'Sullivan, *Proceed. 8th Int. Symp. Molten Salts*, R. J. Gale, G. Blomgren (Eds.), The Electrochem. Soc., Pennington, NJ **2000**, *92-16*, 386-396.
- [187] K. Matsumoto, R. Hagiwara, R. Yoshida, Y. Ito, Z. Mazej, P. Benkič, B. Žemva, O. Tamada, H. Yoshino, S. Matsubara, *Dalton Trans.* **2004**, 144-149.
- [188] P. Wasserscheid, T. Welton (Eds.): *Ionic Liquids in Synthesis*. 2. Auflage, Wiley-VCH **2008**.
- [189] D. R. Linde (Ed.): *Handbook of Chemistry und Physics*. 82nd Edn., CRC Press **2001**.
- [190] S. N. Baker, G. A. Baker, M. A. Kane, F. V. Bright, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 9663-9668.
- [191] R. E. Del Sesto, C. Corley, A. Robertson, J. S. Wilkes, *J. Organomet. Chem.* **2005**, *690*, 2536-2542.
- [192] D. H. Zaitsau, G. J. Kabo, A. A. Strechan, Y. U. Paulechka, S. P. Verevkin, A. Heintz, *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 7303-7306.
- [193] V. N. Emel'yanenko, S. P. Verevkin, A. Heintz, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 3930-3937.
- [194] A. Deyko, K. R. J. Lovelock, J.-A. Corfield, A. W. Taylor, P. N. Gooden, I. J. Villar-Garcia, P. Licence, R. G. Jones, V. G. Krasovskiy, E. A. Chernikova, L. M. Kustov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 8544-8555.
- [195] D. M. Price, *Thermochim. Acta* **2001**, *367-368*, 253-262.
- [196] H. Luo, G. A. Baker, S. Dai, *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 10077-10081.
- [197] H. Vogel, *Phys. Z.* **1921**, *22*, 645-646.
- [198] G. S. Fulcher, *J. Am. Ceram. Soc.* **1925**, *8*, 339-355.

- [199] G. Tammann, W. Hesse, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1926**, 156, 245-257.
- [200] S. J. Ashcroft, D. R. Brooker, J. C. R. Turner, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1990**, 86, 145-149.
- [201] A. Wandschneider, J. K. Lehmann, A. Heintz, *J. Chem. Eng. Data* **2008**, 53, 596-599.
- [202] A. B. McEwen, H. L. Ngo, K. LeCompte, J. L. Goldman, *J. Electrochem. Soc.* **1999**, 146, 1687-1695.
- [203] Y. Yoshida, J. Fujii, K. Muroi, A. Otsuka, G. Saito, M. Takahashi, T. Yoko, *Synth. Metals* **2005**, 153, 421-424.
- [204] J. L. Anderson, R. Ding, A. Ellern, D. W. Armstrong, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 593-604.
- [205] P. Curie, *Ann. Chim. Phys.* **1895**, 5, 289-405.
- [206] P. Weiss, *J. Phys.* **1907**, 6, 661-690.
- [207] A. Weiss, H. Witte: *Magnetochemie – Grundlagen und Anwendungen*. Verlag Chemie, Weinheim **1973**.
- [208] a) P. Langevin, *J. Phys.* **1905**, 4, 678-693. b) P. Langevin, *Ann. Chim. Phys.* **1905**, 5, 70-127.
- [209] A. Landé, *Z. Phys.* **1921**, 5, 231-241.
- [210] P. Zeeman, *Nature* **1897**, 55, 347.
- [211] B. Mallick, B. Balke, C. Felser, A.-V. Mudring, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, 47, 7635-7638.
- [212] E. Riedel: *Anorganische Chemie*. 5. Aufl., de Gruyter **2002**, S. 165, Tab. 2.22.
- [213] B. N. Figgis, P. A. Reynolds, *Australian J. Chem.* **1981**, 34 (12), 2495-2498.
- [214] A. F. Holleman, E. Wiberg: *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*. 101. Aufl., de Gruyter **1995**, Anhang V.
- [215] A. Ray, G. M. Rosair, R. Kadam, S. Mitra, *Polyhedron* **2009**, 28, 796-806.
- [216] K. Ruhlandt-Senge, I. Sens, U. Müller, *Z. Naturforsch. B* **1991**, 46, 1689-1693.
- [217] R. Custelcean, L. H. Delmau, B. A. Moyer, J. L. Sessler, W.-S. Cho, D. Gross, G. W. Bates, S. J. Brooks, M. E. Light, P. A. Gale, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 2537-2542.
- [218] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, M. Nieuwenhuyzen, O. Sheppard, C. Hardacre, R. D. Rogers, *Chem. Commun.* **2003**, 476-477.
- [219] N. J. Bridges, C. C. Hines, M. Smiglak, R. D. Rogers, *Chem. Eur. J.* **2007**, 13, 5207-5212.

- [220] E. R. Parnham, R. E. Morris, *Chem. Mater.* **2006**, *18*, 4882-4887.
- [221] M. Gjikaj, W. Brockner, J. Namyslo, A. Adam, *CrystEngComm* **2008**, *10*, 103-110.
- [222] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, R. D. Rogers, *Dalton Trans.* **2004**, 2267-2271.
- [223] J. D. Holbrey, W. M. Reichert, R. P Swatloski, G. A. Broker, W. R. Pitner, K. R. Seddon, R. D. Rogers, *Green Chem.* **2002**, *4*, 407-413.
- [224] A. E. Bradley, C. Hardacre, M. Nieuwenhuyzen, W. R. Pitner, D. Sanders, K. R. Seddon, R. C. Thied, *Inorg. Chem.* **2004**, *43*, 2503-2514.
- [225] A. J. Arduengo III, H. V. Rasika Dias, R. L. Harlow, M. Kline, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 5530-5534.
- [226] D. J. Williams, W. T. Pennington, D. VanDerveer, J. T. Anderton, K. M. White, *J. Chem. Cryst.* **2003**, *33*, 465-472.
- [227] H. S. Kim, Y. J. Kim, J. Y. Bae, S. J. Kim, M. S. Lah, C. S. Chin, *Organometallics* **2003**, *22*, 2498-2504.
- [228] Z. Zeng, B. Twamley, J. M. Shreeve, *Organometallics* **2007**, *26*, 1782-1787.
- [229] M. Gjikaj, *Z. Kristallogr. NCS* **2008**, *223*, 379-380.
- [230] H.-S. Jin, H.-J. Wang, Y. Zhang, Y.-J. Zuo, C.-M. Zhong, *Acta Cryst. E* **2007**, *63*, o1880-o1881.
- [231] J.-h. Liang, S.-l. Dong, H. Cang, J.-t. Wang, *Acta Cryst. E* **2008**, *64*, o2480.
- [232] H. Mori, S. Tanaka, T. Mori, A. Kobayashi, H. Kobayashi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1998**, *71*, 797-806.
- [233] H. Kinoshita, M. Shimoi, A. Ouchi, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1985**, *58*, 1304-1307.
- [234] H. Mori, S. Tanaka, T. Mori, Y. Maruyama, *Bull. Chem. Soc. Japan* **1995**, *68*, 1136-1144.
- [235] M. G. B. Drew, F. S. Esho, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1983**, 1653-1659.
- [236] H.-J. Chen, L.-Z. Zhang, Z.-G. Cai, G. Yang, X.-M. Chen, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2000**, 2463-2466.
- [237] S. Sen, P. Talukder, S. K. Dey, S. Mitra, G. Rosair, D. L. Hughes, G. P. A. Yap, G. Pilet, V. Gramlich, T. Matsushita, *Dalton Trans.* **2006**, 1758-1767.
- [238] F. Mathieu, R. Weiss, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1973**, 816.
- [239] T. S. M. Abedin, L. K. Thompson, D. O. Miller, *Chem. Commun.* **2005**, 5512-5514.
- [240] J. S. Wood, R. K. McMullan, *Acta Cryst. C* **1984**, *40*, 1803-1806.
- [241] W. J. Rohrbach, R. A. Jacobson, *Acta Cryst. B* **1997**, *33*, 3254-3256.



- [242] J. M. Shi, F. X. Zhang, J. J. Lu, L. D. Liu, *Acta Cryst. E* **2005**, *61*, m1181-m1182.
- [243] D. Reinen, R. Allmann, G. Baum, B. Jakob, U. Kaschuba, W. Massa, G. J. Miller, Z. *Anorg. Allg. Chem.* **1987**, *548*, 7-21.
- [244] G. Francese, S. Ferlay, H. W. Schmalle, S. Decurtins, *New J. Chem.* **1999**, *23*, 267-269.
- [245] J. Burgess, J. Fawcett, R. I. Haines, K. Singh, D. R. Russell, *Trans. Met. Chem.* **1999**, *24*, 355-361.
- [246] L. Shen, G. Sheng, J. Qiu, Y. Zhang, *J. Coord. Chem.* **2003**, *56*, 603-610.
- [247] A. M. Madalan, V. C. Kravtsov, D. Pajic, K. Zadro, Y. A. Simonov, N. Stabica, L. Ouahab, J. Lipkowski, M. Andruh, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, *357*, 4151-4164.
- [248] G. K. Patra, I. Goldberg, A. Sarkar, S. Chowdhury, D. Datta, *Inorg. Chim. Acta* **2003**, *344*, 7-14.
- [249] A. Skorupa, B. Korybut-Daszkiewicz, J. Mroziński, *Inorg. Chim. Acta* **2001**, *324*, 286-292.
- [250] Ł. Jaremko, A. M. Kirillov, P. Smoleński, T. Lis, M. F. C. Guedes da Silva, A. J. L. Pombeiro, *Inorg. Chim. Acta* **2009**, *362*, 1645-1649.
- [251] M. Y. Chow, T. C. W. Mak, *Aust. J. Chem.* **1992**, *45*, 1307-1313.
- [252] D. M. L. Goodgame, D. A. Grachvogel, A. J. P. White, D. J. Williams, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 6180-6185.
- [253] A. Galet, A. B. Gaspar, M. C. Muñoz, J. A. Real, *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4413-4422.
- [254] N. P. Chatterton, D. M. L. Goodgame, D. A. Grachvogel, I. Hussain, A. J. P. White, D. J. Williams, *Inorg. Chem.* **2001**, *40*, 312-317.
- [255] S. Cerrini, M. Colapietro, R. Spagna, L. Zambonelli, *J. Chem. Soc. A* **1971**, 1375-1380.
- [256] J. Mroziński, J. Kłak, R. Kruszyński, *Polyhedron* **2008**, *27*, 1401-1407.
- [257] H. Mori, N. Sakurai, S. Tanaka, H. Moriyama, T. Mori, H. Kobayashi, A. Kobayashi, *Chem. Mater.* **2000**, *12*, 2984-2987.
- [258] M. Ghazzali, V. Langer, L. Öhrström, *J. Solid State Chem.* **2008**, *181*, 2191-2198.
- [259] C.-M. Jin, L.-Y. Wu, D.-Y. Han, Y.-J. Hu, *Acta Cryst. E* **2006**, *62*, o5619-o5620.
- [260] S. Ahrens, T. Strassner, *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 4789-4796.
- [261] W. D. Horrocks, D. H. Templeton, A. Zalkin, *Inorg. Chem.* **1968**, *7*, 2303-2311.
- [262] B. N. Thakur, R. S. Prasad, N. K. Jha, E. E. Ali, *Synth. Reactivity Inorg. Metal-Org. Chem.* **1988**, *18*, 197-214.



- [263] M. Kanellaki, T. F. Zafiropoulos, S. P. Perlepes, A. G. Galinos, *Izv. Khim.* **1982**, *15*, 387-392.
- [264] M. Gerloch, L. R. Hanton, M. R. Manning, *Inorg. Chim. Acta* **1981**, *48*, 205-214.
- [265] M. Gerloch, L. R. Hanton, *Inorg. Chem.* **1980**, *19*, 1692-1698.
- [266] A. Bencini, C. Benelli, D. Gatteschi, C. Zanchini, *J. Mol. Struct.* **1980**, *60*, 401-404.
- [267] S. C. Mahapatra, D. V. R. Rao, *Indian J. Chem. A* **1980**, *19*, 74-75.
- [268] A. Bencini, D. Gatteschi, *Inorg. Chem.* **1977**, *16*, 2141-2142.
- [269] I. Bertini, D. Gatteschi, F. Mani, *Inorg. Chim. Acta* **1973**, *7*, 717-720.
- [270] S. Guru, D. V. R. Rao, *J. Indian Chem. Soc.* **1969**, *46*, 308-310.
- [271] C. D. Burbridge, D. M. L. Goodgame, *J. Chem. Soc. A* **1968**, 1074-1079.
- [273] E. B. Fleischer, C. K. Miller, L. E. Webb, *J. Am. Chem. Soc.* **1964**, *86*, 2342-2347.
- [274] P. Nockemann, K. Servaes, R. Van Deun, K. Van Hecke, L. Van Meervelt, K. Binnemans, C. Görller-Walrand, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 11335-11344.
- [275] A. Pacault, J. Hoarau, A. Marchand, *Adv. Chem. Phys.* **1960**, *3*, 171-238.
- [276] W. Haberditzl, *Angew. Chem.* **1966**, *78*, 277-288.
- [277] S. Samori, M. Hara, S. Tojo, M. Fujitsuka, S.-W. Yang, A. Elangovan, T.-I. Ho, T. Majima, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 11735-11742.
- [278] A. B. P. Lever, S. M. Nelson, *J. Chem. Soc. A* **1966**, 859-863.
- [279] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003-2005.
- [280] R. D. Rogers, K. R. Seddon (Ed.): *Ionic Liquids as Green Solvents. Progress and Prospects*. 1st Edn., ACS Symposium Series 856, **2003**.
- [281] A. Wandschneider, J. K. Lehmann, A. Heintz, *J. Chem. Eng. Data* **2008**, *53*, 596-599.

## ANHANG

### 7. Experimenteller Teil

#### 7.1. Untersuchungsmethoden

##### 7.1.1. NMR-Spektroskopie

$^1\text{H}$ -,  $^{13}\text{C}$ ,  $^{19}\text{F}$ - und  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -Korrelations-Spektren wurden auf den Geräten ARX 300 bzw. AC 250 F der Firma Bruker aufgenommen. Die angegebenen Verschiebungen sind relativ zu den Lösungsmittelsignalen in ppm angegeben ( $\text{CDCl}_3$ :  $^1\text{H}$   $\delta$  = 7,27;  $^{13}\text{C}$   $\delta$  = 77,0;  $\text{CD}_3\text{CN}$ :  $^1\text{H}$   $\delta$  = 1,94;  $^{13}\text{C}$   $\delta$  = 1,4;  $\text{DMSO}-d_6$ :  $^1\text{H}$   $\delta$  = 2,50;  $^{13}\text{C}$   $\delta$  = 39,5;  $\text{CD}_3\text{OD}$ :  $^1\text{H}$   $\delta$  = 3,31;  $^{13}\text{C}$   $\delta$  = 49,1;  $\text{D}_2\text{O}$ :  $^1\text{H}$   $\delta$  = 4,75).

##### 7.1.2. IR-Spektroskopie

MIR-Spektren im Bereich von  $4000 - 500 \text{ cm}^{-1}$  wurden auf dem Gerät Nicolet 380 FT-IR mit Smart Orbit ATR-Modul aufgenommen.

##### 7.1.3. UV/Vis-Spektroskopie

UV/Vis-Spektren im Bereich von  $1100 - 190 \text{ nm}$  wurden auf einem UV/Vis-Spektrometer Lambda 2 der Firma Perkin Elmer aufgenommen. Zum Einsatz kamen Quarzküvetten des Typs Suprasil® mit einer Küvettendicke von  $10 \text{ mm}$ . Die jeweiligen UV/Vis-Spektren wurden rein qualitativ aufgenommen, sodass von der zu untersuchenden Substanz ca.  $5 \text{ mg}$  in  $5 \text{ ml}$  Lösungsmittel gelöst wurde. Bei zu hohen Konzentrationen wurde entsprechend verdünnt bzw. bei schwer löslichen Substanzen wurden jeweils ihre gesättigten Lösungen vermessen.

##### 7.1.4. Elementaranalysen

Elementaranalysen der Elemente C, H, N und S wurden auf dem Flash EA 1112 NC Analyzer der Firma CE Instruments angefertigt.

##### 7.1.5. Wassergehaltsbestimmung

Wassergehalte ausgewählter Substanzen wurden mittels KARL-FISCHER-Titration bestimmt (756 KF Coulometer der Firma Metrohm). Kalibrierungen des Gerätes erfolgten mittels apura® Wasser Standard  $0,1 \%$  der Firma Merck, als Katholyt diente Hydranal®-Coulomat

CG der Firma Fluka und als Anolyt Hydranal®-Coulomat Oil der Firma Fluka. Die angegebenen Wassergehalte sind Mittelwerte aus zwei bzw. drei Einzelbestimmungen. Dazu wurden die zu untersuchenden Substanzen vor der Bestimmung 24 Stunden bei Raumtemperatur im Diffusionspumpenvakuum ( $<10^{-2}$  mbar) und für 24 Stunden bei 110 °C im Trockenschrank getrocknet.

#### 7.1.6. Röntgenstrukturanalysen

Röntgenstrukturanalysen an geeigneten Einkristallen erfolgten auf einem Apex X8 Diffraktometer der Firma Bruker-Nonius, welches mit einem CCD-Flächendetektor ausgestattet ist. Zur Messung wurde Mo-K $\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0,71073$  Å) verwendet. Die Röntgenröhre wurde bei einer Röhrenspannung von 50 kV und einer Stromstärke von 30 mA betrieben. Die geometrischen Parameter der vorläufigen Elementarzelle wurden aus den Positionen der intensivsten Reflexe von jeweils 12 Matrixaufnahmen aus drei Raumrichtungen bestimmt. Die Datensammlung erfolgte mit Hilfe der Steuersoftware Apex v2.0-2, in der auch die Programme Saint zur Integration, LORENTZ- und Polarisationskorrektur und SADABS zur semiempirischen Absorptionskorrektur implementiert sind. Zur Strukturlösung und -verfeinerung wurde das Programmpaket SHELX 97 verwendet [130]. Alle nicht Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert, die Wasserstoffatome wurden isotrop verfeinert.

#### 7.1.7. Untersuchungen zum Magnetismus

Untersuchungen zum Magnetismus an ausgewählten Substanzen wurden im Arbeitskreis von Prof. D. W. Bensch an der Universität Kiel durchgeführt. Zum Einsatz kam ein PPMS (Physical Property Measurement System) der Firma LOT Oriel im Temperaturbereich von 2 bis 205 K und eine FARADAY-Waage im Temperaturbereichen von 78 bis 333 K. Die Berechnung der molaren Suszeptibilitäten erfolgte durch Umrechnung der Grammsuszeptibilitäten inkl. diamagnetischer Korrektur. Diamagnetische Korrekturen wurden anhand von PASCALSchen Konstanten [275] bzw. anhand der Inkrement-Methode nach HABERDITZL [276] durchgeführt. Die Berechnung der effektiven magnetischen Momente mittels Anwendung der LANGEVIN-Gleichung [208]:

$$\frac{\mu_{eff}}{\mu_B} = \sqrt{\frac{3R(T - \Theta) \cdot \chi_{mol}}{N_A^2}} = 2,828 \cdot \sqrt{\chi_{mol}(T - \Theta)}$$

#### 7.1.8. Dichten

Dichtebestimmungen wurde mit Hilfe eines Biegeschwingers (Anton Paar DMA-602) im Temperaturbereich von 288 – 323 K in Intervallen von 5 K durchgeführt [200]. Die Messeinrichtung wurde bei jeder einzelnen Temperatur mit entionisiertem Wasser und Luft kalibriert. Der Biegeschwinger besaß keine interne Viskositätskorrektur, sodass die Dichten mit den bekannten Viskositäten korrigiert wurden. Die experimentelle Unsicherheit liegt in der Größenordnung von  $\pm 1 \cdot 10^{-5}$  g/cm<sup>3</sup>. Auf der Basis bestimmter Dichten konnte der mittlere thermische Ausdehnungskoeffizient im Temperaturbereich von 288 – 323 K über folgende Gleichung bestimmt werden:

$$\alpha = \frac{1}{V} \left( \frac{\partial V}{\partial T} \right)_p = - \frac{1}{\rho} \left( \frac{\partial \rho}{\partial T} \right)_p$$

#### 7.1.9. Viskositäten

Die kinematischen Viskositäten wurden mit einem UBBELOHDE-Viskosimeter (Schott, Kapillartyp III) im Temperaturbereich von 288 – 323 K in Intervallen von 5 K durchgeführt. Für jede Temperatur wurden 5 – 10 Messungen mit je 30 ml Substanz durchgeführt. Das Viskosimeter wurde mit entionisiertem Wasser kalibriert und mit Mineralölen überprüft. Zusätzlich wurde eine Zeitkorrektur benutzt, sodass die Präzision der Viskositätsmessungen bei  $\pm 0,2$  % liegen. Die Temperaturabhängigkeit der dynamischen Viskosität kann durch die VOGEL-FULCHER-TAMMANN-Gleichung (VTF) beschrieben werden [197-199]:

$$\eta = \eta_0 \cdot e^{\left( \frac{B}{T-T_0} \right)}$$

#### 7.1.10. Oberflächenspannungen

Oberflächenspannungen wurden mit einem DAS 10 Kruss Tensiometer (Analyse-Software: Tropfenform) unter Verwendung der Methode des hängenden Tropfens im Temperaturintervall von 288 – 318 K in 5 K-Schritten durchgeführt [201]. Für jede Temperatur wurden mehrere Messungen durchgeführt, sodass die Messungenauigkeit bei  $\pm 0,1$  mN/m liegt.

#### 7.1.11. Ionenleitfähigkeiten

Die Ionenleitfähigkeit wurde mit einem Mikroprozessor-Leitfähigkeitsmeter (WTW LF 537) mit einer WTW Tetracon 96 Elektrode im Temperaturbereich von 288 – 333 K in

5 K-Schritten durchgeführt. Die Genauigkeit liegt bei  $\pm 0,5 \%$ . Die Temperaturabhängigkeit der Ionenleitfähigkeit kann durch die VOGEL-FULCHER-TAMMANN-Gleichung (VTF) beschrieben werden [197-199]:

$$\kappa = \kappa_0 \cdot e^{\left(\frac{-B}{T-T_0}\right)}$$

#### 7.1.12. Verdampfungsenthalpien

Die Verdampfungsenthalpie wurde mit Hilfe eines TGA Pyris 6 Gerätes bestimmt. Der Massenverlust wurde isotherm bestimmt. Isotherme gravimetrische Kurven wurden im Temperaturbereich von 453 – 513 K bei einem Stickstofffluss von 0,14 l/min in Platintiegeln mit einem Durchmesser von 1 cm mit jeweils circa 70 mg Substanz bestimmt. Der Verdampfungsprozess unter diesen TGA-Bedingungen kann mit Hilfe der LANGMUIR-Gleichung beschrieben werden, wobei der Massenverlust proportional zum Dampfdruck ist [195, 196]:

$$\frac{dm}{dt} = \alpha P S \sqrt{\frac{M}{2\pi RT}}$$

In dieser Gleichung ist  $dm/dt$  die Massenverlustrate bei einer bestimmten Temperatur in kg/s,  $\alpha$  eine Konstante,  $P$  der Sättigungsdampfdruck in Pa,  $S$  die Verdampfungsoberfläche in  $m^2$ ,  $M$  die molare Masse der Substanz,  $R$  die universelle Gaskonstante in  $J/(K \cdot mol)$  und  $T$  die Messtemperatur in K. Die Verdampfungsenthalpie  $\Delta_{vap}H$  ergibt sich aus dem Anstieg der folgenden Gleichung:

$$\ln\left(\sqrt{T} \frac{dm}{dt}\right) = A - \frac{\Delta_{vap}H}{RT}$$

#### 7.1.13. Thermische Untersuchungen - DSC

DSC-Messungen (Differential Scanning Calorimetry) wurden auf einem Gerät der Fa. Mettler Toledo (DSC 823<sup>o</sup>) im Temperaturbereich von -110 bis 400 °C in Aluminium-Tiegeln unter Stickstoff-Atmosphäre mit einer Heizrate von 10 K/min durchgeführt. Die detektierten Schmelzpunkte sind Peaktemperaturen, die Glasübergangstemperaturen Mittelpunktstemperaturen.

## 7.2. Arbeitstechniken und Chemikalien

Aufgrund der hohen Hygroskopie der meisten Ausgangs-ILs wurden diese zumeist unter SCHLENK-Bedingungen in wiederholt evakuierten, ausgeheizten und mit Argon gespülten SCHLENK-Kolben bzw. –gefäßen synthetisiert und zur weiteren Verwendung in einer mit Argon gefüllten Handschuh-Box (Fa. Braun) unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss aufbewahrt. Wasserfreie Lösungsmittel wurden nach den in der Literatur bekannten Standardmethoden gewonnen und in entsprechenden SCHLENK-Kolben bzw. –gefäßen aufbewahrt [131]. Alle weiteren für Synthesen genutzten Chemikalien wurden vor dem Einsatz nach Literaturangaben gereinigt bzw. mindestens einmal umkristallisiert bzw. destilliert [002 a)]. Eine genaue Auflistung der käuflich erworbenen Edukte und Lösungsmittel und sonstigen Reagenzien kann Tabelle 7.2-1 entnommen werden.

**Tab. 7.2-1: Liste der eingesetzten Chemikalien.**

Verbindung	Anbieter	Reinheit / Bemerkung
1,2-Dichlorethan	Merck	reinst
1,3-Dichlorpropan	Merck	zur Synthese
1-Bromethan	Alfa Aesar	98+ %
1-Bromhexan	Merck	zur Synthese
1-Brompropan	Alfa Aesar	99 %
1-Chlorbutan	Alfa Aesar	99+ %
Aceton	Laborbestand	
Acetonitril	PCK Schwedt	spezialrein für UV-Spektroskopie
Acetonitril	Laborbestand	
Cobalt(II)-chlorid	Merck	zur Synthese, >99 %
	Strem	99+ %
	ABCR	99,9 %
Cobalt(II)-thiocyanat	Aldrich	99,9 %
	AlfaAesar	98+ %
Diethylether	Laborbestand	
Essigester	Laborbestand	
Iodmethan	Aldrich	>99 %
	KMF	
Kaliumcarbonat	optiChem	reinst, >99,5 %
Kaliumcyanat	Merck	zur Synthese, >97 %
Kaliumhexafluoridophosphat	Aldrich	98 %
	Acros	
Kaliumthiocyanat	Organics	99+ %
Methyliodid	Merck	stabilisiert mit Ag, zur Synthese
Molsiebe	Laborbestand	

<i>n</i> -Heptan	Laborbestand	
<i>n</i> -Hexan	Laborbestand	
<i>N</i> -Methylimidazol	Alfa Aesar	99%
Silbernitrat	Laborbestand	
Tetra- <i>n</i> - butylammoniumbromid	Merck	zur Synthese, >99 %
Tetrahydrofuran	Laborbestand	

---

### 7.3. Spezielle Synthesemethoden

Die gebräuchlichsten ILs (monokationisch und dikationisch) wurden in Form ihrer Halogenide (Chloride bzw. Bromide) mittels der in der Literatur bekannten Syntheserouten dargestellt. Die Umsetzung erfolgte vorzugsweise lösungsmittelfrei, um Verunreinigung durch Lösungsmittel zu verhindern. Weiterhin empfahl sich der Einsatz von Ultraschall oder Mikrowellenbestrahlung, um eine schonendere Synthese zu erreichen und somit Nebenprodukte zu minimieren [76-78]. Tabelle 7.3-1 zeigt eine Übersicht der eingesetzten ILs, ihrer bekannten Synthesevorschriften und der jeweiligen Schmelzpunkte (bestimmt mittels DSC, siehe Kapitel 7.1.13.). Analytische Ergebnisse (NMR, Elementaranalysen) sind bei allen aufgelisteten Substanzen in Übereinstimmung mit den entsprechenden Literaturangaben.

Tab. 7.3-1: Übersicht der als Edukte eingesetzten ILs.

Abkürzung	Aussehen	Schmp.: / °C	Literatur-Schmp.: / °C	synthetisiert nach
DMImI	farbloser Feststoff	89	90 [140]	[81]
EMImBr	farbloser Feststoff	77	79 [141]	[81]
PMImCl	farbloser Feststoff	64	60 [139]	[147]
iPMImBr	farbloser Feststoff	73	77 [142]	[148]
BMImCl	farbloser Feststoff	71	68 [143]	[81]
iBMImBr	leicht gelbliche Flüssigkeit	-55 (Glasübergang)	-49 (Glasübergang) [144]	[144]
PentMImBr	farblose Flüssigkeit	-46 (Glasübergang)	--- <sup>a</sup>	analog zu [81]
HexMImBr	farblose Flüssigkeit	-51 (Glasübergang)	-53 (Glasübergang) [144]	[006, 015]
HeptMImBr	farblose Flüssigkeit	-60 (Glasübergang)	--- <sup>a</sup>	analog zu [81]
OctMImBr	farblose Flüssigkeit	-60 (Glasübergang)	-62 (Glasübergang) [144]	analog zu [81]
NonMImBr	leicht gelbliche Flüssigkeit	-61 (Glasübergang)	--- <sup>a</sup>	analog zu [81]
AllylMImBr	farblose Flüssigkeit	-55 <sup>b</sup> (Glasübergang)	60 [145] -51 [145] (Glasübergang)	[145]
PropargylMImBr	farbloser Feststoff	116	117 [145]	[145]
DMDImCl <sub>2</sub>	farbloser Feststoff	262	>276 (Zers.) [23]	[149]
EMDImCl <sub>2</sub>	farbloser Feststoff	184	74 <sup>c</sup> [150]	[150]
DEMDImCl <sub>2</sub>	farbloser Feststoff	231	--- <sup>a</sup>	analog zu [149]
PMDImCl <sub>2</sub>	farbloser Feststoff	173	--- <sup>a</sup>	analog zu [150]
DBMDImCl <sub>2</sub>	farbloser Feststoff	--- <sup>d</sup>	--- <sup>a</sup>	analog zu [149]
HexMDImCl <sub>2</sub>	farbloser Feststoff	--- <sup>d</sup>	85-87 [151]	[81]

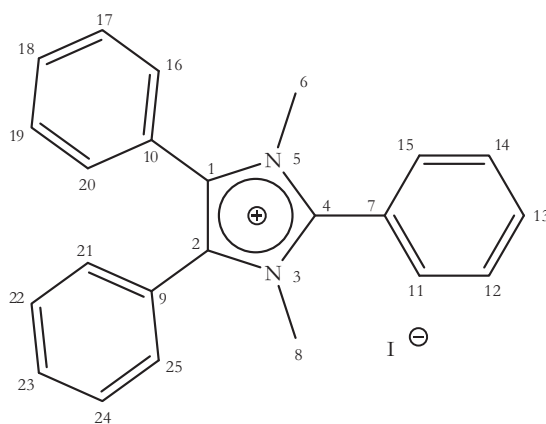
<sup>a</sup>: kein Referenzwert in der Literatur; <sup>b</sup>: es konnte lediglich ein Glasübergang, jedoch kein Schmelzpunkt detektiert werden; <sup>c</sup>: evtl. falsche Angabe in Literatur; <sup>d</sup>: wurde nicht bestimmt



### 7.3.1. Synthese von 1,3-Dimethyl-2,4,5-triphenylimidazoliumbromid – DMLBr

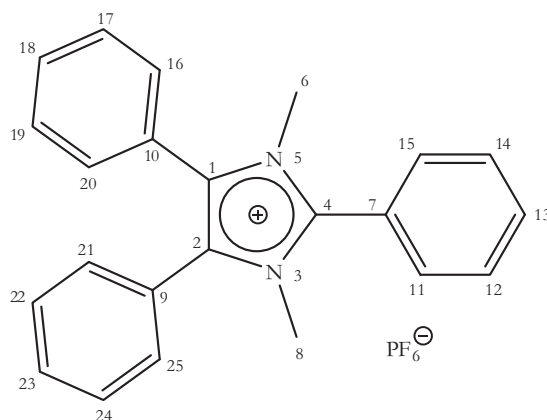
Ausgehend von 2,4,5-Triphenylimidazol (Lophin) [136] erfolgte die Darstellung von 1,3-Dimethyl-2,4,5-triphenylimidazoliumbromid (1,3-Dimethyl-lophiniumbromid – DMLBr) in einer 3-Stufen-Salzmetathese über das entsprechende Iodid (DMLI), Hexafluoridophosphat (DMLPF<sub>6</sub>) zum gewünschten Zielprodukt in einer Gesamtausbeute von circa 65 %.

#### 7.3.1.1. 1,3-Dimethyl-2,4,5-triphenylimidazoliumiodid – DMLI



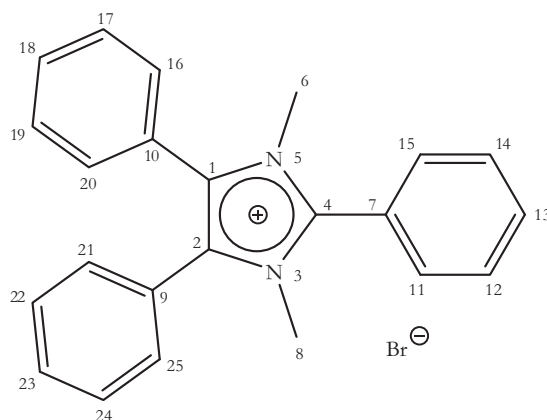
2,0g (6,6 mmol) Lophin und 2,8 g (20 mmol) Kaliumcarbonat werden in 250 ml Acetonitril unter starkem Rühren mit 70 ml Methyljodid versetzt. Die Suspension wird über Nacht unter Rückfluss erhitzt und nach dem Abkühlen vom Niederschlag filtriert. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer bis zur Trockene eingeeengt und der erhaltene weiße Feststoff aus n-Hexan umkristallisiert. Ausbeute: 2,9 g (95 %). Schmp.: 272 °C (Lit. 266 °C [137]). Elementaranalyse für C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>I: C 60,85 (61,07); H 4,61 (4,68); N 6,00 (6,19). <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 3,52 (s, 6H, 6/8), 7,43-7,94 (m, 15H, -Ph); <sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 34,6 (6/8), 122,1, 125,7 (1/2), 129,3, 129,8, 130,4, 130,9, 132,8 (11-25), 131,6 (7/9/10), 144,4 (4). IR (ν<sub>max</sub>/ cm<sup>-1</sup>): 3054, 3022, 2993, 2947, 1645, 1604, 1574, 1513, 1485, 1444, 1415, 1393, 1365, 1280, 1179, 1075, 1058, 1023, 941, 860, 768, 754, 699, 669, 654.

### 7.3.1.2. 1,3-Dimethyl-2,4,5-triphenylimidazoliumhexafluoridophosphat – DMLPF<sub>6</sub>



2,0 g (4,4 mmol) DMLI werden in 50 ml Acetonitril gelöst. Zu dieser Lösung wird eine Lösung aus 3,4 g (18,6 mmol) KPF<sub>6</sub> in 50 ml Wasser gegeben und für 1 Stunde stark gerührt. Anschließend werden 100 ml Dichlormethan hinzugefügt und das Zweiphasengemisch für 1 Stunde weiter kräftig gerührt. Die Phasen werden im Scheidetrichter getrennt und die wässrige Phase mehrmals mit Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Magnesiumsulfat getrocknet und anschließend am Rotationsverdampfer vom Dichlormethan befreit. Der verbliebene Rückstand wird in möglichst wenig Dichlormethan gelöst und die Lösung mit 50 ml Diethylether versetzt. Es wird im Eisbad auf 0 °C gekühlt und vom ausgefallenen, weißen Niederschlag filtriert, dieser mit Diethylether nachgewaschen und anschließend im Trockenschrank bei 60 °C getrocknet. Ausbeute: 1,9 g (91 %). Schmp.: 254 °C. Elementaranalyse für C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>F<sub>6</sub>N<sub>2</sub>P: C 58,26 (58,73); H 4,39 (4,50); N 5,83 (5,96). <sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 3,54 (s, 6H, -CH<sub>3</sub>), 7,43-7,90 (m, 15H, -Ph); <sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = 34,5 (6/8), 122,9, 125,5 (1/2), 129,1, 129,8, 130,4, 130,6, 132,6 (11-25), 131,3 (7/9/10), 144,2 (4); <sup>19</sup>F NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): δ = -71,8, -68,7; J<sup>F-P</sup> = 710,9 Hz. IR (ν<sub>max</sub>/ cm<sup>-1</sup>): 3054, 3022, 2993, 2947, 1645, 1604, 1574, 1513, 1485, 1444, 1415, 1393, 1365, 1280, 1179, 1075, 1058, 1023, 941, 860, 768, 754, 699, 669, 654.

### 7.3.1.3. 1,3-Dimethyl-2,4,5-triphenylimidazoliumbromid – DMLBr

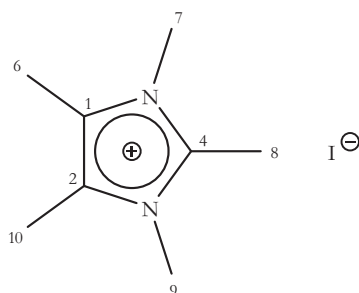


1,5 g (3,2 mmol) DMLPF<sub>6</sub> und 4,3 g (13,5 mmol) Tetra-n-butylammoniumbromid werden in 50 ml trockenem Aceton für 4 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die anfangs klare Lösung wird rasch trüb und es entsteht ein farbloser Niederschlag. Es wird über Nacht im Kühlschrank belassen, der Niederschlag filtriert, mit wenig Aceton gewaschen und im Trockenschrank bei 60 °C getrocknet. Ausbeute: 1,0 g (75 %). Schmp.: 243 °C. Elementaranalyse für C<sub>23</sub>H<sub>21</sub>N<sub>2</sub>Br: C 67,76 (68,15); H 5,22 (5,22); N 6,81 (6,91). <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 3,61 (s, 6H, 6/8), 7,34-8,19 (m, 15H, -Ph); <sup>13</sup>C NMR (CDCl<sub>3</sub>): δ = 34,8 (6/8), 121,9, 125,4 (1/2), 128,9, 129,7, 130,6, 131,1, 132,4 (11-25), 131,4 (7/9/10), 144,6 (4). IR (ν<sub>max</sub>/ cm<sup>-1</sup>): 3054, 3022, 2993, 2947, 1645, 1604, 1574, 1513, 1485, 1444, 1415, 1393, 1365, 1280, 1179, 1075, 1058, 1023, 941, 860, 768, 754, 699, 669, 654.

### 7.3.2. Synthese von 1,2,3,4,5-Pentamethylimidazoliumbromid – PeMImBr:

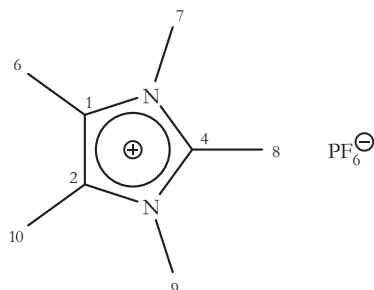
Ausgehend von 2,4,5-Trimethylimidazol (TMIm) [138] erfolgte die Darstellung von 1,2,3,4,5-Pentamethylimidazoliumbromid (PeMImBr) in einer 3-Stufen-Salzmetathese über das entsprechende Iodid (PeMImI) und das Hexafluoridophosphat (PeMImPF<sub>6</sub>) zum gewünschten Zielprodukt in einer Gesamtausbeute von circa 72 %.

### 7.3.2.1. 1,2,3,4,5-Pentamethylimidazoliumiodid – PeMImI



1,0g (9 mmol) TMIm und 3,7g (27,2 mmol) Kaliumcarbonat werden mit 50 ml Methyljodid in 150 ml Acetonitril über Nacht unter Rückfluss erhitzt. Es wird vom Niederschlag filtriert und das Filtrat vollständig vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand und der Niederschlag vom Filtrieren werden vereinigt und mit 100 ml Dichlormethan unter starkem Rühren bis zum Sieden erhitzt. Es wird dann vom zurückbleibenden Feststoff filtriert, mit Dichlormethan gewaschen und das Filtrat auf circa 20 ml eingeeengt. Es wird mit 50 ml Diethylether versetzt, auf 0 °C im Eisbad abgekühlt und der ausgefallene Niederschlag filtriert. Nach Trocknung bei 120 °C im Trockenschrank erhält man einen weißen Feststoff. Ausbeute: 2,4 g (98 %). Schmp.: 210 °C (Lit. 213 °C [139]). Elementaranalyse für  $C_8H_{15}N_2I$ : C 36,27 (36,11); H 5,53 (5,68); N 10,25 (10,53).  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 2,23 (s, 6H, 6/10), 2,82 (s, 3H, 8), 3,73 (s, 6H, 7/9);  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 9,1 (6/10), 12,7 (8), 33,2 (7/9), 125,7 (1/2), 142,8 (4). IR ( $\nu_{max}/cm^{-1}$ ): 3018, 2974, 2941, 2918, 2865, 1650, 1538, 1446, 1424, 1404, 1371, 1357, 1235, 1139, 1119, 1077, 1037, 1008, 987, 833, 646, 579, 560.

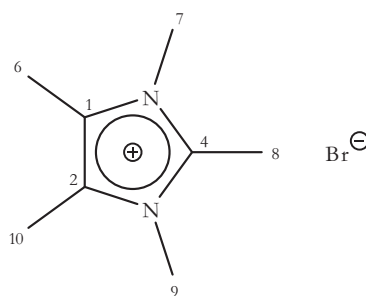
### 7.3.2.2. 1,2,3,4,5-Pentamethylimidazoliumhexafluoridophosphat – PeMImPF<sub>6</sub>



2,0 g (7,5 mmol) PeMImI werden in 25 ml Wasser gelöst. Zu dieser Lösung werden 5,8 g (31,7 mmol) KPF<sub>6</sub> in 50 ml Wasser gegeben und es wird für 2 Stunden bei

Raumtemperatur stark gerührt. Anschließend wird die wässrige Lösung mehrmals mit Dichlormethan extrahiert, anschließend die vereinigten organischen Phasen über Magnesiumsulfat getrocknet und auf 20-25 ml im Vakuum eingeeengt. Die Lösung wird mit 50-100 ml Diethylether versetzt und im Eisbad auf 0 °C abgekühlt. Der ausgefallene, weiße Niederschlag wird filtriert, mit Diethylether gewaschen und im Trockenschrank bei 60 °C getrocknet. Ausbeute: 2,1 g (98 %). Schmp.: 165 °C (Lit. 166 °C [139]). Elementaranalyse für  $C_8H_{15}F_6N_2P$ : C 34,08 (33,81); H 5,39 (5,32); N 9,20 (9,86).  $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 2,17 (s, 6H, 6/10), 2,54 (s, 3H, 8), 3,58 (s, 6H, 7/9);  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 8,0 (6/10), 9,5 (8), 31,4 (7/9), 125,1 (1/2), 141,8 (4);  $^{19}F$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = -73,8, -70,8;  $J^{F-P}$  = 711,8 Hz. IR ( $\nu_{max}/cm^{-1}$ ): 3018, 2974, 2941, 2918, 2865, 1650, 1538, 1446, 1424, 1404, 1371, 1357, 1235, 1139, 1119, 1077, 1037, 1008, 987, 833, 646, 579, 560.

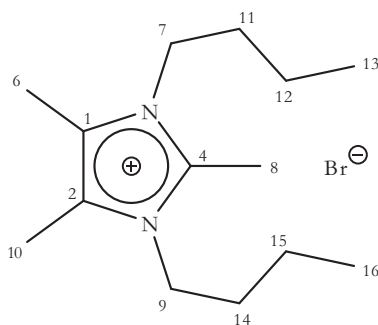
### 7.3.2.3. 1,2,3,4,5-Pentamethylimidazoliumbromid – PeMImBr



4,8 g (15 mmol) Tetra-n-butylammoniumbromid werden in 50 ml trockenem Aceton gelöst. Es werden zu dieser Lösung 1,0 g (3,5 mmol) PeMImPF<sub>6</sub> hinzugefügt und das Reaktionsgemisch für 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Stehen über Nacht im Kühltank werden die abgeschiedenen, farblosen Kristalle filtriert und mit Diethylether gewaschen. Es wird abschließend im Trockenschrank bei 60 °C über Nacht getrocknet. Ausbeute: 0,6 g (75 %). Schmp.: 230 °C. Elementaranalyse für  $C_8H_{15}N_2Br$ : C 42,80 (43,85); H 7,24 (6,90); N 12,10 (12,78).  $^1H$  NMR (DMSO- $d_6$ ):  $\delta$  = 2,20 (s, 6H, 6/10), 2,57 (s, 3H, 8), 3,61 (s, 6H, 7/9);  $^{13}C$  NMR ( $CDCl_3$ ):  $\delta$  = 8,0 (6/10), 9,8 (8), 31,7 (7/9), 125,0 (1/2), 142,6 (4). IR ( $\nu_{max}/cm^{-1}$ ): 3018, 2974, 2941, 2918, 2865, 1650, 1538, 1446, 1424, 1404, 1371, 1357, 1235, 1139, 1119, 1077, 1037, 1008, 987, 833, 646, 579, 560.

### 7.3.3. Synthese von 1,3-Dibutyl-2,4,5-trimethylimidazoliumbromid – DBTMImBr

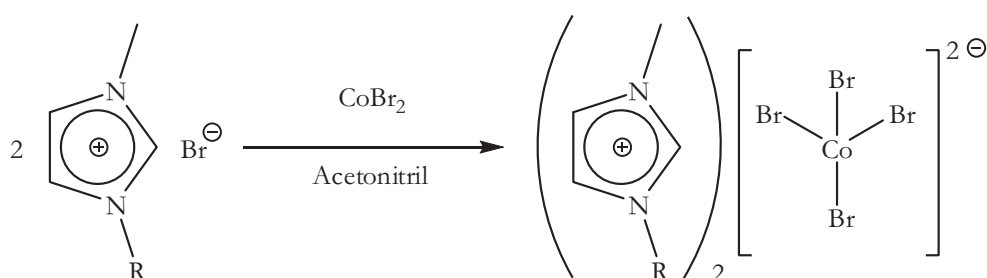
1,3-Dibutyl-2,4,4-trimethylimidazoliumbromid ist auf dem gleichen Syntheseweg wie PeMImBr zugänglich, wenn n-Butyliodid anstelle von Methyljodid als Alkylierungsreagenz zur Reaktion gebracht wird. Ein effizienterer Weg ist aber die direkte Alkylierung mit n-Butylbromid ausgehend von TMIm.



1,0 g (9,1 mmol) TMIm werden mit 3,8 g (27,2 mmol) Kaliumcarbonat in 150 ml Acetonitril und 50 ml n-Butylbromid für 24 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die Suspension wird anschließend vollständig vom Lösungsmittel und überschüssigem n-Butylbromid befreit und das zurückbleibende Feststoffgemisch erschöpfend mit circa 200 ml Chloroform extrahiert. Die vereinigten Extraktionslösungen werden auf ein Minimum ihres Volumens eingengt und anschließend bei 0 °C mit 150 ml Diethylether versetzt. Der ausgefallene weiße Niederschlag wird rasch filtriert, mit Diethylether gewaschen und anschließend im Diffusionspumpenvakuum für 24 Stunden getrocknet. Zur weiteren Verwendung wird das Pulver aufgrund seiner Hygroskopie in eine mit Argon befüllte Handschuhbox gebracht. Ausbeute: 2,7 g (99 %). Schmp.: 109 °C. Elementaranalyse für  $C_{14}H_{27}N_2Br \cdot 0,5H_2O$ : C 53,42 (53,84); H 8,77 (9,04); N 8,73 (8,97).  $^1H$  NMR ( $D_2O$ ):  $\delta$  = 0,89 (t, 6H, 13/16), 1,31 (m, 4H, 12/15), 1,65 (m, 4H, 11/14), 2,19 (s, 6H, 6/10), 2,55 (s, 3H, 8), 3,99 (t, 4H, 7/9);  $^{13}C$  NMR ( $D_2O$ ):  $\delta$  = 7,6 (6/10), 9,3 (8), 12,8 (13/16), 19,1 (12/15), 30,8 (11/14), 44,7 (7/9), 125,2 (1/2), 141,3 (4). IR ( $\nu_{max}/cm^{-1}$ ): 3418, 3362, 2950, 2928, 2906, 2867, 2857, 1639, 1609, 1525, 1486, 1427, 1417, 1400, 1373, 1348, 1322, 1268, 1241, 1197, 1149, 1114, 1072, 1056, 1036, 1012, 1000, 954, 838, 804, 783, 756, 738, 699, 645, 599.

#### 7.3.4. Synthese von $(\text{AlkMIm})_2[\text{CoBr}_4]$

Durch die Umsetzung von 1-Alkyl-3-methylimidazoliumbromiden (Alkyl = Ethyl, Propyl, Butyl) mit wasserfreiem Cobalt(II)-bromid im Molverhältnis von 2:1 in trockenem Acetonitril, sind die entsprechenden Bis(1-alkyl-3-methyl-imidazolium)-tetrabromidocobaltate(II) in über 90 %-iger Ausbeute zugänglich gemacht worden [81]. Diese Reihe kann durch entsprechende längere (Pentyl, ..., Nonyl), verzweigte (iso-Propyl, iso-Butyl) und ungesättigte (Allyl, Propargyl) Alkylreste im Imidazoliumkation erweitert werden (vgl. Abbildung 7.3.4-1).



R = Pentyl, ..., Nonyl, iso-Propyl, iso-Butyl, Allyl, Propargyl

Abb. 7.3.4-1: Syntheschema zur Darstellung von  $(\text{AlkMIm})_2[\text{CoBr}_4]$

10 mmol 1-Alkyl-3-methylimidazoliumbromid und 5 mmol wasserfreies  $\text{CoBr}_2$  werden in 50 – 100 ml trockenem Acetonitril so lange unter Rückfluss erhitzt bis eine klare blaue Lösung entsteht. Danach wird das Lösungsmittel komplett entfernt und so viel trockenes 2-Propanol hinzugefügt bis ein blauer Feststoff erhalten wird. Dieser wird filtriert, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum mehrere Stunden lang getrocknet. Aufgrund der relativ niedrigen Schmelzpunkte kann es zu Problemen beim Kristallisieren kommen. Sollte kein Feststoff erhalten werden können, wird wie folgt verfahren: Der sirupöse Rückstand wird in einem Rundkolben in flüssigen Stickstoff getaucht bis er völlig erstarrt ist. Dann wird auf die erstarrte Masse ein Gemisch aus Diethylether / 2-Propanol (1:1) gegeben und der Kolbeninhalt in einem Eis-Salz-Bad unter Rühren langsam erwärmt. Dabei fallen pulverige Niederschläge an, die wie oben bereits erwähnt, weiter behandelt werden können. Sollte auch unter diesen Bedingungen kein Feststoff erhalten werden können, werden die zurückbleibenden zähen, honigartigen, dunkelblauen Flüssigkeiten mehrmals kräftig mit 2-Propanol und abschließend mit Diethylether gewaschen und abschließend im Diffusionspumpenvakuum getrocknet.

#### 7.3.4.1. (PentMIm)<sub>2</sub>[CoBr<sub>4</sub>]

Bis(1-methyl-3-pentylimidazolium)-tetrabromidocobaltat(II), dunkelblaue, zähe Flüssigkeit, Ausbeute: 93 %. Glasübergang: -50 °C. Elementaranalyse für C<sub>18</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>CoBr<sub>4</sub>: C 29,62 (31,56); H 4,63 (5,00); N 8,19 (8,18). IR ( $\nu_{\text{max}}$ / cm<sup>-1</sup>): 3138, 3101, 2954, 2930, 2859, 1568, 1457, 1378, 1336, 1281, 1233, 1162, 1084, 1020, 835, 746, 649, 619. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Aceton, RT): 619, 642, 668, 700, 723.

#### 7.3.4.2. (HexMIm)<sub>2</sub>[CoBr<sub>4</sub>]

Bis(1-hexyl-3-methylimidazolium)-tetrabromidocobaltat(II), dunkelblaue, zähe Flüssigkeit, Ausbeute: 92 %. Glasübergang: -44 °C. Elementaranalyse für C<sub>20</sub>H<sub>38</sub>N<sub>4</sub>CoBr<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O: C 32,90 (32,86); H 5,53 (5,51); N 7,56 (7,66). IR ( $\nu_{\text{max}}$ / cm<sup>-1</sup>): 3137, 3099, 3074, 2952, 2927, 2856, 1562, 1462, 1427, 1377, 1336, 1284, 1160, 1103, 1089, 1020, 836, 746, 649, 619. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Aceton, RT): 619, 642, 668, 700, 723.

#### 7.3.7.3. (HeptMIm)<sub>2</sub>[CoBr<sub>4</sub>]

Bis(1-heptyl-3-methylimidazolium)-tetrabromidocobaltat(II), dunkelblaue, zähe Flüssigkeit, Ausbeute: 92 %. Glasübergang: -43 °C. Elementaranalyse für C<sub>22</sub>H<sub>42</sub>N<sub>4</sub>CoBr<sub>4</sub>: C 35,13 (35,65); H 5,61 (5,71); N 8,05 (7,56). IR ( $\nu_{\text{max}}$ / cm<sup>-1</sup>): 3138, 3101, 3076, 2954, 2930, 2859, 1568, 1457, 1378, 1336, 1281, 1233, 1162, 1106, 1024, 955, 838, 752, 655, 621. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Aceton, RT): 619, 642, 668, 700, 723.

#### 7.3.7.4. (OctMIm)<sub>2</sub>[CoBr<sub>4</sub>]

Bis(1-methyl-3-octylimidazolium)-tetrabromidocobaltat(II), dunkelblaue, zähe Flüssigkeit, Ausbeute: 90 %. Glasübergang: -45 °C. Elementaranalyse für C<sub>24</sub>H<sub>46</sub>N<sub>4</sub>CoBr<sub>4</sub>: C 37,85 (37,49); H 6,29 (6,02); N 6,94 (7,29). IR ( $\nu_{\text{max}}$ / cm<sup>-1</sup>): 3138, 3101, 3074, 2954, 2927, 2856, 1570, 1538, 1457, 1378, 1336, 1281, 1233, 1162, 1106, 1024, 955, 838, 752, 655, 621. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Aceton, RT): 619, 642, 668, 700, 723.

#### 7.3.4.5. (NonMIm)<sub>2</sub>[CoBr<sub>4</sub>]

Bis(1-methyl-3-nonylimidazolium)-tetrabromidocobaltat(II), dunkelblaue, zähe Flüssigkeit, Ausbeute: 85 %. Glasübergang: -44 °C. Elementaranalyse für C<sub>26</sub>H<sub>50</sub>N<sub>4</sub>CoBr<sub>4</sub>: C 39,01 (39,17); H 6,30 (6,32); N 6,88 (7,03). IR ( $\nu_{\text{max}}$ / cm<sup>-1</sup>): 3138, 3101, 3074, 2954, 2927, 2856,



1570, 1538, 1457, 1378, 1336, 1281, 1233, 1162, 1106, 1024, 955, 838, 752, 655, 621.  
UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Aceton, RT): 619, 642, 668, 700, 723.

#### 7.3.4.6. (iPMIm)<sub>2</sub>[CoBr<sub>4</sub>]

Bis(1-methyl-3-iso-propylimidazolium)-tetrabromidocobaltat(II), blauer Feststoff,  
Ausbeute: 81 %. Schmp.: 102 °C. Elementaranalyse für C<sub>14</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>CoBr<sub>4</sub>: C 26,44 (26,74);  
H 3,91 (4,17); N 9,01 (8,91). IR ( $\nu_{\text{max}}$  / cm<sup>-1</sup>): 3260, 3140, 3097, 3084, 2982, 2939, 2876,  
2821, 1764, 1704, 1657, 1633, 1567, 1537, 1467, 1446, 1427, 1391, 1379, 1331, 1305, 1259,  
1232, 1182, 1154, 1135, 1101, 1089, 1022, 1004, 943, 890, 851, 777, 744, 698, 653, 620, 594.  
UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Aceton, RT): 619, 642, 668, 700, 723.

#### 7.3.4.7. (iBMIm)<sub>2</sub>[CoBr<sub>4</sub>]

Bis(1-iso-butyl-3-methylimidazolium)-tetrabromidocobaltat(II), blauer Feststoff,  
Ausbeute: 88 %. Schmp.: 65 °C. Elementaranalyse für C<sub>16</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>CoBr<sub>4</sub>: C 28,55 (29,25);  
H 4,21 (4,60); N 8,21 (8,53). IR ( $\nu_{\text{max}}$  / cm<sup>-1</sup>): 3259, 3143, 3090, 3084, 2939, 2821, 1764,  
1704, 1657, 1633, 1567, 1536, 1467, 1456, 1427, 1381, 1379, 1331, 1305, 1259, 1234, 1182,  
1154, 1135, 1101, 1089, 1022, 1004, 943, 890, 851, 778, 744, 698, 657, 620, 594. UV/Vis  
( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Aceton, RT): 619, 642, 668, 700, 723.

#### 7.3.4.8. (AllylMIm)<sub>2</sub>[CoBr<sub>4</sub>]

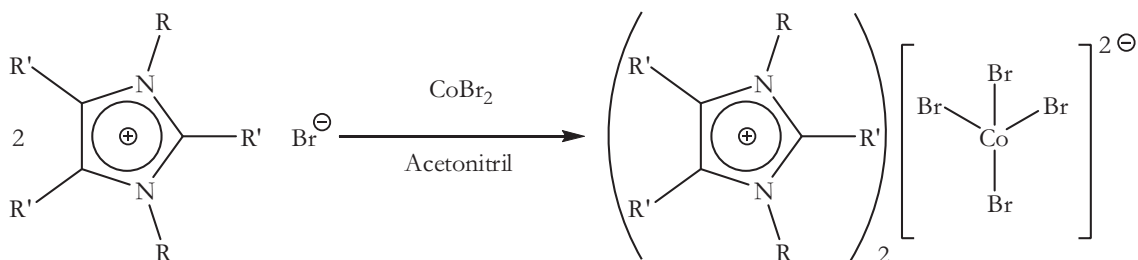
Bis(1-allyl-3-methylimidazolium)-tetrabromidocobaltat(II), blauer Feststoff,  
Ausbeute: 92 %. Schmp.: 38 °C. Elementaranalyse für C<sub>14</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>CoBr<sub>4</sub>: C 27,12 (26,91);  
H 3,43 (3,55); N 8,99 (8,97). IR ( $\nu_{\text{max}}$  / cm<sup>-1</sup>): 3137, 3097, 3073, 2976, 2954, 2848, 1644,  
1560, 1448, 1421, 1382, 1337, 1289, 1159, 1089, 1020, 992, 942, 834, 747, 673, 618, 564.  
UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Aceton, RT): 619, 642, 668, 700, 723.

#### 7.3.4.9. (PropargylMIm)<sub>2</sub>[CoBr<sub>4</sub>]

Bis(1-methyl-3-propargylimidazolium)-tetrabromidocobaltat(II), blauer Feststoff,  
Ausbeute: 87 %. Schmp. 131 °C. Elementaranalyse für C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>CoBr<sub>4</sub>: C 27,76 (27,08);  
H 2,92 (2,92); N 9,60 (9,02). IR ( $\nu_{\text{max}}$  / cm<sup>-1</sup>): 3239, 3148, 3096, 2940, 2922, 2131, 1606,  
1571, 1552, 1438, 1417, 1385, 1353, 1308, 1262, 1192, 1162, 1099, 1025, 967, 960, 859, 820,  
748, 732, 689, 609. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Aceton, RT): 619, 642, 668, 700, 723.

### 7.3.5. Synthese von (DML)<sub>2</sub>[CoBr<sub>4</sub>], (PeMIm)<sub>2</sub>[CoBr<sub>4</sub>] und (DBTMIm)<sub>2</sub>[CoBr<sub>4</sub>]

(DML)<sub>2</sub>[CoBr<sub>4</sub>], (PeMIm)<sub>2</sub>[CoBr<sub>4</sub>] und (DBTMIm)<sub>2</sub>[CoBr<sub>4</sub>] lassen sich in analoger Weise zu der unter Punkt 7.3.4. beschriebenen Syntheseroute darstellen. Der Syntheseweg ist in Abbildung 7.3.5-1 verdeutlicht.



DML: R = Methyl; R' = Phenyl    PeMIm: R = R' = Methyl    DBTMIm: R = Butyl; R' = Methyl

**Abb. 7.3.5-1:**    Syntheschema zur Darstellung von **DML<sub>2</sub>[CoBr<sub>4</sub>]**, **PeMIm<sub>2</sub>[CoBr<sub>4</sub>]**, **DBTMIm<sub>2</sub>[CoBr<sub>4</sub>]**

#### 7.3.5.1. (DML)<sub>2</sub>[CoBr<sub>4</sub>]

Bis(1,3-dimethyl-2,4,5-triphenylimidazolium)-tetrabromidocobaltat(II) bzw. 1,3-Dimethyllophinium-tetrabromidocobaltat(II), blauer Feststoff, Ausbeute: 96 %. Schmp 249 °C. Elementaranalyse für  $\text{C}_{46}\text{H}_{42}\text{N}_4\text{CoBr}_4$ : C 53,49 (53,67); H 4,02 (4,11); N 5,50 (5,44). IR ( $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ): 3054, 1512, 1485, 1441, 1412, 1367, 1350, 1278, 1258, 1179, 1158, 1074, 1059, 1022, 944, 930, 858, 756, 699. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  in Aceton, RT): 619, 642, 668, 700, 723.

#### 7.3.5.2. (PeMIm)<sub>2</sub>[CoBr<sub>4</sub>]

Bis(1,2,3,4,5-pentamethylimidazolium)-tetrabromidocobaltat(II), blauer Feststoff, Ausbeute: 86 %. Schmp 218 °C. Elementaranalyse für  $\text{C}_{16}\text{H}_{30}\text{N}_4\text{CoBr}_4$ : C 29,25 (29,25); H 4,71 (4,60); N 8,16 (8,53). IR ( $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ): 2980, 2952, 2922, 2870, 1651, 1546, 1441, 1393, 1370, 1237, 1142, 1077, 1039, 985, 880, 832, 743, 647, 580, 563. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$  in Aceton, RT): 619, 642, 668, 700, 723.

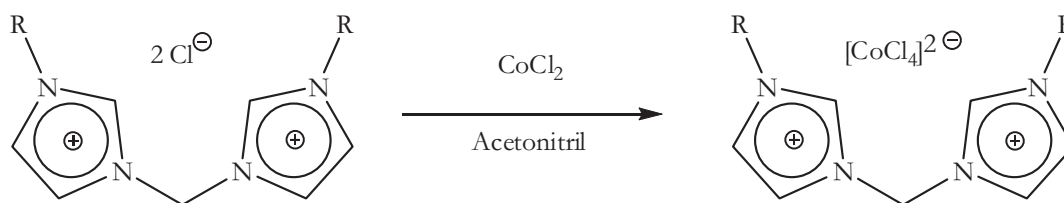
#### 7.3.5.3. (DBTMIm)<sub>2</sub>[CoBr<sub>4</sub>]

Bis(1,3-dibutyl-2,4,5-trimethylimidazolium)-tetrabromidocobaltat(II), blauer Feststoff, Ausbeute: 74 %. Schmp 114 °C. Elementaranalyse für  $\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{CoBr}_4$ : C 41,17 (40,76); H 6,83 (6,60); N 7,38 (6,79). IR ( $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ): 2956, 2930, 2871, 2860, 1644, 1532, 1468,

1450, 1394, 1373, 1352, 1270, 1242, 1199, 1154, 1117, 1071, 1039, 840, 732, 679, 597, 564.  
 UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Aceton, RT): 619, 642, 668, 700, 723.

### 7.3.6. Synthese von DiAlkMDIm[CoCl<sub>4</sub>]

Ausgehend von 3,3'-Methylenbis(1-alkyl-imidazolium)-dichloriden lassen sich in analoger Weise zur bekannten Synthesevorschrift für 3,3'-(Alkandiyl)bis(1-methylimidazolium)-tetrachloridocobaltate(II) auch die äquivalenten 3,3'-Methylenbis(1-alkyl-imidazolium)-tetrachloridocobaltate(II) durch äquimolare Umsetzungen mit wasserfreiem Cobalt(II)-chlorid generieren [81] (vgl. Abbildung 7.3.6-1).



R = Methyl, Ethyl, Propyl, Butyl

**Abb. 7.3.6-1: Syntheschema zur Darstellung von DiAlkMDIm[CoCl<sub>4</sub>]**

2,5 mmol 3,3'-Methylenbis(1-alkyl-imidazolium)-dichlorid und 2,5 mmol CoCl<sub>2</sub> werden in 100 ml trockenem Acetonitril für 24 h unter Rückfluss erhitzt bis eine klare Lösung mit voluminösem blauen Niederschlag entsteht. Der Niederschlag wird abgesaugt, mit Diethylether gewaschen und im Vakuum mehrere Stunden lang getrocknet.

#### 7.3.6.1. DMDIm[CoCl<sub>4</sub>]

3,3'-Methylenbis(1-methyl-imidazolium)-tetrachloridocobaltat(II), blauer Feststoff,  
 Ausbeute: 88 %. Schmp.: 318 °C. Elementaranalyse für C<sub>9</sub>H<sub>14</sub>N<sub>4</sub>CoCl<sub>4</sub>: C 28,82 (28,52);  
 H 3,51 (3,72); N 14,66 (14,78). IR ( $\nu_{\text{max}}$  / cm<sup>-1</sup>): 3150, 3104, 3014, 2973, 2949, 1581, 1548,  
 1446, 1431, 1384, 1333, 1297, 1282, 1165, 1108, 1041, 1017, 987, 855, 838, 770, 754, 740,  
 670, 619, 603. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Nitromethan, RT): 697, 668, 641 (Schulter), 631, 616  
 (Schulter).

#### 7.3.6.2. DEMDIm[CoCl<sub>4</sub>]

3,3'-Methylenbis(1-ethyl-imidazolium)-tetrachloridocobaltat(II), blauer Feststoff, Ausbeute: 87 %. Schmp.: 278 °C. Elementaranalyse für C<sub>11</sub>H<sub>18</sub>N<sub>4</sub>CoCl<sub>4</sub>: C 32,66 (32,46); H 4,25 (4,46); N 13,69 (13,76). IR ( $\nu_{\text{max}}$ / cm<sup>-1</sup>): 3160, 3144, 3107, 3018, 2990, 1610, 1574, 1555, 1462, 1446, 1381, 1354, 1330, 1228, 1157, 1099, 995, 956, 870, 817, 798, 775, 746, 654, 612, 599. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Nitromethan, RT): 697, 668, 641 (Schulter), 631, 616 (Schulter).

#### 7.3.6.3. DPMDIm[CoCl<sub>4</sub>]

3,3'-Methylenbis(1-propyl-imidazolium)-tetrachloridocobaltat(II), blauer Feststoff, Ausbeute: 71 %. Schmp.: 200 °C. Elementaranalyse für C<sub>13</sub>H<sub>22</sub>N<sub>4</sub>CoCl<sub>4</sub>: C 35,83 (35,89); H 4,92 (5,10); N 12,66 (12,88). IR ( $\nu_{\text{max}}$ / cm<sup>-1</sup>): 3112, 3097, 3013, 2966, 2933, 2874, 2357, 1614, 1572, 1542, 1465, 1454, 1409, 1385, 1362, 1325, 1300, 1227, 1157, 1106, 1039, 1016, 982, 904, 856, 836, 800, 770, 748, 720, 654, 624, 617, 609. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Nitromethan, RT): 697, 668, 641 (Schulter), 631, 616 (Schulter).

#### 7.3.6.2. DBMDIm[CoCl<sub>4</sub>]

3,3'-Methylenbis(1-butyl-imidazolium)-tetrachloridocobaltate(II), blauer Feststoff, Ausbeute: 84 %. Schmp.: 215 °C. Elementaranalyse für C<sub>15</sub>H<sub>26</sub>N<sub>4</sub>CoCl<sub>4</sub>: C 39,13 (38,90); H 5,46 (5,66); N 12,11 (12,10). IR ( $\nu_{\text{max}}$ / cm<sup>-1</sup>): 3134, 3098, 2959, 2935, 2873, 1621, 1576, 1564, 1548, 1463, 1372, 1308, 1281, 1256, 1197, 1159, 1130, 1113, 1042, 952, 843, 821, 766, 752, 692, 623, 613. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Nitromethan, RT): 697, 668, 641 (Schulter), 631, 616 (Schulter).

#### 7.3.7. Synthese von Kalium-tetraisothiocyanatocobaltat(II) – K<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>]

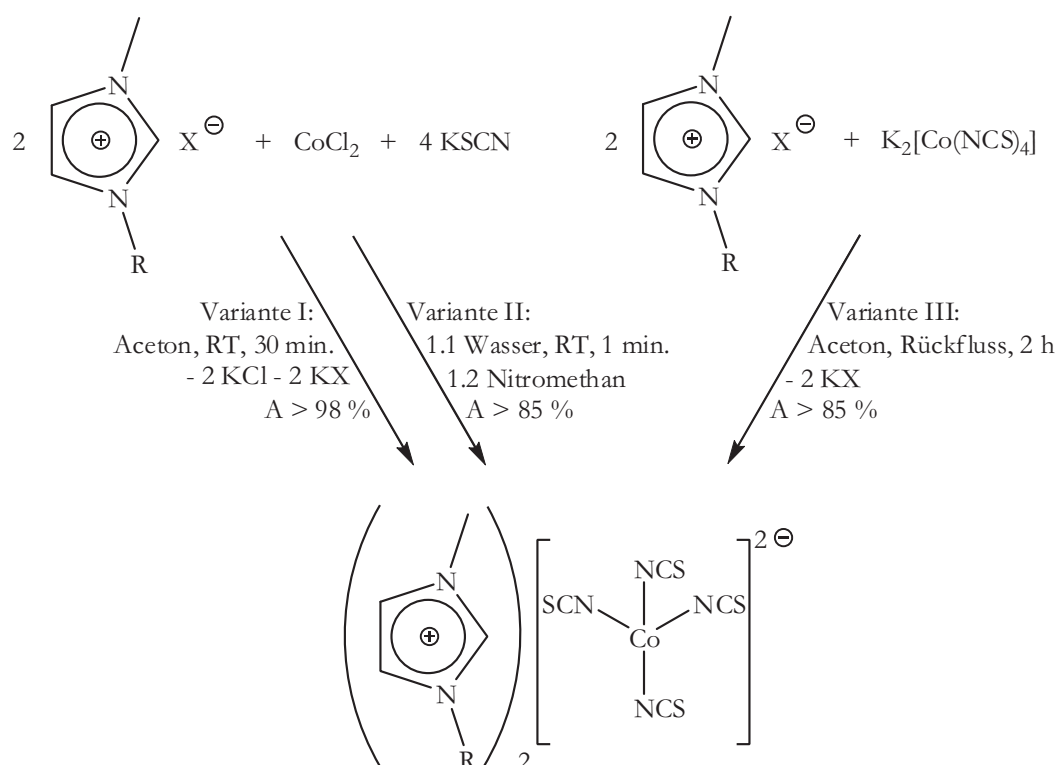
Da in der Literatur K<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>] meist auf wässrigem oder alkoholischem Syntheseweg gewonnen wird, ist die Dehydratisierung der so gewonnenen Substanzen K<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>]·nH<sub>2</sub>O (n = 3 oder 4) mit Schwierigkeiten verbunden, die sich zum Beispiel in der Oxidation des Co(II) zu Co(III) zeigen [24-26, 132]. Aus diesem Grund soll an dieser Stelle ein neu entwickelter, sehr einfacher, nichtwässriger Weg beschrieben werden, der K<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>] als wasserfreie Substanz zugänglich macht.

15,0 g (154,0 mmol) Kaliumthiocyanat und 5,0 g (38,5 mmol) wasserfreies Cobalt(II)-chlorid werden in 250 ml trockenem Aceton 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Die so entstandene dunkelblaue Lösung wird vollständig vom Lösungsmittel befreit und das

zurückbleibende Feststoffgemisch erschöpfend mit Ethylacetat in einer SOXHLET-Apparatur extrahiert. Die Ethylacetatlösung wird vollständig vom Lösungsmittel befreit und das so erhaltene Produkt fein gemörst und anschließend über Nacht im Trockenschrank bei 120 °C getrocknet.  $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  ist leicht hygroskopisch, kann aber in verschlossenen Gefäßen auch ohne Schutzgas aufbewahrt werden. Ausbeute: 14,0 g (98 %). Schmp.: 169 °C. C,H,N,S-Analyse für  $\text{C}_4\text{CoK}_2\text{N}_4\text{S}_4$ : C 13,30 (13,00); H 0,14 (0,00); N 14,88 (15,16); S 35,93 (34,72). IR ( $\nu_{\text{max}}/\text{cm}^{-1}$ ): 2913, 2076, 1605, 943, 812, 770, 761.

### 7.3.8. Synthese von $(\text{AlkMim})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$

1-Alkyl-3-methylimidazolium-tetraisothiocyanatocobaltate(II) sind auf drei verschiedenen, sehr bequemen Syntheserouten zugänglich, von denen jede einzelne hohe Ausbeuten bei kurzen Reaktionszeiten liefert. Abbildung 7.3.8-1 zeigt schematisch die unterschiedlichen Darstellungsmöglichkeiten.



R = Methyl, Ethyl, ..., Nonyl, iso-Propyl, iso-Butyl, Allyl, Propargyl

X = Cl, Br, I

Abb. 7.3.8-1: Syntheschema zur Darstellung von  $(\text{AlkMim})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$

**Variante I (AlkMImX + CoCl<sub>2</sub> + KSCN in Aceton):**

20,5 mmol AlkMImX (X = Cl, Br, I), 10,0 mmol wasserfreies Cobalt(II)-chlorid und 41,0 mmol Kaliumthiocyanat werden in 150 ml Aceton für 30 Minuten gerührt. Danach wird vom ausgefallenen KX/KCl-Gemisch filtriert und die klare, dunkelblaue Lösung vollständig vom Lösungsmittel befreit. Der Rückstand wird mit Dichlormethan versetzt, es wird filtriert und die Lösung vollständig vom Lösungsmittel befreit. Dieser Reinigungsschritt kann bei Bedarf mehrmals wiederholt werden, um auch kleinste Spuren von überschüssigem Kaliumthiocyanat möglichst vollständig zu entfernen. Das Produkt wird abschließend für mindestens 24 Stunden im Diffusionspumpenvakuum getrocknet.

**Variante II (AlkMImX + CoCl<sub>2</sub> + KSCN in Wasser):**

20,5 mmol AlkMImX (X = Cl, Br, I), und 41,0 mmol Kaliumthiocyanat werden in 50 ml Wasser gelöst. Zu dieser Lösung wird eine wässrige Lösung von 10,0 mmol Cobalt(II)-chlorid in 50 ml Wasser gegeben, sodass sich sofort die Farbe der wässrigen Lösung in dunkelblau ändert. Es wird weiter für circa 1-10 Minuten gerührt und anschließend erschöpfend mit Nitromethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel anschließend vollständig im Vakuum entfernt. Eine Reinigung des Produktes kann wie in der Variante I beschrieben, erfolgen.

**Variante III (AlkMImX + K<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>] in Aceton):**

20,5 mmol AlkMImX (X = Cl, Br, I) und 10,0 mmol K<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>] werden in 150 ml Aceton für circa 2 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen erfolgt die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches in analoger Weise zu der unter Variante I beschriebenen Vorgehensweise.

**7.3.8.1. (DMIm)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>]**

Bis(1,3-dimethylimidazolium)-tetrakisothiocyanatocobaltat(II), blauer Feststoff, Ausbeute: 87 % (Variante II). Schmp.: 83 °C. Elementaranalyse für C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>8</sub>CoS<sub>4</sub>: C 34,74 (34,63); H 3,76 (3,74); N 22,34 (23,08); S 26,54 (26,42). IR ( $\nu_{\max}$ / cm<sup>-1</sup>): 3150, 3106, 3086, 2950, 2847, 2073, 2043, 1607, 1568, 1434, 1415, 1340, 1274, 1166, 1104, 1083, 1020, 958, 828, 753, 741, 714, 617. UV/Vis ( $\lambda_{\max}$  /nm in Aceton, RT): 623, 587 (Schulter).

### 7.3.8.2. (EMIm)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>]

Bis(1-Ethyl-3-methylimidazolium)-tetrakisothiocyanatocobaltat(II), dunkelblaue Flüssigkeit, Ausbeute: 97 % (Variante III). Glasübergang: -61 °C. Elementaranalyse für C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>N<sub>8</sub>CoS<sub>4</sub>: C 37,58 (37,42); H 4,41 (4,32); N 21,52 (21,82); S 24,73 (24,97). IR ( $\nu_{\max}$  / cm<sup>-1</sup>): 3143, 3105, 2982, 2044, 1565, 1446, 1385, 1334, 1162, 1086, 1029, 957, 827, 739, 699, 644, 617, 595. UV/Vis ( $\lambda_{\max}$  / nm in Aceton, RT): 623, 587 (Schulter). Wassergehalt: 0,09 %.

Dichten  $\rho$ , kinematische  $\nu$  und dynamische  $\eta$  Viskositäten und Molekular-Volumina  $V_m$  ( $V_m = M/(\rho \cdot N_A)$ ; M = molare Masse,  $N_A$  = AVOGADRO-Konstante):

T / K	$\rho$ / g/cm <sup>3</sup>	$\nu$ / mm <sup>2</sup> /s	$\eta$ / mPa·s	$V_m$ / Å <sup>3</sup>
288,15	1,29121	221,31	285,76	6,605
293,15	1,28745	157,64	202,95	6,624
298,15	1,28385	113,26	145,41	6,643
303,15	1,28021	87,50	112,02	6,662
308,15	1,27664	66,39	84,76	6,680
313,15	1,27303	50,53	64,33	6,699
318,15	1,26942	40,35	51,22	6,718
323,15	1,26583	32,79	41,51	6,738

Oberflächenspannungen  $\sigma$  und Ionenleitfähigkeiten  $\kappa$ :

T / K	$\sigma$ / mN/m	T / K	$\kappa$ / S/m
288,16	56,39	288,1	0,213
293,16	55,88	293,1	0,296
298,16	55,37	298,2	0,400
303,16	54,85	303,2	0,527
308,17	54,36	308,1	0,673
313,16	53,92	313,2	0,840
318,19	53,39	318,2	1,035
		323,2	1,247
		328,1	1,487
		333,5	1,732

VTF-Parameter [197-199] der dynamischen Viskosität  $\eta$  und der Ionenleitfähigkeit  $\kappa$ :

$\eta = \eta_0 \cdot \exp[B/(T-T_0)]$			
$\eta_0$ / mPa·s	B / K	T <sub>0</sub> / K	r
0,07 ± 0,05	970 ± 200	172 ± 13	0,9999
$\kappa = \kappa_0 \cdot \exp[-B/(T-T_0)]$			
$\kappa_0$ / S/m	B / K	T <sub>0</sub> / K	r
73 ± 15	469 ± 43	208 ± 5	0,9999

Verdampfungsenthalpie:

$$\Delta_{\text{vap}}H (439,4 \text{ K}) = 130,9 \pm 0,8 \text{ kJ/mol}$$

$$\Delta_{\text{vap}}H (298 \text{ K}) = 150,3 \pm 0,8 \text{ kJ/mol [192, 193]}$$

#### 7.3.8.3. (PMIm)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>]

Bis(1-Methyl-3-propylimidazolium)-tetrakisothiocyanatocobaltat(II), dunkelblaue Flüssigkeit, Ausbeute: 91 % (Variante II). Glasübergang: -61 °C. Elementaranalyse für C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>N<sub>8</sub>CoS<sub>4</sub>: C 40,85 (39,91); H 5,06 (4,84); N 20,52 (20,69); S 24,42 (23,68). IR ( $\nu_{\text{max}}$ / cm<sup>-1</sup>): 3142, 3104, 2964, 2933, 2876, 2047, 1563, 1454, 1425, 1385, 1344, 1163, 1104, 1087, 1021, 959, 902, 828, 798, 739, 695, 646, 618. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Aceton, RT): 623, 587 (Schulter). Wassergehalt: 0,03 %.

#### 7.3.8.4. (iPMIm)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>]

Bis(1-Methyl-3-iso-propylimidazolium)-tetrakisothiocyanatocobaltat(II), dunkelblaue Flüssigkeit, Ausbeute: 99 % (Variante I). Glasübergang: -52 °C. Elementaranalyse für C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>N<sub>8</sub>CoS<sub>4</sub>: C 40,09 (39,91); H 4,73 (4,84); N 20,85 (20,69); S 24,06 (23,68). IR ( $\nu_{\text{max}}$ / cm<sup>-1</sup>): 3139, 3100, 2979, 2933, 2047, 1567, 1557, 1461, 1422, 1394, 1375, 1332, 1308, 1261, 1235, 1180, 1150, 1106, 1023, 1004, 955, 883, 827, 739, 688, 650, 617. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Aceton, RT): 623, 587 (Schulter).

#### 7.3.8.5. (BMIm)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>]

Bis(1-Butyl-3-methylimidazolium)-tetrakisothiocyanatocobaltat(II), dunkelblaue Flüssigkeit, Ausbeute: 88 % (Variante III). Glasübergang: -61 °C. Elementaranalyse für C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>N<sub>8</sub>CoS<sub>4</sub>: C 42,50 (42,17); H 5,70 (5,31); N 19,70 (19,67); S 22,09 (22,51). IR ( $\nu_{\text{max}}$ / cm<sup>-1</sup>): 3142, 3105, 2957, 2930, 2871, 2048, 1563, 1461, 1425, 1380, 1335, 1162, 1104, 1022, 959, 828, 739, 647, 618. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Aceton, RT): 623, 587 (Schulter).

Magnetmessungen:	Masse:	131,428 mg
	Molmasse:	569,7 g/mol
	diamagnetische Korrektur:	328,38·10 <sup>-6</sup> [207, 275, 276]

#### 7.3.8.6. (iBMIm)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>]

Bis(1-iso-Butyl-3-methylimidazolium)-tetrakisothiocyanatocobaltat(II), dunkelblaue Flüssigkeit, Ausbeute: 99 % (Variante I). Glasübergang: -52 °C. Elementaranalyse für C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>N<sub>8</sub>CoS<sub>4</sub>: C 42,42 (42,17); H 5,64 (5,31); N 19,67 (19,67); S 21,98 (22,51). IR ( $\nu_{\text{max}}$ / cm<sup>-1</sup>): 3141, 3105, 2960, 2873, 2047, 1561, 1467, 1424, 1391, 1370, 1334, 1302, 1283, 1162, 1104, 1021, 958, 896, 831, 816, 740, 660, 619. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Aceton, RT): 623, 587 (Schulter). Wassergehalt: 0,02 %.



#### 7.3.8.7. (PentMIm)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>]

Bis(1-Methyl-3-pentylimidazolium)-tetrakisothiocyanatocobaltat(II), dunkelblaue Flüssigkeit, Ausbeute: 97 % (Variante II). Glasübergang: -60 °C. Elementaranalyse für C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>N<sub>8</sub>CoS<sub>4</sub>: C 43,57 (44,20); H 5,70 (5,73); N 19,04 (18,75); S 21,89 (21,46). IR ( $\nu_{\text{max}}$ / cm<sup>-1</sup>): 3141, 3106, 2954, 2929, 2859, 2047, 1567, 1455, 1378, 1335, 1280, 1161, 1104, 1083, 1020, 959, 897, 827, 738, 647, 618. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Aceton, RT): 623, 587 (Schulter).

#### 7.3.8.8. (HexMIm)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>]

Bis(1-Hexyl-3-methylimidazolium)-tetrakisothiocyanatocobaltat(II), dunkelblaue Flüssigkeit, Ausbeute: 98 % (Variante I). Glasübergang: -64 °C. Elementaranalyse für C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>N<sub>8</sub>CoS<sub>4</sub>: C 46,15 (46,06); H 6,19 (6,12); N 18,22 (17,91); S 20,01 (20,50). IR ( $\nu_{\text{max}}$ / cm<sup>-1</sup>): 3143, 3104, 2953, 2927, 2857, 2048, 1562, 1456, 1425, 1376, 1336, 1161, 1105, 1021, 959, 827, 737, 696, 648, 618. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Aceton, RT): 623, 587 (Schulter).

#### 7.3.8.9. (HeptMIm)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>]

Bis(1-Heptyl-3-methylimidazolium)-tetrakisothiocyanatocobaltat(II), dunkelblaue Flüssigkeit, Ausbeute: 98 % (Variante III). Glasübergang: -62 °C. Elementaranalyse für C<sub>26</sub>H<sub>42</sub>N<sub>8</sub>CoS<sub>4</sub>: C 48,48 (47,76); H 6,53 (6,47); N 16,84 (17,14); S 18,61 (19,62). IR ( $\nu_{\text{max}}$ / cm<sup>-1</sup>): 3143, 3104, 2952, 2925, 2855, 2048, 1564, 1456, 1425, 1376, 1336, 1249, 1226, 1161, 1105, 1019, 959, 828, 739, 647, 619. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Aceton, RT): 623, 587 (Schulter).

#### 7.3.8.10. (OctMIm)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>]

Bis(1-Methyl-3-octylimidazolium)-tetrakisothiocyanatocobaltat(II), dunkelblaue Flüssigkeit, Ausbeute: 99 % (Variante I). Glasübergang: -62 °C. Elementaranalyse für C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>N<sub>8</sub>CoS<sub>4</sub>: C 49,31 (49,32); H 6,85 (6,80); N 16,49 (16,43); S 19,02 (18,81). IR ( $\nu_{\text{max}}$ / cm<sup>-1</sup>): 3142, 3106, 2952, 2923, 2853, 2048, 1564, 1456, 1424, 1376, 1336, 1286, 1236, 1161, 1106, 1022, 955, 827, 739, 671, 648, 618. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Aceton, RT): 623, 587 (Schulter). Wassergehalt: 0,02 %.

#### 7.3.8.11. (NonMIm)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>]

Bis(1-Methyl-3-nonylimidazolium)-tetrakisothiocyanatocobaltat(II), dunkelblaue Flüssigkeit, Ausbeute: 89 % (Variante I). Glasübergang: -58 °C. Elementaranalyse für C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>N<sub>8</sub>CoS<sub>4</sub>: C 52,73 (50,75); H 7,66 (7,10); N 15,76 (15,78); S 18,54 (18,07). IR ( $\nu_{\text{max}}$ / cm<sup>-1</sup>): 3142, 3101,

2952, 2922, 2852, 2051, 1564, 1461, 1425, 1376, 1336, 1284, 1235, 1162, 1105, 1088, 1021, 959, 828, 739, 648, 619. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Aceton, RT): 623, 587 (Schulter).

#### 7.3.8.12. (AllylMIm)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>]

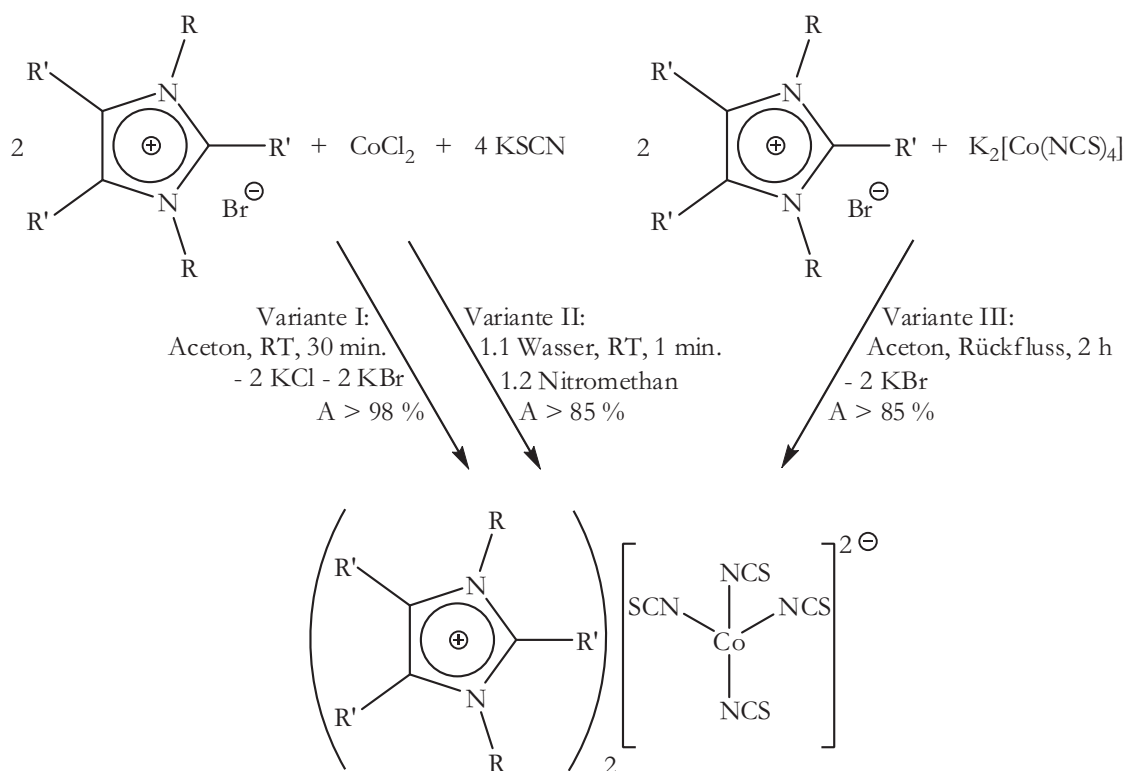
Bis(1-Allyl-3-methylimidazolium)-tetrakisothiocyanatocobaltat(II), dunkelblaue Flüssigkeit, Ausbeute: 97 % (Variante I). Glasübergang: -61 °C. Elementaranalyse für C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>8</sub>CoS<sub>4</sub>: C 40,72 (40,21); H 4,07 (4,12); N 20,72 (20,84); S 23,92 (23,86). IR ( $\nu_{\text{max}}$  / cm<sup>-1</sup>): 3141, 3103, 2043, 1644, 1560, 1444, 1419, 1383, 1337, 1290, 1158, 1103, 1022, 988, 945, 827, 740, 672, 618, 561. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Aceton, RT): 623, 587 (Schulter).

#### 7.3.8.13. (PropargylMIm)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>]

Bis(1-Methyl-3-propargylimidazolium)-tetrakisothiocyanatocobaltat(II), dunkelblaue Flüssigkeit, Ausbeute: 94 % (Variante III). Glasübergang: -47 °C. Elementaranalyse für C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>8</sub>CoS<sub>4</sub>: C 42,88 (42,77); H 4,01 (3,95); N 20,31 (19,95); S 22,50 (22,84). IR ( $\nu_{\text{max}}$  / cm<sup>-1</sup>): 3268, 3143, 3105, 2952, 2927, 2055, 2032, 1560, 1435, 1383, 1369, 1338, 1311, 1157, 1103, 1087, 1029, 1014, 955, 826, 737, 666, 657, 617, 609. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Aceton, RT): 623, 587 (Schulter).

#### 7.3.9. Synthese von (DML)<sub>2</sub>-, (PeMIm)<sub>2</sub>- und (DBTMIm)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>]

(DML)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>], (PeMIm)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>] und (DBTMIm)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>] lassen sich in analoger Weise zu den unter Punkt 7.3.9 beschriebenen Syntheserouten darstellen (vgl. Abbildung 7.3.9-1).



DML: R = Methyl; R' = Phenyl    PeMIm: R = R' = Methyl    DBTMIm: R = Butyl; R' = Methyl

Abb. 7.3.9-1: Syntheschema zur Darstellung von (DML)<sub>2</sub>-, (PeMIm)<sub>2</sub>- und (DBTMIm)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>]

### 7.3.9.1. (DML)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>]

Bis(1,3-dimethyl-2,4,5-triphenylimidazolium)-tetrakisothiocyanatocobaltat(II) bzw. 1,3-Dimethyl-lophinium-tetrakisothiocyanatocobaltat(II), blauer Feststoff, Ausbeute: 96 % (Variante III). Schmp 169 °C. Elementaranalyse für C<sub>50</sub>H<sub>42</sub>N<sub>8</sub>CoS<sub>4</sub>: C 63,35 (63,74); H 4,52 (4,49); N 11,50 (11,89); S 13,02 (13,61). IR ( $\nu_{\text{max}}$ / cm<sup>-1</sup>): 3056, 2957, 2051, 1822, 1693, 1633, 1592, 1505, 1486, 1442, 1411, 1351, 1275, 1179, 1159, 1076, 1054, 1023, 957, 926, 854, 756, 695, 620, 558. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Aceton, RT): 623, 587 (Schulter).

### 7.3.9.2. (PeMIm)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>]

Bis(1,2,3,4,5-pentamethylimidazolium)-tetrakisothiocyanatocobaltat(II), blauer Feststoff, Ausbeute: 89 %. Schmp 121 °C. Elementaranalyse für C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>N<sub>8</sub>CoS<sub>4</sub>: C 42,24 (42,17); H 5,36 (5,31); N 19,19 (19,67); S 22,63 (22,51). IR ( $\nu_{\text{max}}$ / cm<sup>-1</sup>): 2948, 2923, 2403, 2350, 2323, 2143, 2087, 2043, 1650, 1547, 1435, 1403, 1370, 1237, 1141, 1128, 1072, 1037, 962, 831, 648, 580, 563. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Aceton, RT): 623, 587 (Schulter).

### 7.3.9.3. (DBTMI<sub>m</sub>)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>]

Bis(1,3-dibutyl-2,4,5-trimethylimidazolium)-tetrakisothiocyanatocobaltat(II), blaue Flüssigkeit, Ausbeute: 99 %. Glasübergang: -42 °C. Elementaranalyse für C<sub>32</sub>H<sub>54</sub>N<sub>8</sub>CoS<sub>4</sub>: C 51,56 (52,08); H 7,90 (7,37); N 13,77 (15,18); S 17,00 (17,38). IR ( $\nu_{\text{max}}$ / cm<sup>-1</sup>): 2958, 2931, 2871, 2052, 1645, 1524, 1440, 1396, 1369, 1351, 1266, 1244, 1196, 1115, 1074, 1034, 959, 886, 837, 732, 699, 596. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Aceton, RT): 623, 587 (Schulter).

### 7.3.10. Synthese von AlkMDIm[Co(NCS)<sub>4</sub>] und DiAlkMDIm[Co(NCS)<sub>4</sub>]

Ausgehend von 3,3'-Methylenbis(1-alkyl-imidazolium)-dichloriden oder den entsprechenden 3,3'-(Alkandiy)bis(1-methylimidazolium)-dichloriden lassen sich in analoger Weise zu den unter Punkt 7.3.9 beschriebenen Syntheserouten auch 3,3'-Methylenbis(1-alkyl-imidazolium)-tetrakisothiocyanatocobaltate(II) bzw. die entsprechenden 3,3'-(Alkandiy)bis(1-methylimidazolium)-tetrakisothiocyanatocobaltate(II) generieren (vgl. Abb. 7.3.10-1).

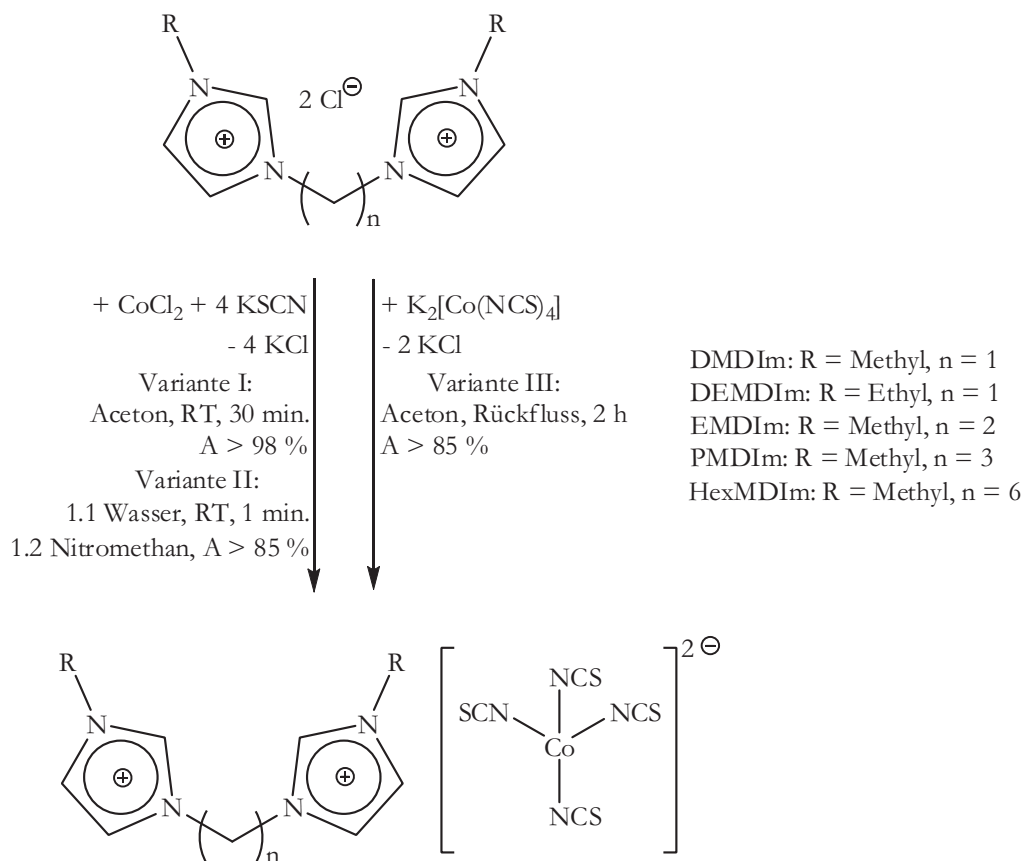


Abb. 7.3.10-1: Syntheschema zur Darstellung von AlkMDIm[Co(NCS)<sub>4</sub>] und DiAlkMDIm[Co(NCS)<sub>4</sub>].

#### 7.3.10.1. DMDIm[Co(NCS)<sub>4</sub>]

3,3'-Methylenbis(1-methyl-imidazolium)-tetrakisothiocyanatocobaltat(II), blauer Feststoff, Ausbeute: 91 % (Variante III). Schmp.: 221 °C. Elementaranalyse für C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>8</sub>CoS<sub>4</sub>: C 33,17 (33,26); H 2,82 (3,01); N 23,23 (22,87); S 27,23 (27,32). IR ( $\nu_{\max}$ / cm<sup>-1</sup>): 3150, 3130, 3097, 3067, 3009, 2909, 2160, 2070, 1599, 1579, 1560, 1545, 1442, 1426, 1382, 1365, 1323, 1159, 1104, 1081, 1037, 1018, 951, 832, 764, 731, 673, 620, 602. UV/Vis ( $\lambda_{\max}$  /nm in Aceton, RT): 625, 587 (Schulter).

#### 7.3.10.2. DEMDIm[Co(NCS)<sub>4</sub>]

3,3'-Methylenbis(1-ethyl-imidazolium)-tetrakisothiocyanatocobaltat(II), blauer Feststoff, Ausbeute: 89 % (Variante II). Schmp.: 163 °C. Elementaranalyse für C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>N<sub>8</sub>CoS<sub>4</sub>: C 37,54 (36,21); H 3,97 (3,65); N 20,86 (22,52); S 25,44 (25,78). IR ( $\nu_{\max}$ / cm<sup>-1</sup>): 3147, 3120, 3083, 3061, 2904, 2872, 2055, 1715, 1666, 1606, 1578, 1556, 1543, 1442, 1380, 1343, 1308, 1260, 1201, 1158, 1102, 1036, 950, 836, 767, 747, 728, 659, 619, 609, 594. UV/Vis ( $\lambda_{\max}$  /nm in Aceton, RT): 625, 586 (Schulter).

#### 7.3.10.3. EMDIm[Co(NCS)<sub>4</sub>]

3,3'-(Ethan-1,2-diyl)-bis(1-methylimidazolium)-tetrakisothiocyanatocobaltat(II), blauer Feststoff, Ausbeute: 86 % (Variante III). Schmp.: 182 °C. Elementaranalyse für C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>8</sub>CoS<sub>4</sub>: C 34,60 (34,78); H 3,18 (3,34); N 22,42 (23,17); S 26,14 (26,53). IR ( $\nu_{\max}$ / cm<sup>-1</sup>): 3135, 3078, 2058, 1597, 1574, 1555, 1442, 1423, 1361, 1334, 1233, 1186, 1161, 1086, 1020, 957, 930, 839, 753, 696, 656, 639, 621, 607. UV/Vis ( $\lambda_{\max}$  /nm in Aceton, RT): 623, 587 (Schulter).

#### 7.3.10.4. PMDIm[Co(NCS)<sub>4</sub>]

3,3'-(Propan-1,3-diyl)-bis(1-methylimidazolium)-tetrakisothiocyanatocobaltat(II), blauer Feststoff, Ausbeute: 93 % (Variante III). Schmp.: 110 °C. Elementaranalyse für C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>N<sub>8</sub>CoS<sub>4</sub>: C 36,29 (36,21); H 3,56 (3,65); N 22,56 (22,52); S 26,27 (25,78). IR ( $\nu_{\max}$ / cm<sup>-1</sup>): 3142, 3103, 2951, 2364, 2045, 1560, 1454, 1424, 1338, 1162, 1105, 1018, 950, 826, 739, 697, 643, 618. UV/Vis ( $\lambda_{\max}$  /nm in Aceton, RT): 623, 586 (Schulter).

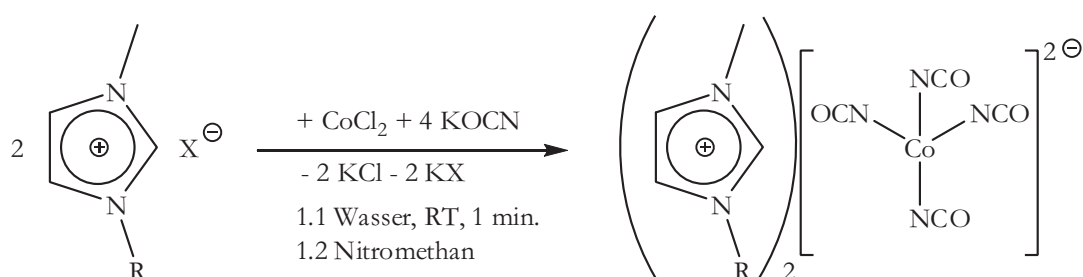
#### 7.3.10.5. HexMDIm[Co(NCS)<sub>4</sub>]

3,3'-(Hexan-1,6-diyl)-bis(1-methylimidazolium)-tetrakisothiocyanatocobaltat(II), blauer Feststoff, Ausbeute: 99 % (Variante III). Schmp.: 91 °C. Elementaranalyse für C<sub>18</sub>H<sub>24</sub>N<sub>8</sub>CoS<sub>4</sub>: C 40,09 (40,06); H 4,75 (4,48); N 20,51 (20,76); S 23,87 (23,77). IR ( $\nu_{\max}$ / cm<sup>-1</sup>): 3141, 3101,

2935, 2859, 2048, 1563, 1456, 1382, 1357, 1336, 1308, 1162, 1104, 1043, 1018, 951, 827, 739, 696, 647, 618. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Aceton, RT): 623, 587 (Schulter).

### 7.3.11. Synthese von $(\text{AlkMIm})_2[\text{Co}(\text{NCO})_4]$

Eine analoge, sehr einfache, nicht wässrige Darstellung des Kalium-tetraisocyanatocobaltats(II)  $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NCO})_4]$  wie für  $\text{K}_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  unter Kapitel 7.3.7. beschrieben, ist aufgrund der fast vollständigen Nichtlöslichkeit von Kaliumcyanat in den Lösungsmitteln Methanol, Ethanol und höheren Alkoholen, sowie Nitrilen und Aceton, ausgeschlossen, sodass zur Synthese der den 1-Alkyl-3-methylimidazolium-tetraisothiocyanatocobaltaten(II)  $(\text{AlkMIm})_2[\text{Co}(\text{NCS})_4]$  entsprechenden 1-Alkyl-3-methylimidazolium-tetraisocyanatocobaltaten(II)  $(\text{AlkMIm})_2[\text{Co}(\text{NCO})_4]$  nur die im Kapitel 7.3.8. beschriebene Synthesevariante II genutzt werden kann.  $(\text{AlkMIm})_2[\text{Co}(\text{NCO})_4]$  lassen sich erfolgreich über diesen Weg in hohen Ausbeuten darstellen. Die Salzmetathese-Reaktion analog zur von FORSTER und GOODGAME [129] vorgeschlagenen Umsetzung der entsprechenden Tetrahalogenidocobaltate(II) mit Silbercyanat in Aceton bzw. Nitromethan, liefert auch die gewünschten  $(\text{AlkMIm})_2[\text{Co}(\text{NCO})_4]$ . Die so erhaltenen Reaktionsprodukte sind aber mit Silberspuren verunreinigt, die sich im Nachhinein nicht abtrennen lassen, sodass ausschließlich die neu entwickelte wässrige Route (Variante II Kap. 7.3.8) zur Darstellung von  $(\text{AlkMIm})_2[\text{Co}(\text{NCO})_4]$  genutzt wurde (vgl. Abbildung 7.3.11-1).



R = Methyl, Ethyl, ..., Nonyl, iso-Propyl, iso-Butyl, Allyl, Propargyl

X = Cl, Br, I

Abb. 7.3.11-1: Syntheschema zur Darstellung von  $(\text{AlkMIm})_2[\text{Co}(\text{NCO})_4]$

#### 7.3.11.1. (DMIm)<sub>2</sub>[Co(NCO)<sub>4</sub>]

Bis(1,3-dimethylimidazolium)-tetrakisocyanatocobaltat(II), blauer Feststoff, Ausbeute: 98 %. Schmp.: 72 °C. Elementaranalyse für C<sub>14</sub>H<sub>18</sub>N<sub>8</sub>CoO<sub>4</sub>: C 39,55 (39,91); H 4,22 (4,31); N 26,40 (26,60). IR ( $\nu_{\text{max}}$  / cm<sup>-1</sup>): 3515, 3151, 3112, 2986, 2665, 2555, 2182, 1568, 1449, 1427, 1385, 1330, 1165, 1108, 1088, 1030, 958, 840, 803, 748, 701, 647, 613. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Aceton, RT): 630, 614, 581.

#### 7.3.11.2. (EMIm)<sub>2</sub>[Co(NCO)<sub>4</sub>]

Bis(1-Ethyl-3-methylimidazolium)-tetrakisocyanatocobaltat(II), dunkelblaue Flüssigkeit, Ausbeute: 54 %. Glasübergang: -78 °C. Elementaranalyse für C<sub>16</sub>H<sub>22</sub>N<sub>8</sub>CoO<sub>4</sub>: C 42,31 (42,77); H 4,91 (4,94); N 23,87 (24,94). IR ( $\nu_{\text{max}}$  / cm<sup>-1</sup>): 3515, 3151, 3112, 2986, 2665, 2555, 2182, 1568, 1449, 1427, 1385, 1330, 1165, 1108, 1088, 1030, 958, 840, 803, 748, 701, 647, 613. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Aceton, RT): 630, 614, 581.

#### 7.3.11.3. (PMIm)<sub>2</sub>[Co(NCO)<sub>4</sub>]

Bis(1-Methyl-3-propylimidazolium)-tetrakisocyanatocobaltat(II), dunkelblaue Flüssigkeit, Ausbeute: 91 %. Glasübergang: -74 °C. Elementaranalyse für C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>N<sub>8</sub>CoO<sub>4</sub>: C 44,34 (45,29); H 5,46 (5,49); N 23,10 (23,47). IR ( $\nu_{\text{max}}$  / cm<sup>-1</sup>): 3516, 2150, 3112, 2969, 2939, 2880, 2665, 2556, 2182, 1566, 1456, 1427, 1387, 1330, 1223, 1166, 1108, 1089, 1048, 1022, 903, 841, 800, 750, 696, 649, 613. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Aceton, RT): 630, 614, 581. Wassergehalt: 0,39 %.

#### 7.3.11.4. (iPMIm)<sub>2</sub>[Co(NCO)<sub>4</sub>]

Bis(1-Methyl-3-iso-propylimidazolium)-tetrakisocyanatocobaltat(II), dunkelblaue Flüssigkeit, Ausbeute: 75 %. Glasübergang: -70 °C. Elementaranalyse für C<sub>18</sub>H<sub>26</sub>N<sub>8</sub>CoO<sub>4</sub>: C 44,24 (45,29); H 5,38 (5,49); N 23,53 (23,47). IR ( $\nu_{\text{max}}$  / cm<sup>-1</sup>): 3517, 3147, 3108, 2985, 2558, 2183, 1571, 1464, 1425, 1396, 1377, 1331, 1311, 1264, 1236, 1182, 1152, 1107, 1094, 1024, 1005, 952, 938, 839, 748, 689, 653, 613. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Aceton, RT): 630, 614, 581.

#### 7.3.11.5. (BmIm)<sub>2</sub>[Co(NCO)<sub>4</sub>]

Bis(1-Butyl-3-methylimidazolium)-tetrakisocyanatocobaltat(II), dunkelblaue Flüssigkeit, Ausbeute: 95 %. Glasübergang: -67 °C. Elementaranalyse für C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>N<sub>8</sub>CoO<sub>4</sub>: C 46,33 (47,53); H 5,85 (5,98); N 22,02 (22,17). IR ( $\nu_{\text{max}}$  / cm<sup>-1</sup>): 3516, 3149, 3112, 2961, 2935, 2874,

2663, 2551, 2182, 1710, 1566, 1463, 1427, 1382, 1330, 1260, 1164, 1109, 1023, 949, 842, 750, 697, 650, 613. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Aceton, RT): 630, 614, 581.

#### 7.3.11.6. (iBmIm)<sub>2</sub>[Co(NCO)<sub>4</sub>]

Bis(1-iso-Butyl-3-methylimidazolium)-tetrakisocyanatocobaltat(II), dunkelblaue Flüssigkeit, Ausbeute: 86 %. Glasübergang: -59 °C. Elementaranalyse für C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>N<sub>8</sub>CoO<sub>4</sub>: C 46,30 (47,53); H 5,96 (5,98); N 21,82 (22,17). IR ( $\nu_{\text{max}}$  / cm<sup>-1</sup>): 3517, 3149, 3112, 2963, 2876, 2667, 2556, 2183, 1564, 1469, 1453, 1426, 1392, 1371, 1330, 1234, 1164, 1107, 1093, 1024, 951, 928, 844, 819, 748, 660, 613. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Aceton, RT): 630, 614, 581. Wassergehalt: 0,31 %.

#### 7.3.11.7. (PentMIm)<sub>2</sub>[Co(NCO)<sub>4</sub>]

Bis(1-Methyl-3-pentylimidazolium)-tetrakisocyanatocobaltat(II), dunkelblaue Flüssigkeit, Ausbeute: 86 %. Glasübergang: -62 °C. Elementaranalyse für C<sub>22</sub>H<sub>34</sub>N<sub>8</sub>CoO<sub>4</sub>: C 48,80 (49,53); H 6,22 (6,42); N 21,15 (21,00). IR ( $\nu_{\text{max}}$  / cm<sup>-1</sup>): 3517, 3148, 3113, 2957, 2932, 2862, 2183, 1566, 1536, 1460, 1426, 1380, 1331, 1288, 1234, 1164, 1107, 1094, 1022, 952, 840, 748, 658, 613. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Aceton, RT): 630, 614, 581.

#### 7.3.11.8. (HexMIm)<sub>2</sub>[Co(NCO)<sub>4</sub>]

Bis(1-Hexyl-3-methylimidazolium)-tetrakisocyanatocobaltat(II), dunkelblaue Flüssigkeit, Ausbeute: 75 %. Glasübergang: -60 °C. Elementaranalyse für C<sub>24</sub>H<sub>38</sub>N<sub>8</sub>CoO<sub>4</sub>: C 49,81 (51,33); H 6,49 (6,82); N 20,03 (19,95). IR ( $\nu_{\text{max}}$  / cm<sup>-1</sup>): 3519, 3148, 3114, 2956, 2930, 2859, 2667, 2559, 2182, 1569, 1537, 1522, 1464, 1425, 1378, 1332, 1287, 1235, 1164, 1107, 1094, 1025, 952, 838, 749, 658, 613. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Aceton, RT): 630, 614, 581.

#### 7.3.11.9. (HeptMIm)<sub>2</sub>[Co(NCO)<sub>4</sub>]

Bis(1-Heptyl-3-methylimidazolium)-tetrakisocyanatocobaltat(II), dunkelblaue Flüssigkeit, Ausbeute: 96 %. Glasübergang: -61 °C. Elementaranalyse für C<sub>26</sub>H<sub>42</sub>N<sub>8</sub>CoO<sub>4</sub>: C 51,37 (52,96); H 7,23 (7,18); N 18,20 (19,01). IR ( $\nu_{\text{max}}$  / cm<sup>-1</sup>): 3517, 3147, 3110, 2954, 2927, 2856, 2186, 1569, 1461, 1426, 1378, 1331, 1287, 1234, 1164, 1107, 1094, 1025, 951, 840, 749, 657, 614. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Aceton, RT): 628, 615, 580.



#### 7.3.11.10. (OctMIm)<sub>2</sub>[Co(NCO)<sub>4</sub>]

Bis(1-Methyl-3-octylimidazolium)-tetrakisocyanatocobaltat(II), dunkelblaue Flüssigkeit, Ausbeute: 79 %. Glasübergang: -61 °C. Elementaranalyse für C<sub>28</sub>H<sub>46</sub>N<sub>8</sub>CoO<sub>4</sub>: C 53,40 (54,45); H 7,45 (7,51); N 18,55 (18,14). IR (ν<sub>max</sub>/ cm<sup>-1</sup>): 3517, 3147, 3112, 2926, 2855, 2186, 1569, 1537, 1463, 1426, 1332, 1287, 1235, 1164, 1107, 1094, 841, 748, 658, 614. UV/Vis (λ<sub>max</sub> /nm in Aceton, RT): 628, 615, 580. Wassergehalt: 0,09 %.

#### 7.3.11.11. (NonMIm)<sub>2</sub>[Co(NCO)<sub>4</sub>]

Bis(1-Methyl-3-nonylimidazolium)-tetrakisocyanatocobaltat(II), dunkelblaue Flüssigkeit, Ausbeute: 99 %. Glasübergang: -61 °C. Elementaranalyse für C<sub>30</sub>H<sub>50</sub>N<sub>8</sub>CoO<sub>4</sub>: C 54,38 (55,80); H 7,80 (7,80); N 16,83 (17,35). IR (ν<sub>max</sub>/ cm<sup>-1</sup>): 3518, 3147, 3110, 2924, 2854, 2187, 1569, 2464, 1427, 1332, 1164, 1108, 1093, 840, 749, 657, 614. UV/Vis (λ<sub>max</sub> /nm in Aceton, RT): 628, 615, 580.

#### 7.3.11.12. (AllylMIm)<sub>2</sub>[Co(NCSO)<sub>4</sub>]

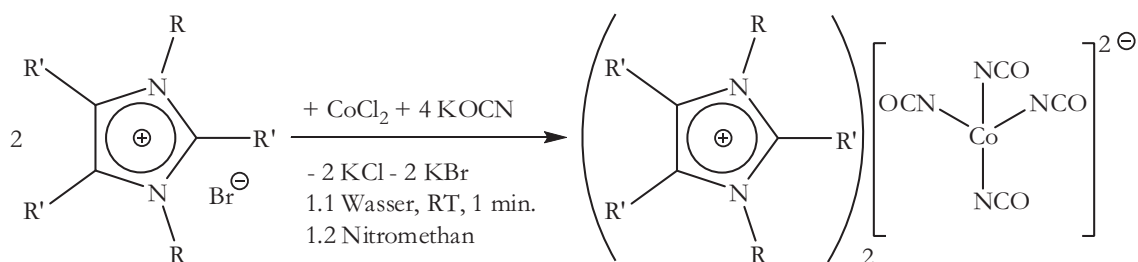
Bis(1-Allyl-3-methylimidazolium)-tetrakisocyanatocobaltat(II), dunkelblaue Flüssigkeit, Ausbeute: 84 %. Glasübergang: -71 °C. Elementaranalyse für C<sub>18</sub>H<sub>22</sub>N<sub>8</sub>CoO<sub>4</sub>: C 45,56 (45,67); H 4,67 (4,68); N 23,68 (23,67). IR (ν<sub>max</sub>/ cm<sup>-1</sup>): 3516, 3149, 3111, 2664, 2555, 2182, 1646, 1572, 1563, 1447, 1422, 1330, 1162, 1025, 993, 946, 840, 749, 674, 612, 565. UV/Vis (λ<sub>max</sub> /nm in Aceton, RT): 628, 615, 580.

#### 7.3.11.13. (PropargylMIm)<sub>2</sub>[Co(NCO)<sub>4</sub>]

Bis(1-Methyl-3-propargylimidazolium)-tetrakisocyanatocobaltat(II), dunkelblaue Flüssigkeit, Ausbeute: 76 %. Glasübergang: -53 °C. Elementaranalyse für C<sub>20</sub>H<sub>22</sub>N<sub>8</sub>CoO<sub>4</sub>: C 44,95 (46,07); H 3,88 (3,87); N 23,11 (23,88). IR (ν<sub>max</sub>/ cm<sup>-1</sup>): 3517, 3252, 3150, 3111, 2959, 2927, 2854, 2665, 2552, 2179, 1573, 1440, 1425, 1385, 1330, 1160, 1106, 1090, 1029, 953, 838, 743, 669, 609. UV/Vis (λ<sub>max</sub> /nm in Aceton, RT): 628, 615, 580.

#### 7.3.12. Synthese von (DML)<sub>2</sub>-, (PeMIm)<sub>2</sub>- und (DBTMIm)<sub>2</sub>[Co(NCO)<sub>4</sub>]

(DML)<sub>2</sub>[Co(NCO)<sub>4</sub>], (PeMIm)<sub>2</sub>[Co(NCO)<sub>4</sub>] und (DBTMIm)<sub>2</sub>[Co(NCO)<sub>4</sub>] lassen sich in analoger Weise zu der unter Punkt 7.3.11. beschriebenen Syntheseroute darstellen (vgl. Abbildung 7.3.12-1).



DML: R = Methyl; R' = Phenyl    PeMIm: R = R' = Methyl    DBTMIIm: R = Butyl; R' = Methyl

**Abb. 7.3.12-1: Syntheschema zur Darstellung von (DML)<sub>2</sub>-, (PeMIm)<sub>2</sub>- und (DBTMIIm)<sub>2</sub>[Co(NCO)<sub>4</sub>].**

### 7.3.12.1. (DML)<sub>2</sub>[Co(NCO)<sub>4</sub>]

Bis(1,3-dimethyl-2,4,5-triphenylimidazolium)-tetrakisocyanatocobaltat(II) bzw. 1,3-Dimethyl-lophinium-tetrakisocyanatocobaltat(II), blauer Feststoff, Ausbeute: 95 %. Schmp.: 161 °C. Elementaranalyse für C<sub>50</sub>H<sub>42</sub>N<sub>8</sub>CoS<sub>4</sub>: C 67,67 (68,41); H 4,56 (4,82); N 12,60 (12,76). IR (ν<sub>max</sub>/ cm<sup>-1</sup>): 3506, 3051, 2961, 2656, 2551, 2185, 1633, 1591, 1510, 1487, 1445, 1411, 1327, 1275, 1180, 1157, 1076, 1055, 1023, 934, 854, 774, 755, 698, 613. UV/Vis (λ<sub>max</sub> /nm in Aceton, RT): 632, 612, 580.

### 7.3.12.2. (PeMIm)<sub>2</sub>[Co(NCO)<sub>4</sub>]

Bis(1,2,3,4,5-pentamethylimidazolium)-tetrakisocyanatocobaltat(II), blauer Feststoff, Ausbeute: 90 %. Schmp 144 °C. Elementaranalyse für C<sub>20</sub>H<sub>30</sub>N<sub>8</sub>CoO<sub>4</sub>: C 45,96 (47,53); H 5,55 (5,98); N 21,55 (22,17). IR (ν<sub>max</sub>/ cm<sup>-1</sup>): 3518, 2962, 2930, 2659, 2555, 2186, 1650, 1545, 1441, 1398, 1373, 1329, 1237, 1143, 1075, 1042, 983, 831, 712, 654, 614, 580, 562. UV/Vis (λ<sub>max</sub> /nm in Aceton, RT): 632, 612, 580.

### 7.3.12.3. (DBTMIIm)<sub>2</sub>[Co(NCO)<sub>4</sub>]

Bis(1,3-dibutyl-2,4,5-trimethylimidazolium)-tetrakisocyanatocobaltat(II), blaue Flüssigkeit, Ausbeute: 95 %. Glasübergang: -57 °C. Elementaranalyse für C<sub>32</sub>H<sub>54</sub>N<sub>8</sub>CoO<sub>4</sub>: C 55,27 (57,04); H 7,95 (8,08); N 16,23 (16,63). IR (ν<sub>max</sub>/ cm<sup>-1</sup>): 3512, 2960, 2933, 2873, 2231, 2186, 1646, 1555, 1528, 1447, 1398, 1371, 1327, 1268, 1244, 1197, 1115, 1075, 1038, 935, 888, 841, 820, 733, 700, 655, 615. UV/Vis (λ<sub>max</sub> /nm in Aceton, RT): 632, 612, 580.

### 7.3.13. Synthese von AlkMDIm[Co(NCO)<sub>4</sub>] und DiAlkMDIm[Co(NCO)<sub>4</sub>]

Ausgehend von 3,3'-Methylenbis(1-alkyl-imidazolium)-dichloriden oder den entsprechenden 3,3'-(Alkandiyl)bis(1-methylimidazolium)-dichloriden lassen sich in analoger Weise zur unter Punkt 7.3.11 beschriebenen Syntheseroute auch 3,3'-Methylenbis(1-alkyl-imidazolium)-tetrakisothiocyanatocobaltate(II) bzw. die entsprechenden 3,3'-(Alkandiyl)bis(1-methylimidazolium)-tetrakisothiocyanatocobaltate(II) generieren (vgl. Abbildung 7.3.13-1).

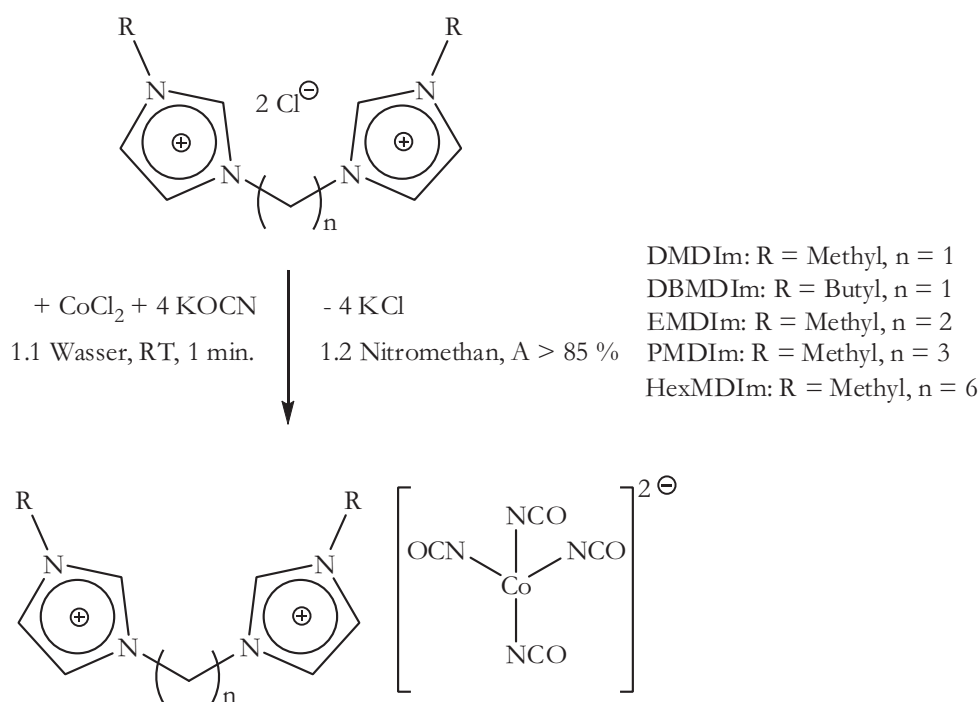


Abb. 7.3.13-1: Syntheschema zur Darstellung von AlkMDIm[Co(NCS)<sub>4</sub>] und DiAlkMDIm[Co(NCO)<sub>4</sub>].

#### 7.3.13.1. DMDIm[Co(NCO)<sub>4</sub>]

3,3'-Methylenbis(1-methyl-imidazolium)-tetrakisocyanatocobaltat(II), blauer Feststoff,

Ausbeute: 91 %. Schmp.: 155 °C. Elementaranalyse für C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>N<sub>8</sub>CoO<sub>4</sub>: C 38,17 (38,53); H 3,62 (3,48); N 27,23 (27,65). IR ( $\nu_{\text{max}}$ / cm<sup>-1</sup>): 3519, 3129, 3105, 3079, 2961, 2933, 2873, 2237, 2174, 1666, 1651, 1615, 1575, 1548, 1461, 1396, 1330, 1255, 1236, 1202, 1162, 1110, 1044, 1026, 948, 845, 772, 740, 695, 653, 612. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Aceton, RT): 634, 614, 581.

#### 7.3.13.2. DBMDIm[Co(NCO)<sub>4</sub>]

3,3'-Methylenbis(1-butyl-imidazolium)-tetrakisocyanatocobaltat(II), blauer Feststoff, Ausbeute: 96 %. Schmp.: 91 °C. Elementaranalyse für C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>N<sub>8</sub>CoO<sub>4</sub>: C 45,06 (46,63); H 5,15 (5,35); N 22,05 (22,90). IR ( $\nu_{\max}$ / cm<sup>-1</sup>): 3519, 3129, 3105, 3079, 2961, 2933, 2873, 2237, 2174, 1666, 1651, 1615, 1575, 1548, 1461, 1396, 1330, 1255, 1236, 1202, 1162, 1110, 1044, 1026, 948, 845, 772, 740, 695, 653, 612. UV/Vis ( $\lambda_{\max}$  /nm in Aceton, RT): 634, 614, 581.

#### 7.3.13.3. EMDIm[Co(NCO)<sub>4</sub>]

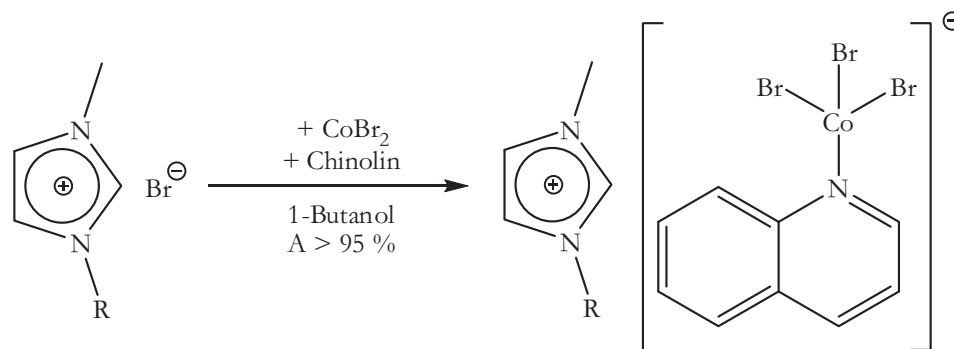
3,3'-(Ethan-1,2-diyl)-bis(1-methylimidazolium)-tetrakisocyanatocobaltat(II), blauer Feststoff, Ausbeute: 88 %. Schmp.: 135 °C. Elementaranalyse für C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>N<sub>8</sub>CoO<sub>4</sub>: C 39,77 (40,11); H 4,00 (3,85); N 25,50 (26,73). IR ( $\nu_{\max}$ / cm<sup>-1</sup>): 3522, 3152, 3129, 3101, 3084, 2180, 1614, 1576, 1562, 1469, 1444, 1334, 1290, 1235, 1186, 1163, 1016, 945, 930, 839, 768, 753, 697, 657, 644, 609. UV/Vis ( $\lambda_{\max}$  /nm in Aceton, RT): 628, 611, 580.

#### 7.3.13.4. PMDIm[Co(NCO)<sub>4</sub>]

3,3'-(Propan-1,3-diyl)-bis(1-methylimidazolium)-tetrakisocyanatocobaltat(II), blauer Feststoff, Ausbeute: 97 %. Schmp.: 95 °C. Elementaranalyse für C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>N<sub>8</sub>CoO<sub>4</sub>: C 40,72 (41,58); H 4,03 (4,19); N 25,09 (25,86). IR ( $\nu_{\max}$ / cm<sup>-1</sup>): 3523, 3148, 3111, 3088, 2960, 2859, 2235, 2194, 2168, 1614, 1572, 1562, 1465, 1446, 1384, 1332, 1272, 1184, 1166, 1107, 1090, 1017, 994, 880, 850, 836, 799, 772, 739, 701, 665, 644, 612. UV/Vis ( $\lambda_{\max}$  /nm in Aceton, RT): 628, 611, 580.

#### 7.3.14. Synthese von AlkMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin]

Durch die Umsetzung von AlkMImBr mit CoBr<sub>2</sub> und Chinolin im Molverhältnis von 1:1:1 in 1-Butanol erhält man 1-Alky-methylimidazolium-tribromidochinolincobaltate(II) AlkMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin] in fast quantitativen Ausbeuten (vgl. Abb. 7.3.14-1).



R = Ethyl, Butyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Allyl, Propargyl

**Abb. 7.3.14-1: Syntheschema zur Darstellung von AlkMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin]**

5 mmol AlkMImBr und 5 mmol Chinolin werden in 25 ml 1-Butanol gelöst. Diese Lösung wird zu einer heißen Lösung von 5 mmol CoBr<sub>2</sub> in 25 ml des gleichen Lösungsmittels gegeben. Die Lösung färbt sich augenblicklich dunkelblau und es beginnt ein blauer Niederschlag auszufallen, der in der Siedehitze vollständig gelöst werden kann. Die butanolische Lösung wird über Nacht im Kühlschrank aufbewahrt und dann vom blauen Niederschlag filtriert. Der Niederschlag wird mehrmals gründlich mit Diethylether gewaschen und anschließend im Diffusionspumpenvakuum getrocknet. Man erhält so hellblaue Pulver in Ausbeuten > 95 %.

#### 7.3.14.1. EMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin]

1-Ethyl-3-methylimidazolium-tribromidochinolinocobaltat(II), hellblauer Feststoff, Ausbeute: 95 %. Schmp.: 137 °C. Elementaranalyse für C<sub>15</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>CoBr<sub>3</sub>: C 33,07 (33,43); H 3,30 (3,37); N 7,68 (7,80). IR ( $\nu_{\text{max}}$ / cm<sup>-1</sup>): 3150, 3107, 3082, 2980, 2950, 2881, 1621, 1592, 1570, 1508, 1455, 1438, 1397, 1377, 1341, 1310, 1258, 1234, 1200, 1164, 1126, 1088, 1055, 1025, 991, 956, 867, 848, 814, 780, 755, 733, 708, 635, 619, 529. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Acetonitril, RT): 204, 263, 300, 312, 618, 633, 693.

#### 7.3.14.2. BMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin]

1-Butyl-3-methylimidazolium-tribromidochinolinocobaltat(II), hellblauer Feststoff, Ausbeute: 96 %. Schmp.: 105 °C. Elementaranalyse für C<sub>17</sub>H<sub>22</sub>N<sub>3</sub>CoBr<sub>3</sub>: C 36,25 (36,01); H 3,84 (3,91); N 7,24 (7,41). IR ( $\nu_{\text{max}}$ / cm<sup>-1</sup>): 3142, 3117, 3097, 3078, 2956, 2931, 2871, 1623, 1568, 1559, 1510, 1462, 1450, 1402, 1374, 1311, 1238, 1161, 1133, 1091, 1056, 1021,

957, 845, 801, 778, 764, 749, 735, 700, 649, 623, 597. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Acetonitril, RT): 204, 263, 300, 312, 618, 633, 693.

#### 7.3.17.3. HexMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin]

1-Hexyl-3-methylimidazolium-tribromidochinolincobaltat(II), hellblauer Feststoff, Ausbeute: 97 %. Schmp.: 67 °C. Elementaranalyse für C<sub>19</sub>H<sub>26</sub>N<sub>3</sub>CoBr<sub>3</sub>: C 37,95 (38,35); H 4,41 (4,40); N 6,96 (7,06). IR ( $\nu_{\text{max}}$  / cm<sup>-1</sup>): 3137, 3101, 3074, 2952, 2927, 2856, 1620, 1593, 1582, 1567, 1563, 1508, 1463, 1438, 1400, 1375, 1336, 1311, 1236, 1161, 1130, 1102, 1091, 1054, 1021, 955, 810, 782, 773, 736, 648, 633, 618, 528. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Acetonitril, RT): 204, 263, 300, 312, 618, 633, 693.

#### 7.3.17.4. HeptMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin]

1-Heptyl-3-methylimidazolium-tribromidochinolincobaltat(II), hellblauer Feststoff, Ausbeute: 81 %. Schmp.: 90 °C. Elementaranalyse für C<sub>20</sub>H<sub>28</sub>N<sub>3</sub>CoBr<sub>3</sub>: C 39,12 (39,44); H 4,49 (4,63); N 6,81 (6,90). IR ( $\nu_{\text{max}}$  / cm<sup>-1</sup>): 3152, 3101, 3072, 2948, 2925, 2864, 2846, 1620, 1592, 1568, 1509, 1464, 1453, 1397, 1374, 1335, 1313, 1266, 1236, 1163, 1130, 1090, 1054, 1023, 995, 973, 957, 849, 811, 780, 762, 736, 651, 634, 624, 528. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Acetonitril, RT): 204, 263, 300, 312, 618, 633, 693.

#### 7.3.14.5. OctMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin]

1-Methyl-3-octylimidazolium-tribromidochinolincobaltat(II), hellblauer Feststoff, Ausbeute: 96 %. Schmp.: 91 °C. Elementaranalyse für C<sub>21</sub>H<sub>30</sub>N<sub>3</sub>CoBr<sub>3</sub>: C 39,92 (40,48); H 5,00 (4,85); N 6,70 (6,74). IR ( $\nu_{\text{max}}$  / cm<sup>-1</sup>): 3138, 3096, 3065, 2950, 2923, 2852, 1620, 1592, 1567, 1509, 1452, 1397, 1374, 1336, 1312, 1235, 1161, 1129, 1089, 1055, 1022, 995, 973, 956, 848, 811, 780, 759, 736, 652, 633, 622, 528. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Acetonitril, RT): 204, 263, 300, 312, 618, 633, 693.

#### 7.3.14.6. NonMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin]

1-Methyl-3-nonylimidazolium-tribromidochinolincobaltat(II), hellblauer Feststoff, Ausbeute: 95 %. Schmp.: 115 °C. Elementaranalyse für C<sub>22</sub>H<sub>32</sub>N<sub>3</sub>CoBr<sub>3</sub>: C 41,25 (41,47); H 5,06 (5,06); N 6,75 (6,59). IR ( $\nu_{\text{max}}$  / cm<sup>-1</sup>): 3133, 3093, 3068, 2922, 2855, 1620, 1594, 1562, 1506, 1470, 1462, 1437, 1423, 1377, 1358, 1314, 1239, 1203, 1162, 1129, 1103, 1090, 1055, 1021, 979, 958, 865, 820, 776, 757, 739, 694, 649, 635, 622, 600, 529. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Acetonitril, RT): 204, 263, 300, 312, 618, 633, 693.

#### 7.3.14.7. AllylMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin]

1-Allyl-3-methylimidazolium-tribromidochinolincobaltat(II), hellblauer Feststoff, Ausbeute: 99 %. Schmp.: 117 °C. Elementaranalyse für C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>3</sub>CoBr<sub>3</sub>: C 33,64 (34,88); H 3,26 (3,29); N 7,68 (7,63). IR ( $\nu_{\text{max}}$ / cm<sup>-1</sup>): 3159, 3127, 3102, 3058, 2950, 1593, 1582, 1558, 1505, 1441, 1421, 1396, 1385, 1375, 1312, 1283, 1235, 1199, 1159, 1126, 1103, 1024, 1001, 971, 958, 912, 847, 817, 784, 745, 734, 678, 634, 624, 619, 565, 528. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Acetonitril, RT): 204, 263, 300, 312, 618, 633, 693.

#### 7.3.14.8. PropargylMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin]

1-Methyl-3-propargylimidazolium-tribromidochinolincobaltat(II), hellblauer Feststoff, Ausbeute: 96 %. Schmp.: 136 °C. Elementaranalyse für C<sub>16</sub>H<sub>16</sub>N<sub>3</sub>CoBr<sub>3</sub>: C 34,64 (35,01); H 2,84 (2,94); N 7,62 (7,65). IR ( $\nu_{\text{max}}$ / cm<sup>-1</sup>): 3258, 3149, 3095, 2943, 2918, 1620, 1592, 1570, 1508, 1461, 1436, 1415, 1398, 1374, 1343, 1312, 1236, 1162, 1145, 1128, 1107, 1056, 1024, 975, 956, 863, 843, 808, 780, 752, 740, 678, 635, 614, 528. UV/Vis ( $\lambda_{\text{max}}$  /nm in Acetonitril, RT): 204, 263, 300, 312, 618, 633, 693.

## 7.4. Kristallographische Daten

### 7.4.1. (PropargylMIm)<sub>2</sub>[CoBr<sub>4</sub>]

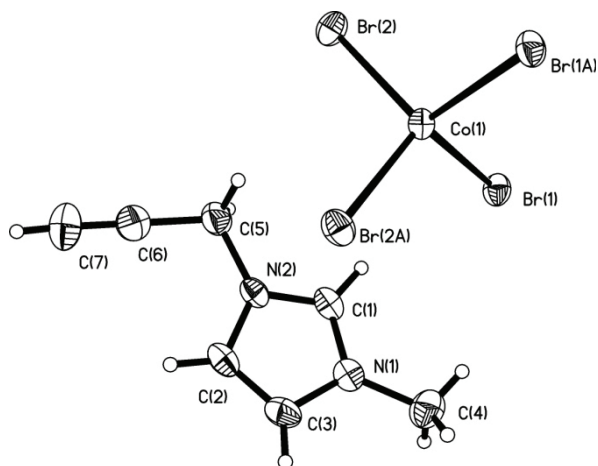


Tabelle 1. Kristallographische Daten der Verbindung und Messparameter:

Summenformel	$C_{14}H_{18}Br_4CoN_4$	
Molmasse	620,89	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0,71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	$C2/c$	
Gitterparameter	$a = 14,1341(4)$ Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 11,0205(4)$ Å	$\beta = 90,7700(10)^\circ$ .
	$c = 13,5133(5)$ Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	$2104,71(12)$ Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Dichte (berechnet)	$1,959$ Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	$8,412$ mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1188	
Kristallgröße	$0,20 \times 0,15 \times 0,10$ mm <sup>3</sup>	
Messbereich	2,34 bis $26,42^\circ$ .	
Indexbereich	$-16 \leq h \leq 17$ , $-13 \leq k \leq 13$ , $-16 \leq l \leq 16$	
Gemessene Reflexe	15865	
Symmetrieunabhängige Reflexe	2161 [ $R(\text{int}) = 0.0262$ ]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 26,42^\circ$	99,5 %	
Absorptionskorrektur	semiempirisch	
Max. und min. Transmission	0,4867 und 0,2840	



Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares in F <sup>2</sup>
Daten / Einschränkungen / Parameter	2161 / 0 / 141
GooF in F <sup>2</sup>	1,012
[I>2sigma(I)]	R1 = 0,0143, wR2 = 0,0311
Alle Daten	R1 = 0,0193, wR2 = 0,0319
Restelektronendichte min.; max.	0,272 und -0,309 e.Å <sup>-3</sup>

Tabelle 2. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ):

	x	y	z	U(eq)
Br(1)	704(1)	2400(1)	1282(1)	27(1)
Br(2)	-1182(1)	-181(1)	1703(1)	30(1)
Co(1)	0	1075(1)	2500	21(1)
N(1)	2951(1)	118(1)	1161(1)	28(1)
N(2)	1955(1)	-1351(1)	962(1)	26(1)
C(1)	2097(1)	-174(2)	816(1)	27(1)
C(2)	2749(1)	-1829(2)	1422(1)	33(1)
C(3)	3368(1)	-915(2)	1539(1)	34(1)
C(5)	1045(1)	-1954(2)	742(2)	37(1)
C(4)	3367(2)	1343(2)	1155(2)	43(1)
C(6)	1101(1)	-3262(2)	926(1)	36(1)
C(7)	1147(2)	-4308(2)	1083(2)	48(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] :

Br(1)-Co(1)	2.4240(2)
Br(2)-Co(1)	2.4125(2)
Co(1)-Br(2)#1	2.4125(2)
Co(1)-Br(1)#1	2.4240(2)
N(1)-C(1)	1.327(2)
N(1)-C(3)	1.377(2)
N(1)-C(4)	1.472(2)
N(2)-C(1)	1.328(2)
N(2)-C(2)	1.379(2)

N(2)-C(5)	1.475(2)
C(2)-C(3)	1.343(3)
C(5)-C(6)	1.464(3)
C(6)-C(7)	1.174(3)
Br(2)-Co(1)-Br(2)#1	109.925(14)
Br(2)-Co(1)-Br(1)#1	111.127(6)
Br(2)#1-Co(1)-Br(1)#1	109.335(6)
Br(2)-Co(1)-Br(1)	109.335(6)
Br(2)#1-Co(1)-Br(1)	111.127(6)
Br(1)#1-Co(1)-Br(1)	105.937(14)
C(1)-N(1)-C(3)	108.23(15)
C(1)-N(1)-C(4)	125.54(16)
C(3)-N(1)-C(4)	126.21(17)
C(1)-N(2)-C(2)	108.46(15)
C(1)-N(2)-C(5)	122.91(14)
C(2)-N(2)-C(5)	128.34(16)
N(1)-C(1)-N(2)	108.84(15)
C(3)-C(2)-N(2)	106.96(16)
C(2)-C(3)-N(1)	107.50(17)
C(6)-C(5)-N(2)	111.37(15)
C(7)-C(6)-C(5)	179.4(2)

---

Symmetrietransformationen:

#1 -x,y,-z+1/2

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ):

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Br(1)	32(1)	22(1)	26(1)	4(1)	3(1)	-2(1)
Br(2)	33(1)	29(1)	26(1)	-2(1)	-4(1)	-6(1)
Co(1)	26(1)	19(1)	20(1)	0	0(1)	0
N(1)	32(1)	29(1)	24(1)	2(1)	3(1)	3(1)
N(2)	29(1)	26(1)	23(1)	-3(1)	-1(1)	8(1)
C(1)	34(1)	28(1)	20(1)	-1(1)	-1(1)	9(1)
C(2)	34(1)	30(1)	34(1)	5(1)	-2(1)	11(1)

C(3)	29(1)	40(1)	33(1)	6(1)	-4(1)	7(1)
C(5)	35(1)	29(1)	46(1)	-7(1)	-6(1)	4(1)
C(4)	45(1)	38(1)	46(1)	5(1)	5(1)	-8(1)
C(6)	40(1)	37(1)	32(1)	-8(1)	2(1)	0(1)
C(7)	70(2)	32(1)	42(1)	-2(1)	5(1)	-3(1)

#### 7.4.2. (DBTMI<sub>m</sub>)<sub>2</sub>[CoBr<sub>4</sub>]

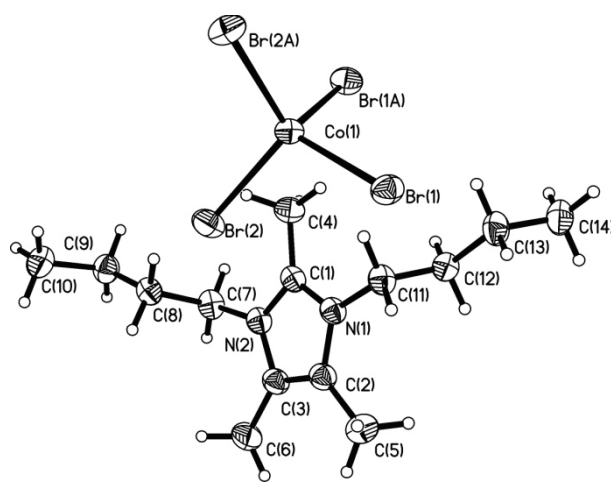


Tabelle 1. Kristallographische Daten der Verbindung und Messparameter:

Summenformel	$\text{C}_{28}\text{H}_{54}\text{Br}_4\text{CoN}_4$	
Molmasse	825.32	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pbcn	
Gitterparameter	$a = 14.6782(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 15.0768(6)$ Å	$\beta = 90^\circ$ .
	$c = 16.1524(6)$ Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	$3574.5(2)$ Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Dichte (berechnet)	$1.534$ Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	$4.973$ mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1668	
Kristallgröße	$0.65 \times 0.29 \times 0.26$ mm <sup>3</sup>	
Messbereich	4.56 bis $30.00^\circ$ .	

Indexbereich	-20<=h<=20, -18<=k<=21, -15<=l<=22
Gemessene Reflexe	53715
Symmetrieunabhängige Reflexe	5204 [R(int) = 0.0406]
Vollständigkeit bis Theta = 30.00°	99.6 %
Absorptionskorrektur	semiempirisch
Max. und min. Transmission	0.3579 und 0.1404
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares in F <sup>2</sup>
Daten / Einschränkungen / Parameter	5204 / 0 / 168
GooF in F <sup>2</sup>	1.058
[I>2sigma(I)]	R1 = 0.0267, wR2 = 0.0620
Alle Daten	R1 = 0.0452, wR2 = 0.0708
Restelektronendichte min.; max.	0.934 und -0.477 e.Å <sup>-3</sup>

Tabelle 2. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ):

	x	y	z	U(eq)
Co(1)	0	1783(1)	2500	26(1)
Br(1)	782(1)	806(1)	1549(1)	34(1)
Br(2)	1152(1)	2682(1)	3167(1)	37(1)
N(1)	2326(1)	754(1)	4377(1)	30(1)
N(2)	2497(1)	1564(1)	5465(1)	30(1)
C(12)	1710(1)	-706(1)	3938(1)	32(1)
C(7)	2271(2)	2134(2)	6174(1)	34(1)
C(2)	3258(1)	872(1)	4487(2)	33(1)
C(3)	3365(1)	1384(1)	5163(2)	34(1)
C(5)	3942(2)	467(2)	3922(2)	48(1)
C(1)	1882(1)	1175(1)	4978(1)	29(1)
C(11)	1890(2)	253(1)	3707(1)	33(1)
C(8)	2066(2)	3078(1)	5913(1)	33(1)
C(4)	885(1)	1203(2)	5096(2)	37(1)
C(9)	1733(2)	3627(2)	6637(2)	39(1)
C(13)	1196(2)	-1173(2)	3253(2)	40(1)
C(6)	4201(2)	1719(2)	5588(2)	46(1)
C(10)	1633(2)	4602(2)	6414(2)	50(1)
C(14)	1030(2)	-2146(2)	3447(2)	50(1)

---

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] :

---

Co(1)-Br(1)#1	2.4175(3)
Co(1)-Br(1)	2.4175(3)
Co(1)-Br(2)	2.4198(3)
Co(1)-Br(2)#1	2.4198(3)
N(1)-C(1)	1.330(3)
N(1)-C(2)	1.390(3)
N(1)-C(11)	1.467(3)
N(2)-C(1)	1.333(3)
N(2)-C(3)	1.391(3)
N(2)-C(7)	1.470(3)
C(12)-C(13)	1.515(3)
C(12)-C(11)	1.517(3)
C(7)-C(8)	1.515(3)
C(2)-C(3)	1.345(3)
C(2)-C(5)	1.488(3)
C(3)-C(6)	1.495(3)
C(1)-C(4)	1.476(3)
C(8)-C(9)	1.513(3)
C(9)-C(10)	1.520(3)
C(13)-C(14)	1.519(4)
Br(1)#1-Co(1)-Br(1)	104.978(18)
Br(1)#1-Co(1)-Br(2)	112.939(8)
Br(1)-Co(1)-Br(2)	107.013(8)
Br(1)#1-Co(1)-Br(2)#1	107.013(8)
Br(1)-Co(1)-Br(2)#1	112.939(8)
Br(2)-Co(1)-Br(2)#1	111.847(19)
C(1)-N(1)-C(2)	109.14(18)
C(1)-N(1)-C(11)	124.72(17)
C(2)-N(1)-C(11)	126.13(19)
C(1)-N(2)-C(3)	109.08(18)
C(1)-N(2)-C(7)	124.39(18)
C(3)-N(2)-C(7)	126.43(18)

C(13)-C(12)-C(11)	110.49(18)
N(2)-C(7)-C(8)	112.16(18)
C(3)-C(2)-N(1)	106.99(19)
C(3)-C(2)-C(5)	130.8(2)
N(1)-C(2)-C(5)	122.2(2)
C(2)-C(3)-N(2)	106.82(18)
C(2)-C(3)-C(6)	131.5(2)
N(2)-C(3)-C(6)	121.7(2)
N(1)-C(1)-N(2)	107.96(17)
N(1)-C(1)-C(4)	126.49(19)
N(2)-C(1)-C(4)	125.5(2)
N(1)-C(11)-C(12)	112.63(17)
C(9)-C(8)-C(7)	111.28(19)
C(8)-C(9)-C(10)	112.1(2)
C(12)-C(13)-C(14)	112.2(2)

---

Symmetrietransformationen:

#1 -x,y,-z+1/2

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ):

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Co(1)	22(1)	32(1)	24(1)	0	0(1)	0
Br(1)	30(1)	41(1)	31(1)	-5(1)	1(1)	3(1)
Br(2)	30(1)	44(1)	37(1)	-9(1)	3(1)	-9(1)
N(1)	32(1)	30(1)	27(1)	1(1)	-6(1)	-2(1)
N(2)	34(1)	31(1)	26(1)	1(1)	-7(1)	-2(1)
C(12)	36(1)	32(1)	28(1)	0(1)	-2(1)	2(1)
C(7)	45(1)	35(1)	23(1)	2(1)	-5(1)	-2(1)
C(2)	32(1)	33(1)	36(1)	2(1)	-4(1)	-2(1)
C(3)	31(1)	33(1)	38(1)	3(1)	-6(1)	-3(1)
C(5)	38(1)	49(1)	57(2)	-6(1)	5(1)	2(1)
C(1)	32(1)	28(1)	26(1)	3(1)	-6(1)	-3(1)
C(11)	39(1)	34(1)	25(1)	-2(1)	-6(1)	-1(1)
C(8)	37(1)	33(1)	30(1)	4(1)	-3(1)	-3(1)
C(4)	31(1)	45(1)	34(1)	1(1)	-3(1)	-1(1)

C(9)	44(1)	36(1)	36(1)	2(1)	4(1)	1(1)
C(13)	49(1)	35(1)	35(1)	-9(1)	-3(1)	0(1)
C(6)	36(1)	47(1)	55(2)	-5(1)	-13(1)	-5(1)
C(10)	50(1)	39(1)	60(2)	4(1)	0(1)	7(1)
C(14)	53(1)	36(1)	60(2)	-12(1)	5(1)	-1(1)

### 7.4.3. DEMDIm[CoCl<sub>4</sub>]

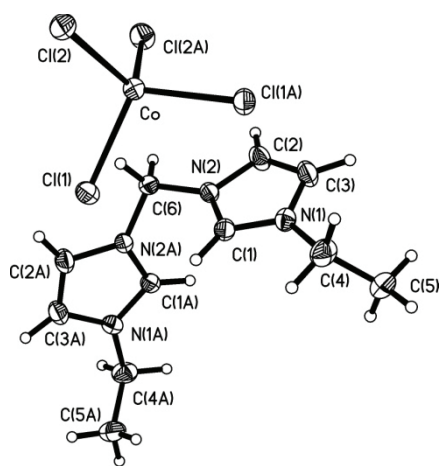


Tabelle 1. Kristallographische Daten der Verbindung und Messparameter:

Summenformel	C <sub>11</sub> H <sub>18</sub> Cl <sub>4</sub> CoN <sub>4</sub>		
Molmasse	407.02		
Temperatur	173(2) K		
Wellenlänge	0.71073 Å		
Kristallsystem	Monoklin		
Raumgruppe	C2/c		
Gitterparameter	a = 7.7772(8) Å	α = 90°.	
	b = 14.7619(16) Å	β = 96.716(6)°.	
	c = 14.7480(15) Å	γ = 90°.	
Volumen	1681.5(3) Å <sup>3</sup>		
Z	4		
Dichte (berechnet)	1.608 Mg/m <sup>3</sup>		
Absorptionskoeffizient	1.650 mm <sup>-1</sup>		
F(000)	828		
Kristallgröße	0.28 x 0.18 x 0.13 mm <sup>3</sup>		
Messbereich	4.28 bis 33.20°.		

Indexbereich	-11<=h<=11, -18<=k<=22, -21<=l<=22
Gemessene Reflexe	10375
Symmetrieunabhängige Reflexe	3193 [R(int) = 0.0343]
Vollständigkeit bis Theta = 33.20°	99.0 %
Absorptionskorrektur	semiempirisch
Max. und min. Transmission	0.8141 und 0.6551
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares in F <sup>2</sup>
Daten / Einschränkungen / Parameter	3193 / 0 / 124
Goof in F <sup>2</sup>	1.085
[I>2sigma(I)]	R1 = 0.0264, wR2 = 0.0677
Alle Daten	R1 = 0.0304, wR2 = 0.0693
Restelektronendichte min.; max.	0.731 und -0.257 e.Å <sup>-3</sup>

Tabelle 2. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ):

	x	y	z	U(eq)
C(5)	2128(2)	-528(1)	4520(1)	43(1)
Co	0	3272(1)	2500	20(1)
Cl(1)	838(1)	2373(1)	1371(1)	24(1)
Cl(2)	-2233(1)	4144(1)	1852(1)	29(1)
N(2)	4298(1)	1878(1)	3180(1)	19(1)
C(6)	5000	2438(1)	2500	21(1)
N(1)	2689(1)	931(1)	3804(1)	22(1)
C(4)	1395(2)	224(1)	3908(1)	32(1)
C(3)	3573(2)	1427(1)	4497(1)	29(1)
C(1)	3127(1)	1219(1)	3016(1)	22(1)
C(2)	4591(2)	2018(1)	4110(1)	28(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] :

C(5)-C(4)	1.5002(19)
Co-Cl(2)#1	2.2797(3)
Co-Cl(2)	2.2797(3)
Co-Cl(1)	2.2835(3)



Co-Cl(1)#1	2.2835(3)
N(2)-C(1)	1.3350(12)
N(2)-C(2)	1.3793(13)
N(2)-C(6)	1.4541(12)
C(6)-N(2)#2	1.4541(12)
N(1)-C(1)	1.3191(12)
N(1)-C(3)	1.3741(14)
N(1)-C(4)	1.4705(14)
C(3)-C(2)	1.3486(16)
Cl(2)#1-Co-Cl(2)	111.252(18)
Cl(2)#1-Co-Cl(1)	111.427(11)
Cl(2)-Co-Cl(1)	106.919(11)
Cl(2)#1-Co-Cl(1)#1	106.919(11)
Cl(2)-Co-Cl(1)#1	111.427(11)
Cl(1)-Co-Cl(1)#1	108.923(17)
C(1)-N(2)-C(2)	108.56(8)
C(1)-N(2)-C(6)	126.38(8)
C(2)-N(2)-C(6)	124.66(8)
N(2)#2-C(6)-N(2)	110.69(11)
C(1)-N(1)-C(3)	108.98(9)
C(1)-N(1)-C(4)	124.80(9)
C(3)-N(1)-C(4)	126.16(9)
N(1)-C(4)-C(5)	111.81(11)
C(2)-C(3)-N(1)	107.27(9)
N(1)-C(1)-N(2)	108.46(8)
C(3)-C(2)-N(2)	106.72(9)

---

Symmetrietransformationen:

#1 -x,y,-z+1/2   #2 -x+1,y,-z+1/2

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ):

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
<hr/>						
C(5)	68(1)	24(1)	41(1)	5(1)	19(1)	1(1)
Co	21(1)	20(1)	19(1)	0	2(1)	0

Cl(1)	27(1)	25(1)	20(1)	-2(1)	3(1)	2(1)
Cl(2)	31(1)	28(1)	27(1)	3(1)	3(1)	10(1)
N(2)	21(1)	20(1)	17(1)	-1(1)	2(1)	-1(1)
C(6)	24(1)	18(1)	21(1)	0	6(1)	0
N(1)	22(1)	22(1)	22(1)	3(1)	4(1)	0(1)
C(4)	30(1)	27(1)	39(1)	3(1)	11(1)	-6(1)
C(3)	36(1)	34(1)	18(1)	-1(1)	5(1)	-5(1)
C(1)	24(1)	21(1)	20(1)	1(1)	1(1)	-3(1)
C(2)	34(1)	33(1)	18(1)	-3(1)	1(1)	-8(1)

#### 7.4.4. DBMDIm[CoCl<sub>4</sub>]

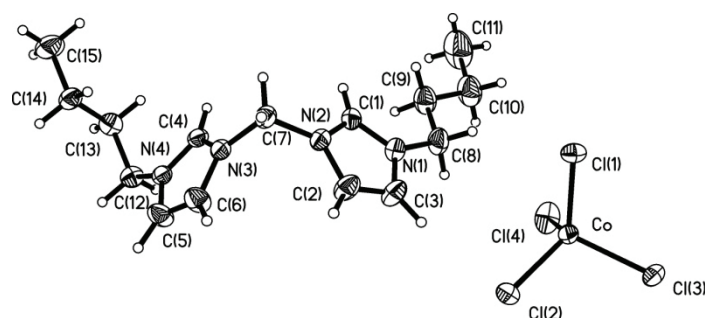


Tabelle 1. Kristallographische Daten der Verbindung und Messparameter:

Summenformel	C <sub>15</sub> H <sub>26</sub> Cl <sub>4</sub> CoN <sub>4</sub>	
Molmasse	463.13	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/c	
Gitterparameter	a = 13.6443(9) Å	α = 90°.
	b = 16.2591(9) Å	β = 90.467(2)°.
	c = 9.8070(6) Å	γ = 90°.
Volumen	2175.6(2) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.414 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	1.285 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	956	
Kristallgröße	0.95 x 0.30 x 0.20 mm <sup>3</sup>	

Messbereich	3.24 bis 30.00°.
Indexbereich	-19<=h<=19, -22<=k<=12, -13<=l<=13
Gemessene Reflexe	25395
Symmetrieunabhängige Reflexe	6328 [R(int) = 0.0333]
Vollständigkeit bis Theta = 30.00°	99.7 %
Absorptionskorrektur	semiempirisch
Max. und min. Transmission	0.7831 und 0.3749
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares in F <sup>2</sup>
Daten / Einschränkungen / Parameter	6328 / 0 / 217
Goof in F <sup>2</sup>	1.071
[I>2sigma(I)]	R1 = 0.0318, wR2 = 0.0805
Alle Daten	R1 = 0.0392, wR2 = 0.0886
Restelektronendichte min.; max.	0.603 und -0.341 e.Å <sup>-3</sup>

Tabelle 2. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ):

	x	y	z	U(eq)
Co	2489(1)	5770(1)	7088(1)	26(1)
Cl(1)	2327(1)	4588(1)	8295(1)	30(1)
Cl(2)	3785(1)	6504(1)	7946(1)	37(1)
Cl(3)	1143(1)	6542(1)	7556(1)	42(1)
Cl(4)	2593(1)	5502(1)	4844(1)	47(1)
N(1)	5378(1)	4156(1)	7280(1)	31(1)
N(3)	8442(1)	3832(1)	8316(1)	26(1)
N(4)	9630(1)	4045(1)	6920(1)	25(1)
N(2)	6686(1)	3892(1)	8443(1)	27(1)
C(4)	8877(1)	3565(1)	7184(2)	26(1)
C(1)	6085(1)	3612(1)	7470(2)	30(1)
C(13)	10581(1)	3088(1)	5441(2)	33(1)
C(5)	9672(1)	4659(1)	7893(2)	38(1)
C(12)	10283(1)	3972(1)	5731(2)	31(1)
C(3)	5531(1)	4809(1)	8148(2)	39(1)
C(7)	7570(1)	3474(1)	8916(2)	30(1)
C(14)	11142(1)	2674(1)	6593(2)	35(1)
C(2)	6345(1)	4647(1)	8874(2)	38(1)

C(6)	8932(1)	4528(1)	8765(2)	39(1)
C(8)	4536(1)	4091(1)	6330(2)	40(1)
C(9)	4622(1)	3386(1)	5363(2)	44(1)
C(15)	11446(2)	1803(1)	6219(3)	58(1)
C(10)	3700(2)	3296(2)	4486(3)	56(1)
C(11)	3740(2)	2547(2)	3605(4)	86(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] :

Co-Cl(4)	2.2493(5)
Co-Cl(1)	2.2701(4)
Co-Cl(3)	2.2736(5)
Co-Cl(2)	2.2885(5)
N(1)-C(1)	1.322(2)
N(1)-C(3)	1.375(2)
N(1)-C(8)	1.477(2)
N(3)-C(4)	1.3358(19)
N(3)-C(6)	1.383(2)
N(3)-C(7)	1.4530(19)
N(4)-C(4)	1.3175(19)
N(4)-C(5)	1.382(2)
N(4)-C(12)	1.4776(19)
N(2)-C(1)	1.333(2)
N(2)-C(2)	1.381(2)
N(2)-C(7)	1.4568(19)
C(13)-C(14)	1.517(2)
C(13)-C(12)	1.522(2)
C(5)-C(6)	1.346(3)
C(3)-C(2)	1.340(2)
C(14)-C(15)	1.522(2)
C(8)-C(9)	1.492(3)
C(9)-C(10)	1.525(3)
C(10)-C(11)	1.495(4)
Cl(4)-Co-Cl(1)	110.677(19)
Cl(4)-Co-Cl(3)	111.25(2)

Cl(1)-Co-Cl(3)	106.266(18)
Cl(4)-Co-Cl(2)	113.96(2)
Cl(1)-Co-Cl(2)	109.136(17)
Cl(3)-Co-Cl(2)	105.143(18)
C(1)-N(1)-C(3)	108.80(14)
C(1)-N(1)-C(8)	127.13(14)
C(3)-N(1)-C(8)	124.06(14)
C(4)-N(3)-C(6)	108.29(13)
C(4)-N(3)-C(7)	125.23(13)
C(6)-N(3)-C(7)	126.38(13)
C(4)-N(4)-C(5)	108.64(13)
C(4)-N(4)-C(12)	125.72(13)
C(5)-N(4)-C(12)	125.52(13)
C(1)-N(2)-C(2)	108.39(13)
C(1)-N(2)-C(7)	124.89(13)
C(2)-N(2)-C(7)	126.68(14)
N(4)-C(4)-N(3)	108.87(13)
N(1)-C(1)-N(2)	108.44(14)
C(14)-C(13)-C(12)	114.41(13)
C(6)-C(5)-N(4)	107.29(14)
N(4)-C(12)-C(13)	112.74(12)
C(2)-C(3)-N(1)	107.38(15)
N(3)-C(7)-N(2)	111.31(12)
C(13)-C(14)-C(15)	111.67(17)
C(3)-C(2)-N(2)	106.99(15)
C(5)-C(6)-N(3)	106.88(14)
N(1)-C(8)-C(9)	113.07(15)
C(8)-C(9)-C(10)	111.32(17)
C(11)-C(10)-C(9)	111.7(2)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ):

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Co	26(1)	23(1)	29(1)	3(1)	1(1)	1(1)
Cl(1)	41(1)	23(1)	28(1)	2(1)	2(1)	-1(1)

Cl(2)	31(1)	29(1)	52(1)	1(1)	-2(1)	-6(1)
Cl(3)	30(1)	28(1)	68(1)	-8(1)	0(1)	6(1)
Cl(4)	47(1)	70(1)	26(1)	8(1)	2(1)	10(1)
N(1)	26(1)	34(1)	33(1)	-1(1)	1(1)	4(1)
N(3)	25(1)	24(1)	29(1)	-1(1)	0(1)	2(1)
N(4)	26(1)	23(1)	26(1)	-1(1)	-1(1)	2(1)
N(2)	27(1)	26(1)	29(1)	-1(1)	2(1)	4(1)
C(4)	29(1)	20(1)	29(1)	-2(1)	-2(1)	3(1)
C(1)	24(1)	29(1)	35(1)	-3(1)	2(1)	0(1)
C(13)	38(1)	34(1)	26(1)	-7(1)	5(1)	-1(1)
C(5)	39(1)	34(1)	42(1)	-13(1)	4(1)	-9(1)
C(12)	37(1)	31(1)	26(1)	4(1)	4(1)	1(1)
C(3)	42(1)	37(1)	39(1)	-7(1)	0(1)	14(1)
C(7)	27(1)	30(1)	32(1)	6(1)	2(1)	4(1)
C(14)	36(1)	29(1)	40(1)	-3(1)	3(1)	6(1)
C(2)	43(1)	35(1)	37(1)	-10(1)	-3(1)	12(1)
C(6)	39(1)	39(1)	38(1)	-16(1)	5(1)	-7(1)
C(8)	29(1)	48(1)	44(1)	-3(1)	-7(1)	4(1)
C(9)	34(1)	55(1)	42(1)	-10(1)	-4(1)	0(1)
C(15)	54(1)	32(1)	87(2)	-7(1)	14(1)	10(1)
C(10)	40(1)	70(1)	59(1)	-16(1)	-10(1)	-4(1)
C(11)	59(2)	108(2)	92(2)	-51(2)	-12(2)	-9(2)

#### 7.4.5. (DMIm)<sub>2</sub>[Co(NCO)<sub>4</sub>]

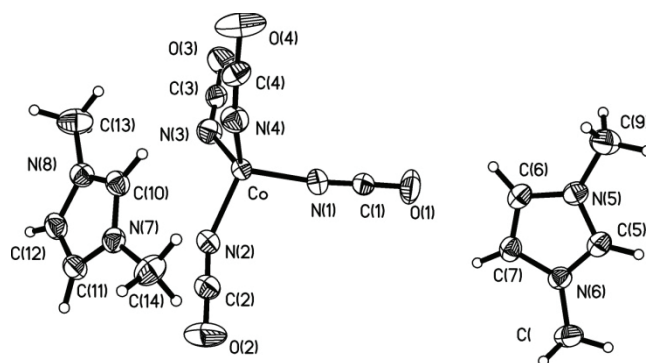


Tabelle 1. Kristallographische Daten der Verbindung und Messparameter:

Summenformel



Molmasse	421.29	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/c	
Gitterparameter	a = 16.1101(7) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 7.0292(3) Å	$\beta = 96.429(3)^\circ$ .
	c = 17.0890(8) Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	1923.01(15) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.455 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	0.930 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	868	
Kristallgröße	0.62 x 0.30 x 0.15 mm <sup>3</sup>	
Messbereich	2.40 bis 30.00°.	
Indexbereich	-22<=h<=19, -9<=k<=9, -24<=l<=21	
Gemessene Reflexe	29172	
Symmetrieunabhängige Reflexe	5578 [R(int) = 0.0289]	
Vollständigkeit bis Theta = 30.00°	99.8 %	
Absorptionskorrektur	semiempirisch	
Max. und min. Transmission	0.8731 und 0.5964	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares in F <sup>2</sup>	
Daten / Einschränkungen / Parameter	5578 / 0 / 244	
GooF in F <sup>2</sup>	1.040	
[I>2sigma(I)]	R1 = 0.0313, wR2 = 0.0838	
Alle Daten	R1 = 0.0426, wR2 = 0.0908	
Restelektronendichte min.; max.	0.492 und -0.274 e.Å <sup>-3</sup>	

Tabelle 2. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ):

	x	y	z	U(eq)
N(7)	4069(1)	3652(2)	3626(1)	31(1)
N(8)	4148(1)	4322(2)	2407(1)	32(1)
C(10)	3634(1)	3818(2)	2926(1)	32(1)
C(11)	4889(1)	4084(2)	3556(1)	36(1)

C(12)	4940(1)	4498(2)	2794(1)	36(1)
C(14)	3718(1)	3181(3)	4359(1)	45(1)
C(13)	3907(1)	4675(3)	1571(1)	52(1)
Co	2700(1)	8962(1)	2756(1)	29(1)
N(5)	-1066(1)	12192(2)	5248(1)	33(1)
N(1)	2021(1)	10837(2)	3236(1)	42(1)
C(3)	2681(1)	10683(2)	1173(1)	36(1)
N(6)	-67(1)	13398(2)	6038(1)	32(1)
N(2)	3681(1)	8466(2)	3519(1)	38(1)
C(2)	4002(1)	8161(2)	4149(1)	37(1)
C(1)	1524(1)	11749(2)	3501(1)	34(1)
C(6)	-360(1)	12158(2)	4864(1)	33(1)
C(4)	1545(1)	5785(2)	2135(1)	37(1)
N(3)	2986(1)	9991(2)	1745(1)	42(1)
N(4)	2049(1)	6618(2)	2521(1)	43(1)
C(7)	267(1)	12913(2)	5359(1)	34(1)
O(1)	1022(1)	12702(2)	3776(1)	65(1)
C(5)	-871(1)	12959(2)	5957(1)	35(1)
O(3)	2384(1)	11423(3)	566(1)	64(1)
O(4)	997(1)	4915(2)	1756(1)	76(1)
C(	391(1)	14280(3)	6734(1)	42(1)
C(9)	-1893(1)	11496(3)	4931(1)	46(1)
O(2)	4345(1)	7830(2)	4792(1)	71(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] :

N(7)-C(10)	1.322(2)
N(7)-C(11)	1.374(2)
N(7)-C(14)	1.469(2)
N(8)-C(10)	1.328(2)
N(8)-C(12)	1.376(2)
N(8)-C(13)	1.459(2)
C(11)-C(12)	1.346(2)
Co-N(1)	1.9512(14)
Co-N(2)	1.9630(14)
Co-N(4)	1.9710(15)



Co-N(3)	1.9744(14)
N(5)-C(5)	1.331(2)
N(5)-C(6)	1.375(2)
N(5)-C(9)	1.465(2)
N(1)-C(1)	1.157(2)
C(3)-N(3)	1.152(2)
C(3)-O(3)	1.210(2)
N(6)-C(5)	1.324(2)
N(6)-C(7)	1.375(2)
N(6)-C(	1.465(2)
N(2)-C(2)	1.162(2)
C(2)-O(2)	1.196(2)
C(1)-O(1)	1.188(2)
C(6)-C(7)	1.351(2)
C(4)-N(4)	1.147(2)
C(4)-O(4)	1.203(2)
C(10)-N(7)-C(11)	108.63(13)
C(10)-N(7)-C(14)	125.18(14)
C(11)-N(7)-C(14)	126.12(14)
C(10)-N(8)-C(12)	108.52(13)
C(10)-N(8)-C(13)	125.54(14)
C(12)-N(8)-C(13)	125.92(14)
N(7)-C(10)-N(8)	108.71(13)
C(12)-C(11)-N(7)	107.19(14)
C(11)-C(12)-N(8)	106.96(14)
N(1)-Co-N(2)	106.78(6)
N(1)-Co-N(4)	109.83(7)
N(2)-Co-N(4)	110.95(6)
N(1)-Co-N(3)	108.47(7)
N(2)-Co-N(3)	113.38(6)
N(4)-Co-N(3)	107.38(7)
C(5)-N(5)-C(6)	108.51(13)
C(5)-N(5)-C(9)	125.69(15)
C(6)-N(5)-C(9)	125.81(14)
C(1)-N(1)-Co	169.74(15)
N(3)-C(3)-O(3)	178.14(18)

C(5)-N(6)-C(7)	108.94(13)
C(5)-N(6)-C(	125.53(14)
C(7)-N(6)-C(	125.52(14)
C(2)-N(2)-Co	152.89(14)
N(2)-C(2)-O(2)	178.8(2)
N(1)-C(1)-O(1)	179.1(2)
C(7)-C(6)-N(5)	107.16(13)
N(4)-C(4)-O(4)	177.3(2)
C(3)-N(3)-Co	141.18(13)
C(4)-N(4)-Co	150.49(14)
C(6)-C(7)-N(6)	106.85(14)
N(6)-C(5)-N(5)	108.54(14)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ):

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
N(7)	32(1)	28(1)	34(1)	-3(1)	5(1)	0(1)
N(8)	31(1)	31(1)	34(1)	0(1)	3(1)	-2(1)
C(10)	27(1)	29(1)	39(1)	0(1)	3(1)	-1(1)
C(11)	28(1)	35(1)	42(1)	-4(1)	-1(1)	3(1)
C(12)	26(1)	37(1)	45(1)	-4(1)	6(1)	0(1)
C(14)	55(1)	47(1)	36(1)	-4(1)	12(1)	-9(1)
C(13)	58(1)	60(1)	37(1)	8(1)	-3(1)	-14(1)
Co	25(1)	32(1)	30(1)	0(1)	3(1)	2(1)
N(5)	38(1)	31(1)	29(1)	1(1)	2(1)	0(1)
N(1)	34(1)	47(1)	45(1)	-5(1)	5(1)	9(1)
C(3)	29(1)	46(1)	35(1)	-2(1)	11(1)	-6(1)
N(6)	37(1)	30(1)	28(1)	1(1)	2(1)	4(1)
N(2)	32(1)	43(1)	38(1)	0(1)	1(1)	6(1)
C(2)	36(1)	32(1)	41(1)	0(1)	-1(1)	-1(1)
C(1)	32(1)	39(1)	30(1)	0(1)	2(1)	3(1)
C(6)	45(1)	27(1)	29(1)	2(1)	6(1)	6(1)
C(4)	52(1)	32(1)	27(1)	4(1)	2(1)	-2(1)
N(3)	38(1)	50(1)	38(1)	4(1)	7(1)	-2(1)
N(4)	39(1)	41(1)	48(1)	-2(1)	3(1)	-5(1)

C(7)	38(1)	30(1)	33(1)	2(1)	7(1)	8(1)
O(1)	60(1)	79(1)	60(1)	-8(1)	23(1)	30(1)
C(5)	41(1)	36(1)	29(1)	1(1)	7(1)	1(1)
O(3)	54(1)	96(1)	43(1)	22(1)	6(1)	9(1)
O(4)	105(1)	65(1)	49(1)	6(1)	-25(1)	-39(1)
C(	49(1)	42(1)	34(1)	-5(1)	-7(1)	3(1)
C(9)	44(1)	52(1)	42(1)	1(1)	-2(1)	-8(1)
O(2)	88(1)	69(1)	47(1)	11(1)	-25(1)	-4(1)

#### 7.4.6. EMDIm[Co(NCO)<sub>4</sub>]

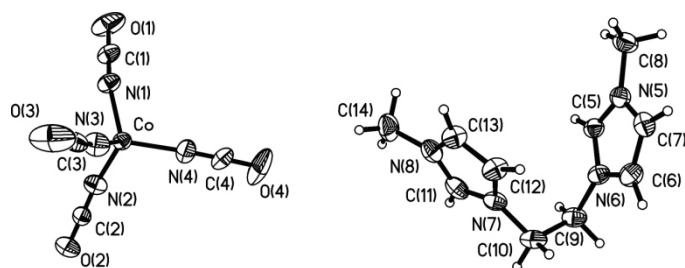


Tabelle 1. Kristallographische Daten der Verbindung und Messparameter:

Summenformel	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{CoN}_8\text{O}_4$	
Molmasse	419.28	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	Cc	
Gitterparameter	$a = 10.4664(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 10.6238(6)$ Å	$\beta = 100.426(2)^\circ$ .
	$c = 16.7814(9)$ Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	$1835.16(17)$ Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Dichte (berechnet)	$1.518 \text{ Mg/m}^3$	
Absorptionskoeffizient	$0.974 \text{ mm}^{-1}$	
F(000)	860	
Kristallgröße	$0.40 \times 0.25 \times 0.20 \text{ mm}^3$	
Messbereich	4.90 bis $30.00^\circ$ .	
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 14$ , $-14 \leq k \leq 7$ , $-23 \leq l \leq 15$	

Gemessene Reflexe	7240
Symmetrieunabhängige Reflexe	3926 [R(int) = 0.0282]
Vollständigkeit bis Theta = 30.00°	99.5 %
Absorptionskorrektur	semiempirisch
Max. und min. Transmission	0.8291 und 0.6967
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares in F <sup>2</sup>
Daten / Einschränkungen / Parameter	3926 / 2 / 244
Goof in F <sup>2</sup>	1.072
[I>2sigma(I)]	R1 = 0.0272, wR2 = 0.0659
Alle Daten	R1 = 0.0286, wR2 = 0.0670
Absoluter Strukturparameter	0.009(9)
Restelektronendichte min.; max.	0.392 und -0.227 e.Å <sup>-3</sup>

Tabelle 2. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ):

	x	y	z	U(eq)
N(3)	6994(2)	4485(2)	920(1)	48(1)
N(7)	3059(2)	3757(1)	7163(1)	31(1)
C(7)	2663(2)	1336(2)	9229(1)	37(1)
C(5)	1818(2)	1143(2)	7946(1)	30(1)
C(11)	3092(2)	3504(2)	6393(1)	36(1)
C(12)	4205(2)	3344(2)	7623(1)	36(1)
N(5)	2449(1)	534(2)	8580(1)	34(1)
N(6)	1616(1)	2315(2)	8161(1)	30(1)
N(8)	4207(2)	2973(2)	6342(1)	34(1)
C(9)	990(2)	3286(2)	7615(1)	35(1)
C(6)	2136(2)	2461(2)	8973(1)	37(1)
C(13)	4923(2)	2852(2)	7112(1)	37(1)
C(14)	4600(2)	2554(2)	5587(1)	47(1)
C(10)	1952(2)	4294(2)	7473(1)	38(1)
C(8)	2821(2)	-797(2)	8596(2)	44(1)
C(3)	7995(2)	4830(2)	1225(1)	42(1)
C(4)	3310(2)	3261(2)	1249(1)	44(1)
N(4)	4194(2)	3445(2)	952(1)	59(1)
O(3)	9031(2)	5163(2)	1546(2)	105(1)

O(4)	2413(2)	3092(3)	1574(2)	94(1)
Co	5447(1)	3747(1)	248(1)	30(1)
C(1)	5906(2)	1220(2)	-572(1)	40(1)
O(2)	3911(2)	6623(2)	-1428(1)	54(1)
N(1)	5946(2)	2174(2)	-235(1)	40(1)
O(1)	5884(2)	233(2)	-911(2)	80(1)
N(2)	4709(2)	4874(2)	-636(1)	42(1)
C(2)	4317(2)	5746(2)	-1021(1)	34(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] :

N(3)-C(3)	1.141(3)
N(3)-Co	1.9607(17)
N(7)-C(11)	1.327(3)
N(7)-C(12)	1.376(2)
N(7)-C(10)	1.469(2)
C(7)-C(6)	1.353(3)
C(7)-N(5)	1.369(3)
C(5)-N(5)	1.317(3)
C(5)-N(6)	1.324(2)
C(11)-N(8)	1.312(3)
C(12)-C(13)	1.345(3)
N(5)-C(8)	1.465(3)
N(6)-C(6)	1.381(2)
N(6)-C(9)	1.456(2)
N(8)-C(13)	1.377(2)
N(8)-C(14)	1.470(2)
C(9)-C(10)	1.518(3)
C(3)-O(3)	1.174(3)
C(4)-N(4)	1.144(3)
C(4)-O(4)	1.181(3)
N(4)-Co	1.944(2)
Co-N(2)	1.9539(17)
Co-N(1)	1.9683(17)
C(1)-N(1)	1.159(3)
C(1)-O(1)	1.190(3)

O(2)-C(2)	1.188(3)
N(2)-C(2)	1.161(3)
C(3)-N(3)-Co	169.26(19)
C(11)-N(7)-C(12)	107.98(17)
C(11)-N(7)-C(10)	125.86(16)
C(12)-N(7)-C(10)	126.01(16)
C(6)-C(7)-N(5)	107.39(19)
N(5)-C(5)-N(6)	108.84(17)
N(8)-C(11)-N(7)	109.27(17)
C(13)-C(12)-N(7)	107.25(16)
C(5)-N(5)-C(7)	108.81(17)
C(5)-N(5)-C(8)	125.62(18)
C(7)-N(5)-C(8)	125.54(18)
C(5)-N(6)-C(6)	108.75(16)
C(5)-N(6)-C(9)	124.77(16)
C(6)-N(6)-C(9)	126.44(16)
C(11)-N(8)-C(13)	108.65(17)
C(11)-N(8)-C(14)	125.18(17)
C(13)-N(8)-C(14)	126.16(17)
N(6)-C(9)-C(10)	111.29(13)
C(7)-C(6)-N(6)	106.21(18)
C(12)-C(13)-N(8)	106.84(16)
N(7)-C(10)-C(9)	111.66(15)
N(3)-C(3)-O(3)	178.7(3)
N(4)-C(4)-O(4)	178.1(3)
C(4)-N(4)-Co	168.6(2)
N(4)-Co-N(2)	110.19(9)
N(4)-Co-N(3)	107.09(10)
N(2)-Co-N(3)	111.31(8)
N(4)-Co-N(1)	111.64(10)
N(2)-Co-N(1)	107.79(8)
N(3)-Co-N(1)	108.85(8)
N(1)-C(1)-O(1)	178.9(3)
C(1)-N(1)-Co	162.84(15)
C(2)-N(2)-Co	164.32(16)
N(2)-C(2)-O(2)	178.6(2)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ):

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
N(3)	49(1)	45(1)	46(1)	-10(1)	-6(1)	-5(1)
N(7)	30(1)	24(1)	35(1)	0(1)	-2(1)	-1(1)
C(7)	38(1)	40(1)	33(1)	5(1)	7(1)	-2(1)
C(5)	27(1)	27(1)	37(1)	-1(1)	8(1)	-1(1)
C(11)	38(1)	32(1)	34(1)	9(1)	-5(1)	-5(1)
C(12)	31(1)	43(1)	31(1)	-6(1)	-4(1)	6(1)
N(5)	29(1)	32(1)	41(1)	4(1)	11(1)	0(1)
N(6)	25(1)	30(1)	35(1)	-3(1)	3(1)	2(1)
N(8)	42(1)	32(1)	28(1)	2(1)	2(1)	-7(1)
C(9)	27(1)	31(1)	44(1)	0(1)	-1(1)	4(1)
C(6)	36(1)	39(1)	36(1)	-6(1)	5(1)	0(1)
C(13)	35(1)	39(1)	33(1)	-3(1)	-1(1)	3(1)
C(14)	61(1)	52(1)	32(1)	2(1)	16(1)	-6(1)
C(10)	33(1)	26(1)	53(1)	-2(1)	1(1)	4(1)
C(8)	41(1)	30(1)	63(1)	10(1)	15(1)	3(1)
C(3)	50(1)	28(1)	43(1)	-2(1)	-3(1)	-2(1)
C(4)	35(1)	52(1)	47(1)	-15(1)	11(1)	3(1)
N(4)	58(1)	64(1)	63(1)	15(1)	32(1)	14(1)
O(3)	58(1)	55(1)	180(3)	-36(2)	-39(2)	-6(1)
O(4)	54(1)	130(2)	110(2)	-53(2)	49(1)	-28(1)
Co	31(1)	29(1)	31(1)	-4(1)	5(1)	0(1)
C(1)	28(1)	42(1)	49(1)	-13(1)	0(1)	2(1)
O(2)	63(1)	39(1)	58(1)	12(1)	4(1)	5(1)
N(1)	37(1)	38(1)	44(1)	-13(1)	4(1)	1(1)
O(1)	58(1)	58(1)	120(2)	-55(1)	6(1)	2(1)
N(2)	49(1)	35(1)	38(1)	-1(1)	-1(1)	0(1)
C(2)	33(1)	32(1)	35(1)	-7(1)	5(1)	-6(1)

#### 7.4.7. PMDIm[Co(NCO)<sub>4</sub>]

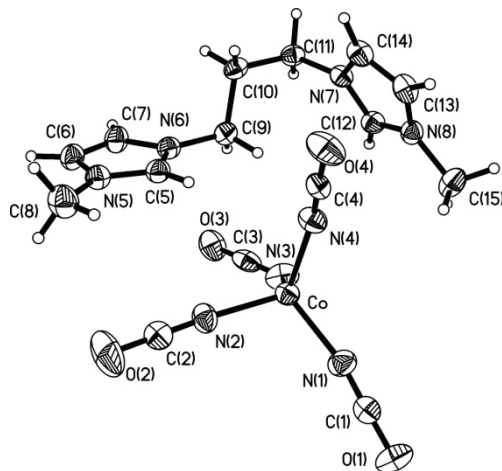


Tabelle 1. Kristallographische Daten der Verbindung und Messparameter:

Summenformel	$C_{15}H_{18}CoN_8O_4$	
Molmasse	433.30	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/n	
Gitterparameter	$a = 6.9344(2)$ Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 16.4691(7)$ Å	$\beta = 100.072(2)^\circ$ .
	$c = 16.7211(8)$ Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	$1880.18(13)$ Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Dichte (berechnet)	$1.531$ Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	$0.953$ mm <sup>-1</sup>	
F(000)	892	
Kristallgröße	$0.17 \times 0.15 \times 0.08$ mm <sup>3</sup>	
Messbereich	4.23 bis $30.00^\circ$ .	
Indexbereich	$-8 \leq h \leq 9$ , $-23 \leq k \leq 23$ , $-23 \leq l \leq 23$	
Gemessene Reflexe	24787	
Symmetrieunabhängige Reflexe	5444 [R(int) = 0.0637]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 30.00^\circ$	99.3 %	
Absorptionskorrektur	semiempirisch	
Max. und min. Transmission	0.9276 und 0.8547	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares in F <sup>2</sup>	



Daten / Einschränkungen / Parameter	5444 / 0 / 253
GooF in $F^2$	1.010
[I>2sigma(I)]	R1 = 0.0444, wR2 = 0.0918
Alle Daten	R1 = 0.0984, wR2 = 0.1120
Restelektronendichte min.; max.	0.439 und -0.374 e.Å <sup>-3</sup>

Tabelle 2. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ):

	x	y	z	U(eq)
N(3)	8739(3)	2617(2)	8003(2)	45(1)
O(3)	10717(3)	1591(1)	7562(1)	49(1)
C(3)	9708(4)	2107(2)	7784(2)	37(1)
Co	6015(1)	2670(1)	8206(1)	28(1)
C(4)	2708(4)	3048(2)	6790(2)	30(1)
C(2)	4820(4)	969(2)	8732(2)	36(1)
N(4)	4224(3)	2994(1)	7216(1)	37(1)
O(1)	5948(3)	4076(1)	10369(1)	53(1)
N(2)	5397(3)	1566(1)	8520(1)	37(1)
C(1)	5957(4)	3726(2)	9744(2)	33(1)
O(4)	1185(3)	3122(1)	6341(1)	51(1)
N(1)	5947(3)	3402(1)	9128(1)	40(1)
O(2)	4270(4)	329(2)	8953(2)	78(1)
N(7)	6349(3)	3439(1)	5190(1)	26(1)
N(5)	4375(3)	154(1)	6646(1)	31(1)
N(6)	6210(3)	1042(1)	6208(1)	29(1)
N(8)	5737(3)	4382(1)	6002(1)	29(1)
C(12)	7126(3)	3895(1)	5820(1)	28(1)
C(11)	7320(3)	2767(1)	4842(2)	29(1)
C(10)	6519(4)	1962(2)	5072(1)	29(1)
C(9)	6999(4)	1820(2)	5983(2)	31(1)
C(14)	4412(3)	3648(2)	4965(2)	32(1)
C(13)	4037(4)	4236(2)	5467(2)	33(1)
C(5)	4663(4)	942(2)	6557(1)	30(1)
C(6)	5801(4)	-266(2)	6342(2)	34(1)
C(7)	6949(4)	288(2)	6068(2)	35(1)

C(8)	2765(4)	-207(2)	6985(2)	47(1)
C(15)	5972(4)	4934(2)	6694(2)	43(1)

---

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] :

N(3)-C(3)	1.174(4)
N(3)-Co	1.979(2)
O(3)-C(3)	1.199(4)
Co-N(2)	1.961(2)
Co-N(4)	1.962(2)
Co-N(1)	1.963(2)
C(4)-N(4)	1.166(3)
C(4)-O(4)	1.190(3)
C(2)-N(2)	1.141(3)
C(2)-O(2)	1.201(3)
O(1)-C(1)	1.196(3)
C(1)-N(1)	1.159(3)
N(7)-C(12)	1.328(3)
N(7)-C(14)	1.374(3)
N(7)-C(11)	1.467(3)
N(5)-C(5)	1.325(3)
N(5)-C(6)	1.374(3)
N(5)-C(8)	1.463(3)
N(6)-C(5)	1.319(3)
N(6)-C(7)	1.379(3)
N(6)-C(9)	1.467(3)
N(8)-C(12)	1.329(3)
N(8)-C(13)	1.370(3)
N(8)-C(15)	1.458(3)
C(11)-C(10)	1.512(3)
C(10)-C(9)	1.520(3)
C(14)-C(13)	1.337(4)
C(6)-C(7)	1.342(4)
C(3)-N(3)-Co	134.5(2)
N(3)-C(3)-O(3)	179.2(3)

N(2)-Co-N(4)	110.02(9)
N(2)-Co-N(1)	108.81(10)
N(4)-Co-N(1)	113.40(10)
N(2)-Co-N(3)	105.36(10)
N(4)-Co-N(3)	110.45(10)
N(1)-Co-N(3)	108.48(10)
N(4)-C(4)-O(4)	177.9(3)
N(2)-C(2)-O(2)	177.8(3)
C(4)-N(4)-Co	155.1(2)
C(2)-N(2)-Co	170.8(2)
N(1)-C(1)-O(1)	178.4(3)
C(1)-N(1)-Co	169.4(2)
C(12)-N(7)-C(14)	108.5(2)
C(12)-N(7)-C(11)	126.1(2)
C(14)-N(7)-C(11)	125.1(2)
C(5)-N(5)-C(6)	108.5(2)
C(5)-N(5)-C(8)	125.5(2)
C(6)-N(5)-C(8)	125.9(2)
C(5)-N(6)-C(7)	108.5(2)
C(5)-N(6)-C(9)	126.3(2)
C(7)-N(6)-C(9)	125.2(2)
C(12)-N(8)-C(13)	108.7(2)
C(12)-N(8)-C(15)	125.0(2)
C(13)-N(8)-C(15)	126.2(2)
N(7)-C(12)-N(8)	108.2(2)
N(7)-C(11)-C(10)	110.26(19)
C(11)-C(10)-C(9)	111.34(19)
N(6)-C(9)-C(10)	111.5(2)
C(13)-C(14)-N(7)	107.3(2)
C(14)-C(13)-N(8)	107.3(2)
N(6)-C(5)-N(5)	108.8(2)
C(7)-C(6)-N(5)	107.1(2)
C(6)-C(7)-N(6)	107.1(2)

---

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ):

---

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
N(3)	29(1)	65(2)	40(1)	-6(1)	6(1)	-5(1)
O(3)	41(1)	46(1)	59(1)	10(1)	5(1)	7(1)
C(3)	26(1)	51(2)	29(1)	12(1)	-4(1)	-11(1)
Co	25(1)	31(1)	27(1)	1(1)	2(1)	-3(1)
C(4)	30(1)	28(1)	32(1)	5(1)	8(1)	4(1)
C(2)	26(1)	41(2)	39(2)	1(1)	1(1)	-2(1)
N(4)	34(1)	41(1)	34(1)	6(1)	2(1)	1(1)
O(1)	52(1)	69(1)	40(1)	-20(1)	10(1)	-7(1)
N(2)	34(1)	32(1)	44(1)	4(1)	1(1)	-5(1)
C(1)	25(1)	36(1)	37(2)	4(1)	3(1)	-5(1)
O(4)	31(1)	67(1)	52(1)	20(1)	-3(1)	0(1)
N(1)	45(1)	41(1)	36(1)	-5(1)	11(1)	-11(1)
O(2)	70(2)	61(2)	102(2)	28(1)	13(2)	-28(1)
N(7)	21(1)	29(1)	27(1)	3(1)	2(1)	0(1)
N(5)	31(1)	32(1)	30(1)	0(1)	5(1)	0(1)
N(6)	29(1)	29(1)	27(1)	-1(1)	3(1)	3(1)
N(8)	31(1)	26(1)	31(1)	0(1)	9(1)	-1(1)
C(12)	24(1)	31(1)	28(1)	0(1)	0(1)	-3(1)
C(11)	27(1)	34(1)	25(1)	-2(1)	6(1)	2(1)
C(10)	25(1)	32(1)	28(1)	-6(1)	1(1)	2(1)
C(9)	33(1)	30(1)	30(1)	-2(1)	2(1)	-2(1)
C(14)	21(1)	36(1)	37(1)	5(1)	-2(1)	-1(1)
C(13)	22(1)	33(1)	44(2)	7(1)	6(1)	4(1)
C(5)	33(1)	29(1)	28(1)	-2(1)	3(1)	4(1)
C(6)	37(2)	29(1)	36(2)	-3(1)	3(1)	5(1)
C(7)	35(2)	30(1)	40(2)	-3(1)	10(1)	7(1)
C(8)	44(2)	47(2)	52(2)	4(1)	16(1)	-6(1)
C(15)	48(2)	39(2)	45(2)	-12(1)	16(1)	-5(1)

#### 7.4.8. DMDIm[Co(NCS)<sub>4</sub>]

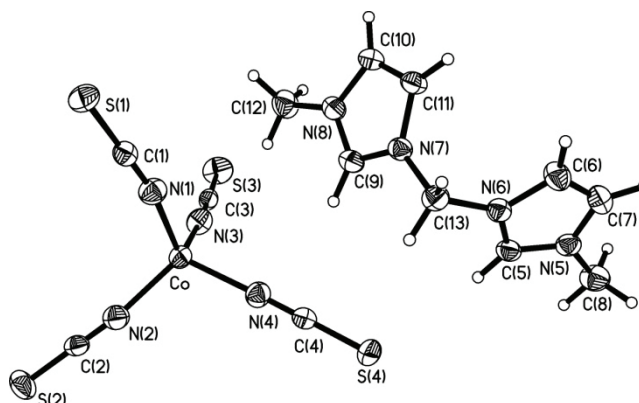


Tabelle 1. Kristallographische Daten der Verbindung und Messparameter:

Summenformel	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> CoN <sub>8</sub> S <sub>4</sub>	
Molmasse	469.49	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)	
Gitterparameter	a = 9.1660(3) Å	α = 90°.
	b = 8.2448(4) Å	β = 105.415(2)°.
	c = 13.9238(5) Å	γ = 90°.
Volumen	1014.39(7) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1.537 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	1.272 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	478	
Kristallgröße	0.43 x 0.28 x 0.05 mm <sup>3</sup>	
Messbereich	4.27 bis 30.00°.	
Indexbereich	-12 ≤ h ≤ 12, -11 ≤ k ≤ 7, -19 ≤ l ≤ 17	
Gemessene Reflexe	11188	
Symmetrieunabhängige Reflexe	4711 [R(int) = 0.0337]	
Vollständigkeit bis Theta = 30.00°	99.3 %	
Absorptionskorrektur	semiempirisch	
Max. und min. Transmission	0.9391 und 0.6107	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares in F <sup>2</sup>	
Daten / Einschränkungen / Parameter	4711 / 1 / 235	

GooF in $F^2$	1.062
$[I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0.0271$ , $wR2 = 0.0661$
Alle Daten	$R1 = 0.0299$ , $wR2 = 0.0676$
Absoluter Strukturparameter	0.001(10)
Restelektronendichte min.; max.	0.600 und -0.307 e.Å <sup>-3</sup>

Tabelle 2. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ):

	x	y	z	U(eq)
Co	9394(1)	2494(1)	2388(1)	26(1)
S(1)	8641(1)	65(1)	-761(1)	37(1)
S(2)	14588(1)	3661(1)	3409(1)	45(1)
S(4)	7303(1)	-210(1)	4710(1)	37(1)
S(3)	7261(1)	7726(1)	1879(1)	45(1)
N(2)	11592(2)	2638(3)	2881(1)	35(1)
N(8)	4178(2)	1441(2)	1079(1)	28(1)
N(7)	3729(2)	-667(2)	1868(1)	25(1)
N(5)	1978(2)	-736(2)	4393(1)	28(1)
C(6)	1438(2)	-2268(3)	3048(2)	34(1)
N(6)	2905(2)	-1688(2)	3245(1)	26(1)
C(3)	7964(2)	5920(3)	2091(1)	25(1)
C(4)	7986(2)	758(3)	3919(1)	26(1)
N(4)	8493(2)	1445(2)	3352(1)	31(1)
C(1)	8753(2)	854(3)	327(1)	27(1)
C(9)	4713(2)	516(3)	1872(1)	27(1)
C(11)	2501(2)	-490(3)	1035(1)	29(1)
N(3)	8505(2)	4656(2)	2239(1)	35(1)
C(5)	3197(2)	-759(3)	4057(1)	27(1)
C(7)	871(2)	-1672(3)	3771(2)	33(1)
C(2)	12836(2)	3072(3)	3099(1)	28(1)
C(8)	1823(3)	158(4)	5264(2)	39(1)
N(1)	8844(2)	1412(2)	1099(1)	35(1)
C(13)	3918(2)	-1948(3)	2616(2)	30(1)
C(10)	2790(2)	840(3)	550(1)	30(1)
C(12)	4945(2)	2874(3)	826(2)	39(1)

---

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] :

---

Co-N(1)	1.9477(18)
Co-N(3)	1.948(2)
Co-N(2)	1.9519(17)
Co-N(4)	1.9540(18)
S(1)-C(1)	1.626(2)
S(2)-C(2)	1.622(2)
S(4)-C(4)	1.615(2)
S(3)-C(3)	1.618(2)
N(2)-C(2)	1.156(3)
N(8)-C(9)	1.324(3)
N(8)-C(10)	1.382(2)
N(8)-C(12)	1.465(3)
N(7)-C(9)	1.327(3)
N(7)-C(11)	1.393(2)
N(7)-C(13)	1.461(3)
N(5)-C(5)	1.321(2)
N(5)-C(7)	1.381(3)
N(5)-C(8)	1.459(3)
C(6)-C(7)	1.342(3)
C(6)-N(6)	1.384(3)
N(6)-C(5)	1.332(3)
N(6)-C(13)	1.452(2)
C(3)-N(3)	1.149(3)
C(4)-N(4)	1.165(3)
C(1)-N(1)	1.152(3)
C(11)-C(10)	1.351(3)
N(1)-Co-N(3)	108.78(8)
N(1)-Co-N(2)	110.01(8)
N(3)-Co-N(2)	110.18(9)
N(1)-Co-N(4)	112.16(8)
N(3)-Co-N(4)	103.73(8)
N(2)-Co-N(4)	111.79(7)

C(2)-N(2)-Co	164.8(2)
C(9)-N(8)-C(10)	108.84(17)
C(9)-N(8)-C(12)	124.76(16)
C(10)-N(8)-C(12)	126.39(17)
C(9)-N(7)-C(11)	108.95(16)
C(9)-N(7)-C(13)	125.20(16)
C(11)-N(7)-C(13)	125.85(17)
C(5)-N(5)-C(7)	108.60(17)
C(5)-N(5)-C(8)	125.47(18)
C(7)-N(5)-C(8)	125.91(17)
C(7)-C(6)-N(6)	105.87(18)
C(5)-N(6)-C(6)	109.45(16)
C(5)-N(6)-C(13)	125.47(16)
C(6)-N(6)-C(13)	124.90(17)
N(3)-C(3)-S(3)	177.80(17)
N(4)-C(4)-S(4)	179.22(18)
C(4)-N(4)-Co	177.05(18)
N(1)-C(1)-S(1)	179.52(18)
N(8)-C(9)-N(7)	108.60(15)
C(10)-C(11)-N(7)	106.18(17)
C(3)-N(3)-Co	176.02(17)
N(5)-C(5)-N(6)	108.09(16)
C(6)-C(7)-N(5)	107.99(17)
N(2)-C(2)-S(2)	179.3(2)
C(1)-N(1)-Co	168.58(17)
N(6)-C(13)-N(7)	110.51(16)
C(11)-C(10)-N(8)	107.43(16)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ):

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Co	28(1)	25(1)	24(1)	1(1)	8(1)	-1(1)
S(1)	44(1)	37(1)	28(1)	-5(1)	9(1)	1(1)
S(2)	27(1)	62(1)	42(1)	-18(1)	5(1)	-2(1)
S(4)	34(1)	46(1)	32(1)	9(1)	10(1)	-8(1)



S(3)	55(1)	35(1)	45(1)	-2(1)	12(1)	18(1)
N(2)	34(1)	38(1)	30(1)	2(1)	6(1)	-3(1)
N(8)	24(1)	29(1)	29(1)	-2(1)	6(1)	0(1)
N(7)	24(1)	27(1)	24(1)	-1(1)	5(1)	3(1)
N(5)	28(1)	28(1)	26(1)	5(1)	5(1)	6(1)
C(6)	30(1)	34(1)	38(1)	-5(1)	7(1)	-6(1)
N(6)	25(1)	28(1)	26(1)	1(1)	6(1)	2(1)
C(3)	25(1)	28(1)	22(1)	-1(1)	9(1)	-2(1)
C(4)	23(1)	26(1)	26(1)	1(1)	2(1)	1(1)
N(4)	33(1)	30(1)	32(1)	3(1)	10(1)	0(1)
C(1)	26(1)	25(1)	30(1)	2(1)	6(1)	-2(1)
C(9)	24(1)	29(1)	26(1)	-4(1)	3(1)	2(1)
C(11)	24(1)	33(1)	26(1)	-2(1)	1(1)	-2(1)
N(3)	41(1)	30(1)	35(1)	1(1)	13(1)	1(1)
C(5)	24(1)	29(1)	26(1)	3(1)	2(1)	2(1)
C(7)	26(1)	32(1)	40(1)	1(1)	9(1)	-1(1)
C(2)	32(1)	30(1)	21(1)	0(1)	4(1)	4(1)
C(8)	38(1)	46(1)	31(1)	-7(1)	8(1)	7(1)
N(1)	38(1)	34(1)	31(1)	-2(1)	7(1)	-5(1)
C(13)	30(1)	30(1)	29(1)	3(1)	8(1)	8(1)
C(10)	25(1)	37(1)	25(1)	1(1)	1(1)	0(1)
C(12)	35(1)	36(1)	45(1)	5(1)	10(1)	-7(1)

#### 7.4.9. EMDIm[Co(NCS)<sub>4</sub>]

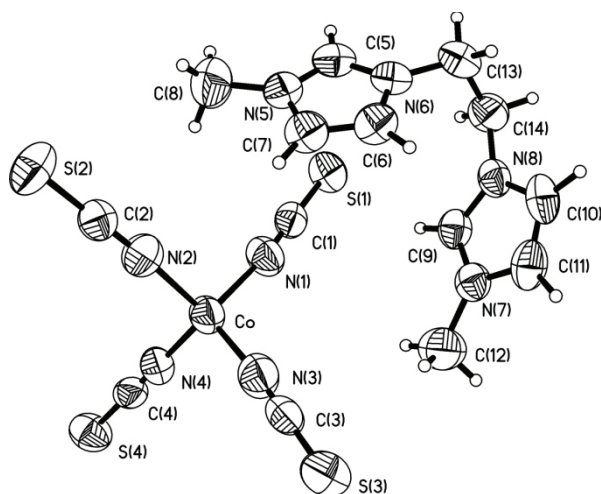


Tabelle 1. Kristallographische Daten der Verbindung und Messparameter:

Summenformel	$\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{CoN}_8\text{S}_4$	
Molmasse	483.52	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Orthorhombisch	
Raumgruppe	Pna2(1)	
Gitterparameter	$a = 14.2029(6)$ Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 15.9356(6)$ Å	$\beta = 90^\circ$ .
	$c = 9.6485(4)$ Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	$2183.76(15)$ Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.471 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	1.184 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	988	
Kristallgröße	0.23 x 0.18 x 0.04 mm <sup>3</sup>	
Messbereich	2.85 bis 30.00°.	
Indexbereich	$-19 \leq h \leq 19$ , $-22 \leq k \leq 22$ , $-13 \leq l \leq 13$	
Gemessene Reflexe	20777	
Symmetrieunabhängige Reflexe	6274 [ $R(\text{int}) = 0.0464$ ]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 30.00^\circ$	99.6 %	
Absorptionskorrektur	semiempirisch	
Max. und min. Transmission	0.9542 und 0.7723	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares in $F^2$	
Daten / Einschränkungen / Parameter	6274 / 1 / 244	
GooF in $F^2$	0.975	
$[I > 2\sigma(I)]$	$R1 = 0.0410$ , $wR2 = 0.0802$	
Alle Daten	$R1 = 0.0988$ , $wR2 = 0.0985$	
Absoluter Strukturparameter	0.011(19)	
Restelektronendichte min.; max.	0.278 und -0.243 e.Å <sup>-3</sup>	

Tabelle 2. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ( $\text{Å}^2 \cdot 10^3$ ):

	x	y	z	U(eq)
Co	7498(1)	9891(1)	2953(1)	62(1)

S(1)	9897(1)	10193(1)	6327(1)	71(1)
S(3)	7117(1)	7269(1)	758(1)	79(1)
S(2)	4754(1)	10728(1)	5335(1)	87(1)
N(8)	10015(2)	7538(2)	6820(3)	54(1)
N(6)	8545(2)	8411(2)	8421(3)	58(1)
C(14)	10191(2)	7925(3)	8169(4)	71(1)
N(2)	6344(2)	10145(2)	3995(3)	76(1)
C(3)	7290(2)	8160(3)	1517(4)	58(1)
N(1)	8546(2)	9952(2)	4298(4)	70(1)
C(1)	9102(2)	10067(2)	5143(4)	55(1)
C(2)	5683(2)	10392(2)	4548(4)	60(1)
C(13)	9319(3)	7952(2)	9074(4)	70(1)
N(3)	7425(2)	8790(2)	2066(4)	75(1)
N(5)	7605(2)	9392(2)	7782(4)	62(1)
C(7)	7388(2)	8707(2)	7009(4)	66(1)
C(4)	7776(2)	11265(3)	780(4)	60(1)
C(5)	8298(2)	9199(2)	8613(4)	63(1)
C(6)	7966(2)	8099(2)	7413(4)	64(1)
N(4)	7708(2)	10796(2)	1554(4)	67(1)
C(8)	7133(3)	10219(3)	7683(6)	99(2)
S(4)	7885(1)	12007(1)	-414(1)	80(1)
C(9)	9929(2)	7936(2)	5623(4)	55(1)
C(10)	9870(2)	6694(2)	6561(5)	66(1)
N(7)	9741(2)	7397(2)	4632(3)	56(1)
C(11)	9711(2)	6614(2)	5215(5)	69(1)
C(12)	9629(3)	7597(3)	3157(5)	90(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] :

Co-N(3)	1.955(4)
Co-N(2)	1.964(3)
Co-N(1)	1.978(3)
Co-N(4)	1.998(4)
S(1)-C(1)	1.619(4)
S(3)-C(3)	1.617(4)
S(2)-C(2)	1.614(4)

N(8)-C(9)	1.323(4)
N(8)-C(10)	1.383(4)
N(8)-C(14)	1.462(5)
N(6)-C(5)	1.316(4)
N(6)-C(6)	1.366(4)
N(6)-C(13)	1.464(4)
C(14)-C(13)	1.517(5)
N(2)-C(2)	1.149(4)
C(3)-N(3)	1.152(5)
N(1)-C(1)	1.149(4)
N(5)-C(5)	1.307(4)
N(5)-C(7)	1.358(5)
N(5)-C(8)	1.480(5)
C(7)-C(6)	1.330(5)
C(4)-N(4)	1.061(4)
C(4)-S(4)	1.658(5)
C(9)-N(7)	1.313(5)
C(10)-C(11)	1.324(6)
N(7)-C(11)	1.370(4)
N(7)-C(12)	1.467(6)

N(3)-Co-N(2)	111.41(13)
N(3)-Co-N(1)	111.75(12)
N(2)-Co-N(1)	106.42(15)
N(3)-Co-N(4)	111.06(14)
N(2)-Co-N(4)	108.79(12)
N(1)-Co-N(4)	107.20(13)
C(9)-N(8)-C(10)	107.2(3)
C(9)-N(8)-C(14)	126.2(3)
C(10)-N(8)-C(14)	126.6(3)
C(5)-N(6)-C(6)	106.8(3)
C(5)-N(6)-C(13)	128.0(3)
C(6)-N(6)-C(13)	125.1(3)
N(8)-C(14)-C(13)	112.6(3)
C(2)-N(2)-Co	171.7(3)
N(3)-C(3)-S(3)	179.0(3)
C(1)-N(1)-Co	172.0(3)

N(1)-C(1)-S(1)	177.9(3)
N(2)-C(2)-S(2)	179.3(4)
N(6)-C(13)-C(14)	112.3(3)
C(3)-N(3)-Co	173.2(3)
C(5)-N(5)-C(7)	108.6(3)
C(5)-N(5)-C(8)	126.2(3)
C(7)-N(5)-C(8)	125.2(3)
C(6)-C(7)-N(5)	106.5(3)
N(4)-C(4)-S(4)	179.4(4)
N(5)-C(5)-N(6)	109.8(3)
C(7)-C(6)-N(6)	108.3(3)
C(4)-N(4)-Co	176.1(3)
N(7)-C(9)-N(8)	109.9(3)
C(11)-C(10)-N(8)	107.2(3)
C(9)-N(7)-C(11)	107.7(3)
C(9)-N(7)-C(12)	125.9(3)
C(11)-N(7)-C(12)	126.4(3)
C(10)-C(11)-N(7)	108.0(3)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ):

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Co	53(1)	74(1)	58(1)	7(1)	0(1)	9(1)
S(1)	67(1)	69(1)	79(1)	5(1)	-14(1)	-10(1)
S(3)	90(1)	81(1)	67(1)	6(1)	-9(1)	-8(1)
S(2)	75(1)	72(1)	112(1)	-3(1)	33(1)	7(1)
N(8)	45(1)	57(2)	60(2)	8(2)	-2(1)	6(1)
N(6)	64(2)	65(2)	44(2)	1(1)	3(1)	-6(1)
C(14)	64(2)	85(2)	63(2)	-8(2)	-14(2)	4(2)
N(2)	59(2)	94(2)	73(2)	1(2)	8(2)	9(2)
C(3)	47(2)	80(2)	48(2)	15(2)	-3(1)	5(2)
N(1)	59(2)	84(2)	67(2)	8(2)	-9(2)	2(1)
C(1)	54(2)	49(2)	61(2)	11(2)	12(2)	2(1)
C(2)	62(2)	54(2)	63(2)	6(2)	0(2)	-3(2)
C(13)	79(2)	80(2)	51(2)	6(2)	-8(2)	-1(2)

N(3)	72(2)	74(2)	78(2)	1(2)	-11(2)	6(2)
N(5)	62(2)	68(2)	56(2)	-1(2)	6(2)	3(1)
C(7)	56(2)	74(2)	68(2)	-9(2)	-7(2)	-8(2)
C(4)	46(2)	81(2)	51(2)	-14(2)	-2(2)	7(2)
C(5)	75(2)	64(2)	49(2)	-5(2)	4(2)	-10(2)
C(6)	59(2)	65(2)	67(2)	-11(2)	-2(2)	-8(2)
N(4)	64(2)	76(2)	61(2)	6(2)	-3(1)	16(1)
C(8)	109(3)	79(3)	108(4)	-2(3)	-4(3)	23(2)
S(4)	78(1)	94(1)	66(1)	12(1)	2(1)	-10(1)
C(9)	51(2)	47(2)	69(2)	6(2)	4(2)	-1(1)
C(10)	53(2)	51(2)	93(3)	19(2)	-3(2)	1(2)
N(7)	47(1)	61(2)	61(2)	0(2)	-2(1)	3(1)
C(11)	60(2)	47(2)	101(3)	-2(2)	-6(2)	-1(2)
C(12)	88(3)	107(3)	74(3)	-3(3)	0(2)	3(2)

#### 7.4.10. HexMDIm[Co(NCS)<sub>4</sub>]

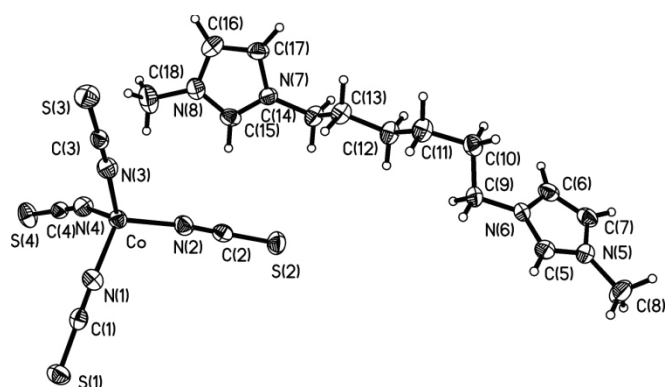


Tabelle 1. Kristallographische Daten der Verbindung und Messparameter:

Summenformel	C <sub>18</sub> H <sub>24</sub> CoN <sub>8</sub> S <sub>4</sub>	
Molmasse	539.62	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/c	
Gitterparameter	a = 18.0332(15) Å	α = 90°.
	b = 8.7626(9) Å	β = 112.413(5)°.
	c = 17.3075(17) Å	γ = 90°.

Volumen	2528.3(4) Å <sup>3</sup>
Z	4
Dichte (berechnet)	1.418 Mg/m <sup>3</sup>
Absorptionskoeffizient	1.031 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1116
Kristallgröße	0.20 x 0.10 x 0.05 mm <sup>3</sup>
Messbereich	3.32 bis 28.51°.
Indexbereich	-24<=h<=23, -11<=k<=9, -22<=l<=23
Gemessene Reflexe	26837
Symmetrieunabhängige Reflexe	6273 [R(int) = 0.0523]
Vollständigkeit bis Theta = 28.51°	97.9 %
Absorptionskorrektur	semiempirisch
Max. und min. Transmission	0.9503 und 0.8203
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares in F <sup>2</sup>
Daten / Einschränkungen / Parameter	6273 / 0 / 280
Goof in F <sup>2</sup>	1.008
[I>2sigma(I)]	R1 = 0.0390, wR2 = 0.0792
Alle Daten	R1 = 0.0832, wR2 = 0.0881
Restelektronendichte min.; max.	0.316 und -0.407 e.Å <sup>-3</sup>

Tabelle 2. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ):

	x	y	z	U(eq)
Co	2457(1)	5741(1)	4166(1)	28(1)
S(1)	4693(1)	4167(1)	6482(1)	40(1)
S(3)	515(1)	8651(1)	4722(1)	41(1)
S(4)	1878(1)	580(1)	3532(1)	45(1)
S(2)	3609(1)	8592(1)	2599(1)	44(1)
N(6)	4238(1)	15768(2)	872(1)	32(1)
N(7)	1085(1)	9465(2)	1268(1)	29(1)
N(5)	5213(1)	17069(2)	783(1)	32(1)
N(4)	2051(1)	3708(2)	3722(1)	35(1)
C(4)	1981(1)	2408(3)	3641(1)	30(1)
N(2)	2867(1)	6789(2)	3413(1)	34(1)
C(1)	3897(1)	4899(3)	5767(1)	29(1)

N(3)	1610(1)	6932(2)	4318(1)	34(1)
C(13)	1760(1)	11957(3)	1363(2)	34(1)
C(6)	4055(1)	16059(3)	39(2)	35(1)
N(1)	3330(1)	5377(2)	5239(1)	37(1)
N(8)	605(1)	7633(2)	1766(1)	35(1)
C(2)	3179(1)	7541(3)	3076(1)	30(1)
C(3)	1160(1)	7665(3)	4491(1)	28(1)
C(17)	299(1)	9822(3)	1109(2)	36(1)
C(12)	2308(1)	12862(3)	1051(2)	35(1)
C(15)	1250(1)	8148(3)	1658(1)	33(1)
C(7)	4665(1)	16876(3)	-12(1)	35(1)
C(5)	4940(1)	16396(3)	1306(2)	35(1)
C(11)	2437(1)	14490(3)	1363(2)	37(1)
C(9)	3759(1)	14862(3)	1233(2)	43(1)
C(16)	0(1)	8675(3)	1418(2)	40(1)
C(8)	5983(1)	17874(3)	1031(2)	49(1)
C(14)	1638(1)	10373(3)	1009(2)	34(1)
C(10)	2912(1)	15440(3)	972(2)	35(1)
C(18)	540(2)	6188(3)	2160(2)	57(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] :

Co-N(3)	1.9486(18)
Co-N(1)	1.950(2)
Co-N(2)	1.955(2)
Co-N(4)	1.967(2)
S(1)-C(1)	1.628(2)
S(3)-C(3)	1.618(2)
S(4)-C(4)	1.615(3)
S(2)-C(2)	1.619(2)
N(6)-C(5)	1.321(3)
N(6)-C(6)	1.376(3)
N(6)-C(9)	1.475(3)
N(7)-C(15)	1.312(3)
N(7)-C(17)	1.373(2)
N(7)-C(14)	1.473(3)



N(5)-C(5)	1.324(3)
N(5)-C(7)	1.365(3)
N(5)-C(8)	1.469(3)
N(4)-C(4)	1.149(3)
N(2)-C(2)	1.159(3)
C(1)-N(1)	1.159(3)
N(3)-C(3)	1.159(3)
C(13)-C(14)	1.498(3)
C(13)-C(12)	1.518(3)
C(6)-C(7)	1.342(3)
N(8)-C(15)	1.324(3)
N(8)-C(16)	1.374(3)
N(8)-C(18)	1.464(3)
C(17)-C(16)	1.344(3)
C(12)-C(11)	1.511(3)
C(11)-C(10)	1.524(3)
C(9)-C(10)	1.506(3)
N(3)-Co-N(1)	110.43(8)
N(3)-Co-N(2)	110.68(8)
N(1)-Co-N(2)	109.76(8)
N(3)-Co-N(4)	110.11(8)
N(1)-Co-N(4)	105.62(8)
N(2)-Co-N(4)	110.13(8)
C(5)-N(6)-C(6)	108.24(19)
C(5)-N(6)-C(9)	124.92(19)
C(6)-N(6)-C(9)	126.80(19)
C(15)-N(7)-C(17)	108.50(19)
C(15)-N(7)-C(14)	125.82(18)
C(17)-N(7)-C(14)	125.63(19)
C(5)-N(5)-C(7)	108.65(19)
C(5)-N(5)-C(8)	124.8(2)
C(7)-N(5)-C(8)	126.5(2)
C(4)-N(4)-Co	162.29(19)
N(4)-C(4)-S(4)	179.6(2)
C(2)-N(2)-Co	169.35(18)
N(1)-C(1)-S(1)	177.5(2)

C(3)-N(3)-Co	173.04(19)
C(14)-C(13)-C(12)	110.68(18)
C(7)-C(6)-N(6)	107.1(2)
C(1)-N(1)-Co	163.65(19)
C(15)-N(8)-C(16)	107.8(2)
C(15)-N(8)-C(18)	126.2(2)
C(16)-N(8)-C(18)	126.0(2)
N(2)-C(2)-S(2)	179.5(2)
N(3)-C(3)-S(3)	178.4(2)
C(16)-C(17)-N(7)	106.9(2)
C(11)-C(12)-C(13)	113.56(19)
N(7)-C(15)-N(8)	109.5(2)
C(6)-C(7)-N(5)	107.2(2)
N(6)-C(5)-N(5)	108.8(2)
C(12)-C(11)-C(10)	113.18(19)
N(6)-C(9)-C(10)	112.49(19)
C(17)-C(16)-N(8)	107.36(19)
N(7)-C(14)-C(13)	112.79(17)
C(9)-C(10)-C(11)	111.10(19)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ):

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Co	29(1)	24(1)	30(1)	1(1)	11(1)	2(1)
S(1)	36(1)	51(1)	28(1)	3(1)	9(1)	8(1)
S(3)	42(1)	36(1)	50(1)	-2(1)	22(1)	8(1)
S(4)	65(1)	27(1)	40(1)	0(1)	17(1)	-5(1)
S(2)	45(1)	50(1)	37(1)	7(1)	16(1)	-9(1)
N(6)	30(1)	30(1)	32(1)	11(1)	8(1)	0(1)
N(7)	25(1)	27(1)	34(1)	-1(1)	10(1)	0(1)
N(5)	31(1)	34(1)	34(1)	3(1)	13(1)	-1(1)
N(4)	34(1)	27(1)	45(1)	0(1)	16(1)	2(1)
C(4)	26(1)	38(2)	28(1)	3(1)	13(1)	4(1)
N(2)	36(1)	35(1)	29(1)	2(1)	9(1)	-1(1)
C(1)	36(1)	30(1)	27(1)	-5(1)	17(1)	-4(1)



Molmasse	538.98	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Gitterparameter	a = 7.4889(3) Å	$\alpha = 88.453(2)^\circ$ .
	b = 8.2056(3) Å	$\beta = 85.457(2)^\circ$ .
	c = 15.2471(6) Å	$\gamma = 79.531(2)^\circ$ .
Volumen	918.38(6) Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Dichte (berechnet)	1.949 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	7.459 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	522	
Kristallgröße	0.37 x 0.25 x 0.20 mm <sup>3</sup>	
Messbereich	2.52 bis 28.35°.	
Indexbereich	-9<=h<=9, -9<=k<=10, -20<=l<=20	
Gemessene Reflexe	12794	
Symmetrieunabhängige Reflexe	4528 [R(int) = 0.0176]	
Vollständigkeit bis Theta = 28.35°	99.0 %	
Absorptionskorrektur	semiempirisch	
Max. und min. Transmission	0.3169 und 0.1689	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares in F <sup>2</sup>	
Daten / Einschränkungen / Parameter	4528 / 0 / 199	
Goof in F <sup>2</sup>	1.043	
[I>2sigma(I)]	R1 = 0.0249, wR2 = 0.0580	
Alle Daten	R1 = 0.0340, wR2 = 0.0601	
Restelektronendichte min.; max.	1.125 und -0.315 e.Å <sup>-3</sup>	

Tabelle 2. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ):

	x	y	z	U(eq)
N(2)	8473(3)	-487(3)	9016(1)	33(1)
N(3)	8007(3)	2168(3)	9122(1)	31(1)
C(10)	8702(4)	895(3)	8599(2)	32(1)
C(12)	7611(4)	-105(4)	9829(2)	36(1)

C(11)	7313(4)	1566(4)	9893(2)	37(1)
C(13)	7972(4)	3906(3)	8905(2)	38(1)
C(14)	8943(4)	-2169(3)	8666(2)	41(1)
C(15)	9795(5)	-2226(4)	7736(2)	46(1)
Br(2)	2962(1)	4134(1)	8873(1)	34(1)
Br(1)	876(1)	2811(1)	6718(1)	31(1)
Br(3)	4468(1)	-271(1)	7941(1)	35(1)
Co(1)	3516(1)	2577(1)	7526(1)	26(1)
C(5)	6221(3)	2994(3)	5971(2)	26(1)
C(8)	8166(4)	1487(3)	4475(2)	39(1)
C(3)	7149(4)	5607(3)	5539(2)	32(1)
N(1)	5269(3)	3713(2)	6718(1)	27(1)
C(4)	7186(3)	3915(3)	5365(2)	27(1)
C(9)	8152(4)	3125(3)	4612(2)	33(1)
C(1)	5280(4)	5293(3)	6851(2)	31(1)
C(6)	6252(4)	1310(3)	5807(2)	34(1)
C(2)	6207(4)	6280(3)	6282(2)	33(1)
C(7)	7210(4)	577(3)	5074(2)	40(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] :

N(2)-C(10)	1.317(3)
N(2)-C(12)	1.370(3)
N(2)-C(14)	1.465(3)
N(3)-C(10)	1.334(3)
N(3)-C(11)	1.365(3)
N(3)-C(13)	1.451(3)
C(12)-C(11)	1.354(4)
C(14)-C(15)	1.505(4)
Br(2)-Co(1)	2.4157(4)
Br(1)-Co(1)	2.3875(4)
Br(3)-Co(1)	2.3990(4)
Co(1)-N(1)	2.058(2)
C(5)-N(1)	1.381(3)
C(5)-C(6)	1.407(3)
C(5)-C(4)	1.415(3)

C(8)-C(9)	1.364(4)
C(8)-C(7)	1.399(4)
C(3)-C(2)	1.361(4)
C(3)-C(4)	1.415(4)
N(1)-C(1)	1.319(3)
C(4)-C(9)	1.413(3)
C(1)-C(2)	1.401(4)
C(6)-C(7)	1.370(4)

C(10)-N(2)-C(12)	108.9(2)
C(10)-N(2)-C(14)	126.8(2)
C(12)-N(2)-C(14)	124.2(2)
C(10)-N(3)-C(11)	108.6(2)
C(10)-N(3)-C(13)	125.8(2)
C(11)-N(3)-C(13)	125.6(2)
N(2)-C(10)-N(3)	108.5(2)
C(11)-C(12)-N(2)	107.0(2)
C(12)-C(11)-N(3)	107.0(2)
N(2)-C(14)-C(15)	113.2(2)
N(1)-Co(1)-Br(1)	103.64(6)
N(1)-Co(1)-Br(3)	118.68(6)
Br(1)-Co(1)-Br(3)	108.987(16)
N(1)-Co(1)-Br(2)	106.19(6)
Br(1)-Co(1)-Br(2)	112.973(16)
Br(3)-Co(1)-Br(2)	106.547(15)
N(1)-C(5)-C(6)	119.7(2)
N(1)-C(5)-C(4)	121.4(2)
C(6)-C(5)-C(4)	118.9(2)
C(9)-C(8)-C(7)	120.3(2)
C(2)-C(3)-C(4)	119.1(2)
C(1)-N(1)-C(5)	118.0(2)
C(1)-N(1)-Co(1)	117.69(16)
C(5)-N(1)-Co(1)	123.59(16)
C(9)-C(4)-C(5)	119.4(2)
C(9)-C(4)-C(3)	122.3(2)
C(5)-C(4)-C(3)	118.3(2)
C(8)-C(9)-C(4)	120.3(2)

N(1)-C(1)-C(2)	123.8(2)
C(7)-C(6)-C(5)	120.3(2)
C(3)-C(2)-C(1)	119.4(2)
C(6)-C(7)-C(8)	120.8(3)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ):

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
N(2)	36(1)	30(1)	32(1)	2(1)	1(1)	-8(1)
N(3)	34(1)	29(1)	32(1)	-2(1)	2(1)	-9(1)
C(10)	36(1)	34(1)	28(1)	1(1)	3(1)	-10(1)
C(12)	41(2)	42(2)	28(1)	3(1)	5(1)	-14(1)
C(11)	39(2)	42(2)	30(1)	-3(1)	8(1)	-11(1)
C(13)	41(2)	27(1)	44(2)	-3(1)	5(1)	-9(1)
C(14)	48(2)	26(1)	46(2)	-2(1)	1(1)	-3(1)
C(15)	57(2)	34(2)	44(2)	-9(1)	4(1)	-2(1)
Br(2)	39(1)	34(1)	26(1)	-7(1)	5(1)	-5(1)
Br(1)	32(1)	37(1)	26(1)	3(1)	-2(1)	-7(1)
Br(3)	45(1)	27(1)	29(1)	2(1)	4(1)	0(1)
Co(1)	28(1)	26(1)	22(1)	-1(1)	3(1)	-4(1)
C(5)	26(1)	31(1)	22(1)	-1(1)	1(1)	-4(1)
C(8)	45(2)	39(2)	30(1)	-4(1)	10(1)	-4(1)
C(3)	34(1)	32(1)	33(1)	5(1)	-1(1)	-11(1)
N(1)	29(1)	26(1)	24(1)	-1(1)	4(1)	-6(1)
C(4)	28(1)	30(1)	25(1)	2(1)	0(1)	-7(1)
C(9)	35(1)	38(1)	26(1)	2(1)	5(1)	-8(1)
C(1)	34(1)	27(1)	31(1)	-4(1)	4(1)	-5(1)
C(6)	44(2)	27(1)	32(1)	-2(1)	9(1)	-10(1)
C(2)	41(2)	23(1)	35(1)	-1(1)	0(1)	-8(1)
C(7)	52(2)	28(1)	37(2)	-6(1)	11(1)	-7(1)

#### 7.4.12. BMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin]

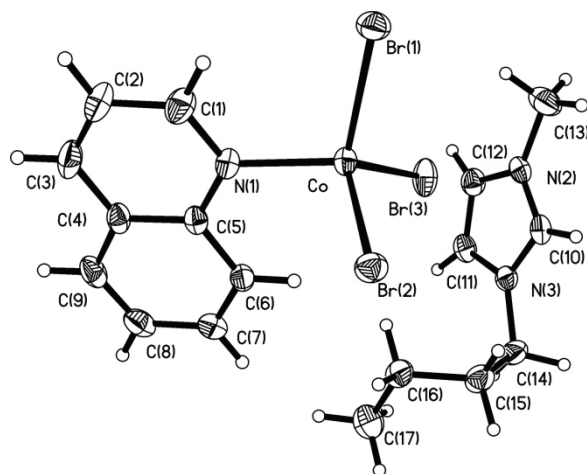


Tabelle 1. Kristallographische Daten der Verbindung und Messparameter:

Summenformel	$C_{17}H_{22}Br_3CoN_3$	
Molmasse	567.04	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Triklin	
Raumgruppe	P-1	
Gitterparameter	$a = 8.2915(4)$ Å	$\alpha = 91.877(2)^\circ$ .
	$b = 10.2560(4)$ Å	$\beta = 95.427(2)^\circ$ .
	$c = 12.3943(5)$ Å	$\gamma = 101.826(2)^\circ$ .
Volumen	$1025.51(8)$ Å <sup>3</sup>	
Z	2	
Dichte (berechnet)	$1.836$ Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	$6.685$ mm <sup>-1</sup>	
F(000)	554	
Kristallgröße	$0.82 \times 0.40 \times 0.20$ mm <sup>3</sup>	
Messbereich	2.52 bis $30.00^\circ$ .	
Indexbereich	$-11 \leq h \leq 11$ , $-14 \leq k \leq 14$ , $-17 \leq l \leq 16$	
Gemessene Reflexe	21305	
Symmetrieunabhängige Reflexe	5975 [ $R(\text{int}) = 0.0311$ ]	
Vollständigkeit bis $\Theta = 30.00^\circ$	99.7 %	
Absorptionskorrektur	semiempirisch	
Max. und min. Transmission	0.3482 und 0.0732	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares in $F^2$	



Daten / Einschränkungen / Parameter	5975 / 0 / 217
GooF in $F^2$	1.043
[I>2sigma(I)]	R1 = 0.0257, wR2 = 0.0565
Alle Daten	R1 = 0.0344, wR2 = 0.0595
Restelektronendichte min.; max.	0.721 und -0.859 e.Å <sup>-3</sup>

Tabelle 2. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \cdot 10^3$ ):

	x	y	z	U(eq)
C(13)	1988(3)	11466(2)	10863(2)	40(1)
Br(1)	411(1)	5802(1)	8364(1)	31(1)
Co	2130(1)	7420(1)	7379(1)	20(1)
Br(2)	4616(1)	6704(1)	7045(1)	27(1)
Br(3)	2725(1)	9489(1)	8458(1)	30(1)
N(3)	4989(2)	13286(2)	9291(1)	23(1)
N(2)	2956(2)	12351(2)	10150(1)	24(1)
N(1)	813(2)	7483(2)	5898(1)	23(1)
C(5)	1239(2)	8449(2)	5169(2)	21(1)
C(6)	2638(2)	9494(2)	5440(2)	23(1)
C(11)	3663(3)	13847(2)	8970(2)	27(1)
C(4)	294(3)	8416(2)	4157(2)	24(1)
C(10)	4525(3)	12381(2)	10008(2)	25(1)
C(7)	3023(3)	10480(2)	4733(2)	28(1)
C(8)	2063(3)	10473(2)	3739(2)	33(1)
C(16)	5876(3)	12344(2)	7054(2)	30(1)
C(3)	-1075(3)	7350(2)	3891(2)	34(1)
C(12)	2389(3)	13260(2)	9513(2)	28(1)
C(1)	-497(3)	6511(2)	5616(2)	32(1)
C(2)	-1466(3)	6393(2)	4616(2)	37(1)
C(9)	731(3)	9465(2)	3450(2)	32(1)
C(14)	6650(3)	13608(2)	8909(2)	33(1)
C(17)	6357(3)	13503(2)	6338(2)	40(1)
C(15)	6923(3)	12498(2)	8143(2)	33(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] :

C(13)-N(2)	1.462(3)
Br(1)-Co	2.4022(3)
Co-N(1)	2.0548(18)
Co-Br(2)	2.3916(3)
Co-Br(3)	2.4078(3)
N(3)-C(10)	1.331(3)
N(3)-C(11)	1.374(3)
N(3)-C(14)	1.475(3)
N(2)-C(10)	1.323(3)
N(2)-C(12)	1.368(3)
N(1)-C(1)	1.326(3)
N(1)-C(5)	1.378(2)
C(5)-C(4)	1.410(3)
C(5)-C(6)	1.414(3)
C(6)-C(7)	1.368(3)
C(11)-C(12)	1.353(3)
C(4)-C(3)	1.410(3)
C(4)-C(9)	1.420(3)
C(7)-C(8)	1.401(3)
C(8)-C(9)	1.360(3)
C(16)-C(17)	1.517(3)
C(16)-C(15)	1.518(3)
C(3)-C(2)	1.364(3)
C(1)-C(2)	1.399(3)
C(14)-C(15)	1.525(3)
N(1)-Co-Br(2)	107.27(5)
N(1)-Co-Br(1)	106.11(5)
Br(2)-Co-Br(1)	110.635(12)
N(1)-Co-Br(3)	114.35(5)
Br(2)-Co-Br(3)	111.352(13)
Br(1)-Co-Br(3)	107.016(13)
C(10)-N(3)-C(11)	108.46(17)
C(10)-N(3)-C(14)	124.96(19)
C(11)-N(3)-C(14)	126.57(18)

C(10)-N(2)-C(12)	109.15(17)
C(10)-N(2)-C(13)	124.97(19)
C(12)-N(2)-C(13)	125.87(19)
C(1)-N(1)-C(5)	118.15(18)
C(1)-N(1)-Co	117.83(14)
C(5)-N(1)-Co	123.99(13)
N(1)-C(5)-C(4)	120.93(18)
N(1)-C(5)-C(6)	119.62(18)
C(4)-C(5)-C(6)	119.45(18)
C(7)-C(6)-C(5)	119.6(2)
C(12)-C(11)-N(3)	107.06(18)
C(3)-C(4)-C(5)	118.61(19)
C(3)-C(4)-C(9)	122.3(2)
C(5)-C(4)-C(9)	119.1(2)
N(2)-C(10)-N(3)	108.45(18)
C(6)-C(7)-C(8)	121.3(2)
C(9)-C(8)-C(7)	120.2(2)
C(17)-C(16)-C(15)	113.3(2)
C(2)-C(3)-C(4)	119.7(2)
C(11)-C(12)-N(2)	106.87(19)
N(1)-C(1)-C(2)	124.1(2)
C(3)-C(2)-C(1)	118.5(2)
C(8)-C(9)-C(4)	120.3(2)
N(3)-C(14)-C(15)	111.32(18)
C(16)-C(15)-C(14)	114.7(2)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ):

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
C(13)	49(2)	38(1)	32(1)	6(1)	14(1)	0(1)
Br(1)	27(1)	34(1)	32(1)	11(1)	6(1)	4(1)
Co	22(1)	20(1)	17(1)	1(1)	-1(1)	5(1)
Br(2)	24(1)	29(1)	30(1)	3(1)	5(1)	7(1)
Br(3)	41(1)	24(1)	25(1)	-5(1)	-8(1)	11(1)
N(3)	24(1)	25(1)	19(1)	-4(1)	1(1)	4(1)

N(2)	31(1)	24(1)	17(1)	-1(1)	2(1)	6(1)
N(1)	24(1)	21(1)	22(1)	-1(1)	-3(1)	5(1)
C(5)	23(1)	23(1)	18(1)	-2(1)	1(1)	11(1)
C(6)	23(1)	27(1)	20(1)	0(1)	1(1)	6(1)
C(11)	34(1)	27(1)	23(1)	4(1)	1(1)	11(1)
C(4)	24(1)	33(1)	19(1)	-2(1)	-2(1)	14(1)
C(10)	31(1)	25(1)	19(1)	-1(1)	-3(1)	9(1)
C(7)	28(1)	30(1)	27(1)	3(1)	8(1)	7(1)
C(8)	35(1)	41(1)	28(1)	11(1)	11(1)	15(1)
C(16)	27(1)	31(1)	31(1)	-10(1)	2(1)	4(1)
C(3)	30(1)	44(1)	28(1)	-7(1)	-11(1)	12(1)
C(12)	29(1)	30(1)	26(1)	2(1)	1(1)	11(1)
C(1)	33(1)	24(1)	36(1)	0(1)	-6(1)	2(1)
C(2)	33(1)	35(1)	38(1)	-7(1)	-12(1)	1(1)
C(9)	33(1)	48(1)	19(1)	7(1)	2(1)	21(1)
C(14)	22(1)	43(1)	30(1)	-9(1)	2(1)	-1(1)
C(17)	49(2)	35(1)	36(1)	-4(1)	5(1)	11(1)
C(15)	25(1)	41(1)	34(1)	-6(1)	3(1)	10(1)

#### 7.4.13. HexMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin]

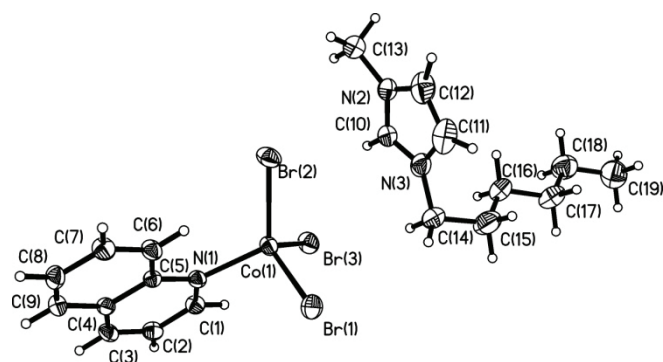


Tabelle 1. Kristallographische Daten der Verbindung und Messparameter:

Summenformel	C <sub>19</sub> H <sub>26</sub> Br <sub>3</sub> CoN <sub>3</sub>
Molmasse	595.09
Temperatur	173(2) K
Wellenlänge	0.71073 Å
Kristallsystem	Monoklin

Raumgruppe	P2(1)/c	
Gitterparameter	a = 8.0375(2) Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	b = 25.7514(5) Å	$\beta = 105.4490(10)^\circ$ .
	c = 11.3451(3) Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	2263.33(9) Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Dichte (berechnet)	1.746 Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	6.062 mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1172	
Kristallgröße	0.44 x 0.15 x 0.08 mm <sup>3</sup>	
Messbereich	4.32 bis 28.30°.	
Indexbereich	-10<=h<=10, -34<=k<=34, -15<=l<=11	
Gemessene Reflexe	20085	
Symmetrieunabhängige Reflexe	5527 [R(int) = 0.0283]	
Vollständigkeit bis Theta = 28.30°	98.3 %	
Absorptionskorrektur	semiempirisch	
Max. und min. Transmission	0.6427 und 0.1756	
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares in F <sup>2</sup>	
Daten / Einschränkungen / Parameter	5527 / 0 / 235	
Goof in F <sup>2</sup>	1.032	
[I>2sigma(I)]	R1 = 0.0264, wR2 = 0.0573	
Alle Daten	R1 = 0.0388, wR2 = 0.0601	
Restelektronendichte min.; max.	0.809 und -0.397 e.Å <sup>-3</sup>	

Tabelle 2. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ):

	x	y	z	U(eq)
Br(3)	6194(1)	7172(1)	1594(1)	33(1)
Br(1)	7370(1)	6455(1)	-1237(1)	33(1)
Br(2)	10752(1)	6572(1)	1968(1)	35(1)
Co(1)	7737(1)	6478(1)	937(1)	24(1)
N(1)	6498(2)	5816(1)	1322(2)	22(1)
C(4)	6166(3)	4883(1)	1550(2)	22(1)
C(1)	4909(3)	5875(1)	1440(2)	25(1)
C(6)	8836(3)	5241(1)	1249(2)	27(1)

C(3)	4483(3)	4968(1)	1670(2)	26(1)
C(5)	7155(3)	5320(1)	1374(2)	21(1)
C(2)	3866(3)	5462(1)	1618(2)	27(1)
C(7)	9493(3)	4748(1)	1302(2)	30(1)
C(9)	6898(3)	4380(1)	1605(2)	28(1)
C(8)	8525(3)	4314(1)	1484(2)	30(1)
N(3)	9871(3)	8065(1)	783(2)	37(1)
C(10)	10209(3)	7961(1)	1958(2)	33(1)
C(14)	8136(4)	8112(1)	-68(3)	58(1)
N(2)	11907(3)	7968(1)	2430(2)	36(1)
C(12)	12679(4)	8082(1)	1525(3)	50(1)
C(11)	11406(5)	8144(1)	496(3)	51(1)
C(13)	12819(5)	7849(1)	3694(4)	63(1)
C(16)	7908(4)	9085(1)	336(3)	46(1)
C(15)	7763(5)	8656(1)	-573(3)	56(1)
C(17)	7507(4)	9613(1)	-239(3)	45(1)
C(18)	7589(5)	10058(1)	644(3)	55(1)
C(19)	7212(5)	10579(1)	49(3)	59(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [Å] und Bindungswinkel [°] :

Br(3)-Co(1)	2.4043(4)
Br(1)-Co(1)	2.4054(4)
Br(2)-Co(1)	2.4062(4)
Co(1)-N(1)	2.0774(17)
N(1)-C(1)	1.327(3)
N(1)-C(5)	1.379(3)
C(4)-C(3)	1.412(3)
C(4)-C(9)	1.418(3)
C(4)-C(5)	1.421(3)
C(1)-C(2)	1.402(3)
C(6)-C(7)	1.371(3)
C(6)-C(5)	1.410(3)
C(3)-C(2)	1.361(3)
C(7)-C(8)	1.407(3)
C(9)-C(8)	1.361(3)

N(3)-C(10)	1.316(3)
N(3)-C(11)	1.373(4)
N(3)-C(14)	1.474(4)
C(10)-N(2)	1.327(3)
C(14)-C(15)	1.513(4)
N(2)-C(12)	1.365(4)
N(2)-C(13)	1.459(4)
C(12)-C(11)	1.341(5)
C(16)-C(15)	1.496(4)
C(16)-C(17)	1.504(4)
C(17)-C(18)	1.513(4)
C(18)-C(19)	1.495(5)
N(1)-Co(1)-Br(3)	103.23(5)
N(1)-Co(1)-Br(1)	105.15(6)
Br(3)-Co(1)-Br(1)	113.779(15)
N(1)-Co(1)-Br(2)	117.22(5)
Br(3)-Co(1)-Br(2)	108.063(15)
Br(1)-Co(1)-Br(2)	109.479(14)
C(1)-N(1)-C(5)	118.01(17)
C(1)-N(1)-Co(1)	117.08(14)
C(5)-N(1)-Co(1)	124.73(13)
C(3)-C(4)-C(9)	122.32(19)
C(3)-C(4)-C(5)	118.43(19)
C(9)-C(4)-C(5)	119.24(19)
N(1)-C(1)-C(2)	123.8(2)
C(7)-C(6)-C(5)	119.8(2)
C(2)-C(3)-C(4)	119.25(19)
N(1)-C(5)-C(6)	119.68(18)
N(1)-C(5)-C(4)	121.17(18)
C(6)-C(5)-C(4)	119.15(19)
C(3)-C(2)-C(1)	119.36(19)
C(6)-C(7)-C(8)	121.3(2)
C(8)-C(9)-C(4)	120.4(2)
C(9)-C(8)-C(7)	120.0(2)
C(10)-N(3)-C(11)	108.4(2)
C(10)-N(3)-C(14)	125.7(3)

C(11)-N(3)-C(14)	125.9(3)
N(3)-C(10)-N(2)	108.5(2)
N(3)-C(14)-C(15)	112.4(2)
C(10)-N(2)-C(12)	109.0(3)
C(10)-N(2)-C(13)	125.9(2)
C(12)-N(2)-C(13)	125.1(3)
C(11)-C(12)-N(2)	106.6(3)
C(12)-C(11)-N(3)	107.5(3)
C(15)-C(16)-C(17)	113.6(3)
C(16)-C(15)-C(14)	116.9(3)
C(16)-C(17)-C(18)	115.5(3)
C(19)-C(18)-C(17)	114.4(3)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ):

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
Br(3)	32(1)	23(1)	44(1)	-4(1)	10(1)	4(1)
Br(1)	36(1)	33(1)	32(1)	3(1)	13(1)	0(1)
Br(2)	22(1)	30(1)	51(1)	-6(1)	5(1)	-2(1)
Co(1)	21(1)	20(1)	31(1)	0(1)	7(1)	0(1)
N(1)	19(1)	22(1)	25(1)	-1(1)	5(1)	0(1)
C(4)	22(1)	23(1)	22(1)	0(1)	5(1)	-2(1)
C(1)	21(1)	26(1)	28(1)	-1(1)	7(1)	2(1)
C(6)	21(1)	25(1)	36(1)	0(1)	8(1)	-2(1)
C(3)	24(1)	28(1)	27(1)	-2(1)	9(1)	-7(1)
C(5)	21(1)	22(1)	19(1)	0(1)	5(1)	0(1)
C(2)	20(1)	32(1)	30(1)	-1(1)	8(1)	-1(1)
C(7)	21(1)	30(1)	41(2)	-1(1)	10(1)	2(1)
C(9)	31(1)	22(1)	30(1)	1(1)	8(1)	-3(1)
C(8)	30(1)	22(1)	38(2)	2(1)	8(1)	5(1)
N(3)	48(1)	26(1)	35(1)	2(1)	5(1)	2(1)
C(10)	37(1)	27(1)	34(2)	2(1)	6(1)	-2(1)
C(14)	65(2)	43(2)	46(2)	10(2)	-18(2)	-11(2)
N(2)	37(1)	25(1)	41(1)	6(1)	2(1)	1(1)
C(12)	45(2)	40(2)	70(2)	13(2)	28(2)	13(1)



C(11)	74(2)	40(2)	49(2)	5(1)	35(2)	15(2)
C(13)	58(2)	49(2)	65(2)	21(2)	-16(2)	-16(2)
C(16)	45(2)	48(2)	39(2)	11(1)	0(1)	3(1)
C(15)	60(2)	49(2)	46(2)	1(2)	-8(2)	8(2)
C(17)	46(2)	52(2)	34(2)	-1(1)	3(1)	13(1)
C(18)	61(2)	57(2)	44(2)	-4(2)	8(2)	-2(2)
C(19)	75(2)	49(2)	56(2)	-8(2)	19(2)	0(2)

#### 7.4.14. NonMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin]

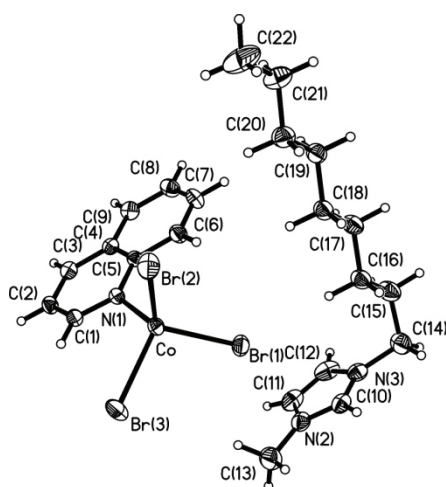


Tabelle 1. Kristallographische Daten der Verbindung und Messparameter:

Summenformel	$C_{22}H_{32}Br_3CoN_3$	
Molmasse	637.17	
Temperatur	173(2) K	
Wellenlänge	0.71073 Å	
Kristallsystem	Monoklin	
Raumgruppe	P2(1)/c	
Gitterparameter	$a = 13.1727(5)$ Å	$\alpha = 90^\circ$ .
	$b = 12.1438(5)$ Å	$\beta = 111.321(2)^\circ$ .
	$c = 17.2612(6)$ Å	$\gamma = 90^\circ$ .
Volumen	$2572.23(17)$ Å <sup>3</sup>	
Z	4	
Dichte (berechnet)	$1.645$ Mg/m <sup>3</sup>	
Absorptionskoeffizient	$5.340$ mm <sup>-1</sup>	
F(000)	1268	

Kristallgröße	0.33 x 0.28 x 0.10 mm <sup>3</sup>
Messbereich	2.38 bis 29.88°.
Indexbereich	-18<=h<=18, -16<=k<=16, -24<=l<=24
Gemessene Reflexe	34748
Symmetrieunabhängige Reflexe	7378 [R(int) = 0.0433]
Vollständigkeit bis Theta = 29.88°	99.6 %
Absorptionskorrektur	semiempirisch
Max. und min. Transmission	0.6172 und 0.2717
Verfeinerungsmethode	Full-matrix least-squares in F <sup>2</sup>
Daten / Einschränkungen / Parameter	7378 / 0 / 262
GooF in F <sup>2</sup>	1.021
[I>2sigma(I)]	R1 = 0.0288, wR2 = 0.0587
Alle Daten	R1 = 0.0485, wR2 = 0.0639
Restelektronendichte min.; max.	0.574 und -0.735 e.Å <sup>-3</sup>

Tabelle 2. Atomkoordinaten ( $\cdot 10^4$ ) und Koeffizienten der äquivalenten isotropen Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ).

	x	y	z	U(eq)
C(21)	-1861(2)	1530(2)	443(2)	44(1)
C(13)	6364(2)	-138(2)	4263(2)	47(1)
C(22)	-2118(2)	2724(2)	187(2)	65(1)
Br(3)	5025(1)	4138(1)	3860(1)	34(1)
Co	3313(1)	3175(1)	3331(1)	20(1)
Br(1)	3749(1)	1340(1)	3028(1)	29(1)
Br(2)	2042(1)	4167(1)	2207(1)	36(1)
N(1)	2698(1)	3108(1)	4258(1)	20(1)
C(20)	-656(2)	1295(2)	839(2)	37(1)
N(2)	5592(2)	-1051(2)	4045(1)	31(1)
C(6)	1321(2)	1777(2)	3528(1)	26(1)
C(2)	2921(2)	3646(2)	5652(1)	23(1)
C(18)	828(2)	-128(2)	1468(1)	30(1)
C(5)	1875(2)	2397(2)	4247(1)	20(1)
C(3)	2136(2)	2925(2)	5667(1)	23(1)
C(8)	218(2)	945(2)	4220(1)	29(1)
C(16)	2332(2)	-1534(2)	2086(2)	32(1)

C(10)	5141(2)	-1501(2)	3300(1)	28(1)
C(9)	739(2)	1538(2)	4924(1)	26(1)
C(1)	3178(2)	3711(2)	4933(1)	23(1)
C(4)	1583(2)	2286(2)	4958(1)	21(1)
N(3)	4485(1)	-2306(2)	3335(1)	29(1)
C(11)	5195(2)	-1592(2)	4576(1)	38(1)
C(17)	1117(2)	-1299(2)	1769(2)	33(1)
C(14)	3815(2)	-2986(2)	2626(2)	40(1)
C(19)	-386(2)	104(2)	1112(1)	30(1)
C(7)	508(2)	1067(2)	3518(1)	31(1)
C(12)	4511(2)	-2373(2)	4133(2)	39(1)
C(15)	2612(2)	-2713(2)	2370(2)	39(1)

Tabelle 3. Bindungslängen [ $\text{\AA}$ ] und Bindungswinkel [ $^\circ$ ] :

C(21)-C(20)	1.510(3)
C(21)-C(22)	1.518(4)
C(13)-N(2)	1.458(3)
Br(3)-Co	2.4059(3)
Co-N(1)	2.0409(15)
Co-Br(2)	2.3781(4)
Co-Br(1)	2.4068(3)
N(1)-C(1)	1.325(2)
N(1)-C(5)	1.381(2)
C(20)-C(19)	1.523(3)
N(2)-C(10)	1.323(3)
N(2)-C(11)	1.376(3)
C(6)-C(7)	1.371(3)
C(6)-C(5)	1.407(3)
C(2)-C(3)	1.362(3)
C(2)-C(1)	1.402(3)
C(18)-C(17)	1.514(3)
C(18)-C(19)	1.517(3)
C(5)-C(4)	1.420(2)
C(3)-C(4)	1.407(3)
C(8)-C(9)	1.363(3)

C(8)-C(7)	1.405(3)
C(16)-C(15)	1.515(3)
C(16)-C(17)	1.518(3)
C(10)-N(3)	1.322(3)
C(9)-C(4)	1.420(3)
N(3)-C(12)	1.367(3)
N(3)-C(14)	1.475(3)
C(11)-C(12)	1.340(4)
C(14)-C(15)	1.518(3)
C(20)-C(21)-C(22)	113.5(2)
N(1)-Co-Br(2)	107.30(5)
N(1)-Co-Br(3)	107.84(5)
Br(2)-Co-Br(3)	110.376(14)
N(1)-Co-Br(1)	109.15(5)
Br(2)-Co-Br(1)	116.389(13)
Br(3)-Co-Br(1)	105.522(13)
C(1)-N(1)-C(5)	118.59(16)
C(1)-N(1)-Co	117.95(13)
C(5)-N(1)-Co	123.19(12)
C(21)-C(20)-C(19)	114.1(2)
C(10)-N(2)-C(11)	107.8(2)
C(10)-N(2)-C(13)	126.1(2)
C(11)-N(2)-C(13)	126.1(2)
C(7)-C(6)-C(5)	120.01(18)
C(3)-C(2)-C(1)	118.79(19)
C(17)-C(18)-C(19)	114.24(18)
N(1)-C(5)-C(6)	119.96(16)
N(1)-C(5)-C(4)	120.37(17)
C(6)-C(5)-C(4)	119.68(18)
C(2)-C(3)-C(4)	119.66(17)
C(9)-C(8)-C(7)	120.42(19)
C(15)-C(16)-C(17)	113.33(19)
N(3)-C(10)-N(2)	109.28(19)
C(8)-C(9)-C(4)	120.55(18)
N(1)-C(1)-C(2)	123.75(19)
C(3)-C(4)-C(5)	118.79(17)

C(3)-C(4)-C(9)	122.62(17)
C(5)-C(4)-C(9)	118.59(18)
C(10)-N(3)-C(12)	108.3(2)
C(10)-N(3)-C(14)	125.44(19)
C(12)-N(3)-C(14)	126.3(2)
C(12)-C(11)-N(2)	107.3(2)
C(18)-C(17)-C(16)	113.68(18)
N(3)-C(14)-C(15)	111.41(19)
C(18)-C(19)-C(20)	113.29(18)
C(6)-C(7)-C(8)	120.8(2)
C(11)-C(12)-N(3)	107.3(2)
C(16)-C(15)-C(14)	114.0(2)

Tabelle 4. Anisotrope Auslenkungsparameter ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ):

	U <sup>11</sup>	U <sup>22</sup>	U <sup>33</sup>	U <sup>23</sup>	U <sup>13</sup>	U <sup>12</sup>
C(21)	35(1)	43(2)	53(2)	11(1)	16(1)	10(1)
C(13)	39(1)	38(2)	57(2)	-8(1)	9(1)	3(1)
C(22)	51(2)	50(2)	100(3)	30(2)	34(2)	23(2)
Br(3)	32(1)	45(1)	27(1)	-11(1)	12(1)	-18(1)
Co	22(1)	21(1)	17(1)	-1(1)	6(1)	-2(1)
Br(1)	32(1)	25(1)	28(1)	-4(1)	9(1)	4(1)
Br(2)	45(1)	32(1)	24(1)	3(1)	4(1)	11(1)
N(1)	19(1)	21(1)	18(1)	-2(1)	6(1)	-1(1)
C(20)	31(1)	33(1)	43(2)	0(1)	10(1)	2(1)
N(2)	29(1)	33(1)	27(1)	1(1)	7(1)	9(1)
C(6)	26(1)	30(1)	23(1)	-4(1)	9(1)	-4(1)
C(2)	25(1)	25(1)	18(1)	-3(1)	5(1)	-1(1)
C(18)	28(1)	26(1)	33(1)	-2(1)	7(1)	-2(1)
C(5)	20(1)	20(1)	19(1)	-1(1)	5(1)	0(1)
C(3)	27(1)	24(1)	20(1)	3(1)	9(1)	4(1)
C(8)	28(1)	24(1)	34(1)	2(1)	9(1)	-7(1)
C(16)	29(1)	25(1)	36(1)	-1(1)	5(1)	-1(1)
C(10)	30(1)	31(1)	25(1)	5(1)	10(1)	9(1)
C(9)	29(1)	23(1)	27(1)	6(1)	11(1)	-1(1)

C(1)	22(1)	21(1)	23(1)	-2(1)	7(1)	-1(1)
C(4)	22(1)	19(1)	21(1)	4(1)	7(1)	3(1)
N(3)	25(1)	31(1)	29(1)	6(1)	8(1)	7(1)
C(11)	37(1)	55(2)	22(1)	6(1)	10(1)	16(1)
C(17)	29(1)	28(1)	36(1)	1(1)	5(1)	-4(1)
C(14)	38(1)	26(1)	48(2)	-4(1)	5(1)	3(1)
C(19)	29(1)	29(1)	29(1)	-1(1)	7(1)	-1(1)
C(7)	31(1)	29(1)	29(1)	-7(1)	6(1)	-9(1)
C(12)	33(1)	52(2)	33(1)	16(1)	15(1)	12(1)
C(15)	33(1)	30(1)	44(2)	2(1)	3(1)	-1(1)

---

#### 7.4.15. Liste der Einkristallröntgenstrukturanalysen

EMDImCl<sub>2</sub> · 2 DMSO

DEMDisCl<sub>2</sub> · H<sub>2</sub>O

DBTMIImPF<sub>6</sub>

DMLBr

DMLI

DMLPF<sub>6</sub>

(<sup>i</sup>PMIm)<sub>2</sub>[CoBr<sub>4</sub>]

(PropargylMIm)<sub>2</sub>[CoBr<sub>4</sub>]<sup>A</sup>

(PeMIm)<sub>2</sub>[CoBr<sub>4</sub>]

(DML)<sub>2</sub>[CoBr<sub>4</sub>]

(DBTMIIm)<sub>2</sub>[CoBr<sub>4</sub>]<sup>A</sup>

(DML)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>]

(DMIIm)<sub>2</sub>[Co(NCO)<sub>4</sub>]<sup>A</sup>

(DML)<sub>2</sub>[Co(NCO)<sub>4</sub>]

DEMDisIm[CoCl<sub>4</sub>]<sup>A</sup>

DBMDIm[CoCl<sub>4</sub>]<sup>A</sup>

DMDIm[Co(NCS)<sub>4</sub>]<sup>A</sup>

EMDisIm[Co(NCS)<sub>4</sub>]<sup>A</sup>

HexMDIm[Co(NCS)<sub>4</sub>]<sup>A</sup>

EMDisIm[Co(NCO)<sub>4</sub>]<sup>A</sup>

PMDIm[Co(NCO)<sub>4</sub>]<sup>A</sup>

EMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin]<sup>A</sup>

BMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin]<sup>A</sup>

HexMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin]<sup>A</sup>

NonMIm[CoBr<sub>3</sub>Chin]<sup>A</sup>

<sup>A</sup>: in dieser Arbeit beschrieben.

## 7.5. Magnetische Daten

Tabelle 7.5-1: Daten der Magnetmessungen für (BMIm)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>].

T / K	Feld / Oe	M / emu	$\chi$ / emu/g	$\chi_{\text{mol}}$ / emu/mol	1/ $\chi_{\text{mol}}$ / mol/emu	$\mu_{\text{eff}}$ / $\mu_{\text{B}}$
2,00	9.999,48	1,56	1,18E-03	6,75E-01	1,48	4,06
1,99	9.999,48	1,62	1,23E-03	7,03E-01	1,42	4,14
4,99	9.999,48	0,92	6,97E-04	3,97E-01	2,52	4,38
7,97	9.999,48	0,63	4,76E-04	2,72E-01	3,68	4,43
10,95	9.999,48	0,47	3,59E-04	2,05E-01	4,88	4,44
13,94	9.999,48	0,38	2,87E-04	1,64E-01	6,09	4,44
16,93	9.999,48	0,31	2,39E-04	1,37E-01	7,31	4,43
19,91	9.999,48	0,27	2,05E-04	1,17E-01	8,54	4,43
22,90	9.999,48	0,24	1,79E-04	1,02E-01	9,78	4,43
25,87	9.999,48	0,21	1,59E-04	9,08E-02	11,01	4,42
28,88	9.999,48	0,19	1,43E-04	8,17E-02	12,24	4,42
31,86	9.999,48	0,17	1,30E-04	7,42E-02	13,48	4,42
34,86	9.999,48	0,16	1,19E-04	6,80E-02	14,71	4,42
37,82	9.999,48	0,14	1,10E-04	6,27E-02	15,94	4,42
40,82	9.999,48	0,13	1,02E-04	5,82E-02	17,18	4,41
43,82	9.999,48	0,12	9,47E-05	5,43E-02	18,42	4,41
46,80	9.999,48	0,12	8,88E-05	5,09E-02	19,65	4,41
49,78	9.999,48	0,11	8,35E-05	4,79E-02	20,87	4,41
52,77	9.999,48	0,10	7,88E-05	4,52E-02	22,12	4,41
55,75	9.999,48	0,10	7,45E-05	4,28E-02	23,37	4,41
58,75	9.999,48	0,09	7,08E-05	4,07E-02	24,60	4,41
61,73	9.999,48	0,09	6,73E-05	3,87E-02	25,84	4,41
64,71	9.999,48	0,08	6,43E-05	3,69E-02	27,07	4,41
67,70	9.999,48	0,08	6,14E-05	3,53E-02	28,32	4,41
70,68	9.999,48	0,08	5,88E-05	3,38E-02	29,55	4,41
73,67	9.999,48	0,07	5,64E-05	3,25E-02	30,80	4,41
76,66	9.999,48	0,07	5,42E-05	3,12E-02	32,04	4,40
79,63	9.999,48	0,07	5,22E-05	3,01E-02	33,27	4,40
82,63	9.999,48	0,07	5,03E-05	2,90E-02	34,51	4,40
85,60	9.999,48	0,06	4,85E-05	2,80E-02	35,76	4,40
88,63	9.999,48	0,06	4,68E-05	2,70E-02	37,04	4,40
91,63	9.999,48	0,06	4,53E-05	2,61E-02	38,26	4,40
94,62	9.999,48	0,06	4,39E-05	2,53E-02	39,49	4,40
97,62	9.999,48	0,06	4,25E-05	2,45E-02	40,76	4,40
100,59	9.999,48	0,05	4,12E-05	2,38E-02	41,98	4,40
103,58	9.999,48	0,05	4,01E-05	2,32E-02	43,19	4,40
106,58	9.999,48	0,05	3,89E-05	2,25E-02	44,44	4,40
109,57	9.999,48	0,05	3,79E-05	2,19E-02	45,60	4,40
112,55	9.999,48	0,05	3,68E-05	2,13E-02	46,94	4,40
115,53	9.999,48	0,05	3,59E-05	2,08E-02	48,13	4,40



118,53	9.999,48	0,05	3,50E-05	2,03E-02	49,36	4,40
121,51	9.999,48	0,04	3,41E-05	1,98E-02	50,59	4,40
124,52	9.999,48	0,04	3,33E-05	1,93E-02	51,79	4,40
127,49	9.999,48	0,04	3,25E-05	1,88E-02	53,09	4,40
130,49	9.999,48	0,04	3,18E-05	1,84E-02	54,30	4,40
133,47	9.999,48	0,04	3,10E-05	1,80E-02	55,52	4,40
136,45	9.999,48	0,04	3,04E-05	1,76E-02	56,74	4,40
139,44	9.999,48	0,04	2,97E-05	1,73E-02	57,93	4,40
142,42	9.999,48	0,04	2,91E-05	1,69E-02	59,16	4,40
145,40	9.999,48	0,04	2,85E-05	1,66E-02	60,42	4,40
148,38	9.999,48	0,04	2,79E-05	1,62E-02	61,62	4,40
151,38	9.999,48	0,04	2,73E-05	1,59E-02	62,88	4,40
154,36	9.999,48	0,04	2,68E-05	1,56E-02	64,05	4,41
157,36	9.999,48	0,03	2,63E-05	1,53E-02	65,28	4,41
160,32	9.999,48	0,03	2,58E-05	1,50E-02	66,52	4,40
163,31	9.999,48	0,03	2,53E-05	1,48E-02	67,79	4,40
166,33	9.999,48	0,03	2,49E-05	1,45E-02	69,00	4,40
169,29	9.999,48	0,03	2,44E-05	1,42E-02	70,26	4,40
172,27	9.999,48	0,03	2,40E-05	1,40E-02	71,45	4,40
175,26	9.999,48	0,03	2,36E-05	1,38E-02	72,66	4,41
178,24	9.999,48	0,03	2,32E-05	1,35E-02	73,88	4,41
181,19	9.999,48	0,03	2,28E-05	1,33E-02	75,09	4,41
184,15	9.999,48	0,03	2,24E-05	1,31E-02	76,27	4,41
187,19	9.999,48	0,03	2,21E-05	1,29E-02	77,53	4,41
190,17	9.999,48	0,03	2,17E-05	1,27E-02	78,78	4,41
193,15	9.999,48	0,03	2,14E-05	1,25E-02	80,00	4,41
196,01	9.999,48	0,03	2,11E-05	1,23E-02	81,13	4,41
198,99	9.999,48	0,03	2,08E-05	1,22E-02	82,28	4,41
201,96	9.999,48	0,03	2,05E-05	1,20E-02	83,42	4,41
204,93	9.999,48	0,03	2,01E-05	1,18E-02	84,81	4,41
205,13	9.999,48	0,03	2,02E-05	1,18E-02	84,53	4,42
202,02	9.999,48	0,03	2,05E-05	1,20E-02	83,41	4,41
199,05	9.999,48	0,03	2,08E-05	1,22E-02	82,18	4,41
196,20	9.999,48	0,03	2,11E-05	1,23E-02	81,11	4,41
193,13	9.999,48	0,03	2,15E-05	1,26E-02	79,65	4,42
190,12	9.999,48	0,03	2,19E-05	1,28E-02	78,20	4,42
187,12	9.999,48	0,03	2,22E-05	1,30E-02	77,17	4,42
184,14	9.999,48	0,03	2,25E-05	1,32E-02	76,00	4,41
181,24	9.999,48	0,03	2,29E-05	1,34E-02	74,79	4,42
178,16	9.999,48	0,03	2,33E-05	1,36E-02	73,40	4,42
175,18	9.999,48	0,03	2,37E-05	1,38E-02	72,20	4,42
172,30	9.999,48	0,03	2,41E-05	1,40E-02	71,18	4,41
169,23	9.999,48	0,03	2,46E-05	1,43E-02	69,82	4,42
166,24	9.999,48	0,03	2,50E-05	1,46E-02	68,56	4,42

163,25	9.999,48	0,03	2,55E-05	1,48E-02	67,35	4,42
160,27	9.999,48	0,03	2,59E-05	1,51E-02	66,30	4,41
157,30	9.999,48	0,03	2,64E-05	1,54E-02	65,05	4,41
154,31	9.999,48	0,04	2,70E-05	1,57E-02	63,70	4,42
151,34	9.999,48	0,04	2,75E-05	1,60E-02	62,55	4,41
148,35	9.999,48	0,04	2,81E-05	1,63E-02	61,20	4,42
145,37	9.999,48	0,04	2,87E-05	1,67E-02	60,04	4,42
142,37	9.999,48	0,04	2,93E-05	1,70E-02	58,82	4,42
139,41	9.999,48	0,04	2,99E-05	1,74E-02	57,53	4,42
136,38	9.999,48	0,04	3,06E-05	1,78E-02	56,29	4,42
133,42	9.999,48	0,04	3,12E-05	1,81E-02	55,16	4,42
130,45	9.999,48	0,04	3,20E-05	1,85E-02	53,91	4,42
127,46	9.999,48	0,04	3,27E-05	1,90E-02	52,71	4,42
124,48	9.999,48	0,04	3,35E-05	1,94E-02	51,44	4,42
121,49	9.999,48	0,05	3,44E-05	1,99E-02	50,22	4,42
118,52	9.999,48	0,05	3,52E-05	2,04E-02	49,02	4,42
115,56	9.999,48	0,05	3,62E-05	2,09E-02	47,78	4,42
112,58	9.999,48	0,05	3,72E-05	2,15E-02	46,47	4,42
109,60	9.999,48	0,05	3,82E-05	2,21E-02	45,24	4,42
106,58	9.999,48	0,05	3,93E-05	2,27E-02	44,02	4,42
103,59	9.999,48	0,05	4,04E-05	2,34E-02	42,80	4,42
100,61	9.999,48	0,05	4,17E-05	2,41E-02	41,56	4,42
97,64	9.999,48	0,06	4,30E-05	2,48E-02	40,29	4,43
94,65	9.999,48	0,06	4,41E-05	2,55E-02	39,29	4,41
91,63	9.999,48	0,06	4,52E-05	2,61E-02	38,35	4,40
88,66	9.999,48	0,06	4,64E-05	2,68E-02	37,36	4,38
85,65	9.999,48	0,06	4,80E-05	2,77E-02	36,16	4,38
82,67	9.999,48	0,07	4,97E-05	2,86E-02	34,91	4,38
79,68	9.999,48	0,07	5,15E-05	2,97E-02	33,71	4,38
76,70	9.999,48	0,07	5,34E-05	3,08E-02	32,52	4,37
73,72	9.999,48	0,07	5,55E-05	3,19E-02	31,31	4,37
70,73	9.999,48	0,08	5,83E-05	3,35E-02	29,82	4,39
67,74	9.999,48	0,08	6,17E-05	3,55E-02	28,21	4,42
64,74	9.999,48	0,09	6,48E-05	3,72E-02	26,87	4,43
61,76	9.999,48	0,09	6,82E-05	3,92E-02	25,51	4,44
58,78	9.999,48	0,09	7,17E-05	4,12E-02	24,27	4,44
55,77	9.999,48	0,10	7,56E-05	4,34E-02	23,03	4,44
52,78	9.999,48	0,11	8,00E-05	4,59E-02	21,79	4,45
49,79	9.999,48	0,11	8,47E-05	4,86E-02	20,58	4,45
46,80	9.999,48	0,12	9,01E-05	5,17E-02	19,36	4,45
43,82	9.999,48	0,13	9,62E-05	5,52E-02	18,13	4,45
40,83	9.999,48	0,14	1,03E-04	5,91E-02	16,91	4,45
37,83	9.999,48	0,15	1,11E-04	6,37E-02	15,70	4,45
34,86	9.999,48	0,16	1,21E-04	6,91E-02	14,48	4,45

31,87	9.999,48	0,17	1,32E-04	7,54E-02	13,27	4,45
28,88	9.999,48	0,19	1,45E-04	8,29E-02	12,06	4,46
25,88	9.999,48	0,21	1,61E-04	9,21E-02	10,85	4,46
22,90	9.999,48	0,24	1,82E-04	1,04E-01	9,64	4,46
19,91	9.999,48	0,27	2,08E-04	1,19E-01	8,41	4,47
16,93	9.999,48	0,32	2,43E-04	1,39E-01	7,20	4,47
13,94	9.999,48	0,38	2,92E-04	1,67E-01	6,00	4,47
10,96	9.999,48	0,48	3,65E-04	2,08E-01	4,80	4,47
7,97	9.999,48	0,63	4,83E-04	2,75E-01	3,63	4,46
4,98	9.999,48	0,92	7,04E-04	4,01E-01	2,49	4,40
2,00	9.999,48	1,62	1,23E-03	7,03E-01	1,42	4,15
333,00		11,97	1,20E-05	7,15E-03	139,91	4,37
330,00		12,09	1,21E-05	7,22E-03	138,58	4,37
325,00		12,26	1,23E-05	7,31E-03	136,74	4,37
320,00		12,40	1,24E-05	7,39E-03	135,27	4,36
316,00		12,58	1,26E-05	7,50E-03	133,42	4,36
312,00		12,75	1,28E-05	7,59E-03	131,72	4,36
308,00		12,90	1,29E-05	7,68E-03	130,25	4,36
305,00		13,07	1,31E-05	7,77E-03	128,63	4,36
301,00		13,24	1,32E-05	7,87E-03	127,05	4,36
296,00		13,42	1,34E-05	7,97E-03	125,41	4,35
291,00		13,59	1,36E-05	8,07E-03	123,91	4,34
287,00		13,82	1,38E-05	8,20E-03	121,93	4,35
283,00		13,96	1,40E-05	8,28E-03	120,75	4,34
280,00		14,17	1,42E-05	8,40E-03	119,03	4,35
275,00		14,37	1,44E-05	8,51E-03	117,44	4,34
272,00		14,57	1,46E-05	8,63E-03	115,89	4,34
268,00		14,77	1,48E-05	8,74E-03	114,38	4,34
265,00		15,00	1,50E-05	8,87E-03	112,69	4,35
260,00		15,21	1,52E-05	8,99E-03	111,19	4,33
257,00		15,47	1,55E-05	9,14E-03	109,39	4,34
253,00		15,76	1,58E-05	9,31E-03	107,45	4,35
249,00		15,93	1,59E-05	9,40E-03	106,34	4,34
246,00		16,22	1,62E-05	9,57E-03	104,51	4,35
241,00		16,42	1,64E-05	9,68E-03	103,28	4,33
238,00		16,74	1,67E-05	9,87E-03	101,37	4,34
234,00		16,88	1,69E-05	9,94E-03	100,55	4,32
231,00		17,26	1,73E-05	1,02E-02	98,41	4,34
226,00		17,49	1,75E-05	1,03E-02	97,16	4,32
223,00		17,75	1,78E-05	1,04E-02	95,78	4,33
219,00		17,95	1,80E-05	1,06E-02	94,75	4,31
215,00		18,24	1,82E-05	1,07E-02	93,29	4,30
212,00		18,56	1,86E-05	1,09E-02	91,73	4,31
208,00		18,96	1,90E-05	1,11E-02	89,85	4,31

203,00	19,28	1,93E-05	1,13E-02	88,40	4,30
200,00	19,63	1,96E-05	1,15E-02	86,87	4,30
196,00	20,00	2,00E-05	1,17E-02	85,31	4,30
192,00	20,35	2,04E-05	1,19E-02	83,88	4,29
188,00	20,76	2,08E-05	1,22E-02	82,27	4,29
184,00	21,19	2,12E-05	1,24E-02	80,64	4,28
180,00	21,77	2,18E-05	1,27E-02	78,55	4,29
176,00	22,14	2,21E-05	1,29E-02	77,27	4,28
173,00	22,69	2,27E-05	1,33E-02	75,44	4,30
169,00	23,15	2,32E-05	1,35E-02	73,98	4,29
165,00	23,62	2,36E-05	1,38E-02	72,54	4,28
162,00	24,14	2,41E-05	1,41E-02	71,02	4,29
158,00	24,69	2,47E-05	1,44E-02	69,47	4,28
153,00	25,29	2,53E-05	1,47E-02	67,86	4,26
149,00	26,02	2,60E-05	1,52E-02	66,00	4,26
145,00	26,68	2,67E-05	1,55E-02	64,40	4,26
141,00	27,26	2,73E-05	1,59E-02	63,06	4,24
137,00	28,13	2,81E-05	1,64E-02	61,15	4,25
133,00	28,93	2,89E-05	1,68E-02	59,49	4,25
128,00	29,74	2,97E-05	1,73E-02	57,90	4,22
124,00	30,76	3,08E-05	1,79E-02	56,02	4,23
120,00	31,54	3,15E-05	1,83E-02	54,65	4,21
115,00	33,04	3,30E-05	1,92E-02	52,22	4,22
110,00	34,05	3,41E-05	1,97E-02	50,69	4,19
106,00	35,21	3,52E-05	2,04E-02	49,05	4,18
101,00	36,65	3,67E-05	2,12E-02	47,15	4,16
96,00	38,04	3,80E-05	2,20E-02	45,46	4,13
91,00	39,77	3,98E-05	2,30E-02	43,51	4,11
91,00	40,41	4,04E-05	2,33E-02	42,83	4,15
82,00	43,50	4,35E-05	2,51E-02	39,82	4,08
79,00	45,84	4,58E-05	2,64E-02	37,82	4,11
78,00	46,68	4,67E-05	2,69E-02	37,14	4,13
80,00	46,74	4,67E-05	2,70E-02	37,10	4,18
85,00	44,86	4,49E-05	2,59E-02	38,63	4,22
89,00	42,92	4,29E-05	2,48E-02	40,36	4,22
94,00	40,96	4,10E-05	2,37E-02	42,26	4,24
98,00	39,14	3,91E-05	2,26E-02	44,20	4,23
103,00	37,40	3,74E-05	2,16E-02	46,22	4,24
107,00	35,96	3,60E-05	2,08E-02	48,04	4,24
112,00	34,69	3,47E-05	2,01E-02	49,77	4,26
117,00	33,24	3,32E-05	1,93E-02	51,91	4,26
121,00	32,20	3,22E-05	1,87E-02	53,55	4,27
125,00	31,16	3,12E-05	1,81E-02	55,31	4,27
129,00	30,24	3,02E-05	1,76E-02	56,96	4,27

134,00	29,34	2,93E-05	1,70E-02	58,67	4,29
138,00	28,53	2,85E-05	1,66E-02	60,31	4,29
142,00	27,72	2,77E-05	1,61E-02	62,03	4,29
146,00	27,03	2,70E-05	1,57E-02	63,58	4,30
151,00	26,33	2,63E-05	1,53E-02	65,24	4,32
155,00	25,61	2,56E-05	1,49E-02	67,03	4,32
159,00	24,98	2,50E-05	1,46E-02	68,68	4,32
163,00	24,40	2,44E-05	1,42E-02	70,28	4,32
167,00	23,91	2,39E-05	1,39E-02	71,69	4,33
171,00	23,33	2,33E-05	1,36E-02	73,42	4,33
175,00	22,78	2,28E-05	1,33E-02	75,15	4,33
179,00	22,37	2,24E-05	1,31E-02	76,50	4,34
183,00	21,85	2,19E-05	1,28E-02	78,27	4,34
187,00	21,54	2,15E-05	1,26E-02	79,37	4,35
192,00	21,02	2,10E-05	1,23E-02	81,28	4,36
196,00	20,64	2,06E-05	1,21E-02	82,73	4,36
200,00	20,26	2,03E-05	1,19E-02	84,24	4,37
204,00	19,80	1,98E-05	1,16E-02	86,14	4,36
208,00	19,54	1,95E-05	1,15E-02	87,26	4,38
212,00	19,20	1,92E-05	1,13E-02	88,76	4,38
216,00	18,88	1,89E-05	1,11E-02	90,22	4,39
219,00	18,53	1,85E-05	1,09E-02	91,87	4,38
223,00	18,33	1,83E-05	1,08E-02	92,84	4,39
227,00	18,18	1,82E-05	1,07E-02	93,58	4,41
231,00	17,78	1,78E-05	1,05E-02	95,62	4,41
235,00	17,40	1,74E-05	1,02E-02	97,65	4,40
239,00	17,35	1,74E-05	1,02E-02	97,92	4,43
242,00	17,11	1,71E-05	1,01E-02	99,25	4,43
246,00	16,77	1,68E-05	9,88E-03	101,19	4,42
250,00	16,42	1,64E-05	9,68E-03	103,28	4,41
254,00	16,28	1,63E-05	9,60E-03	104,13	4,43
258,00	16,05	1,61E-05	9,47E-03	105,57	4,43
262,00	15,90	1,59E-05	9,39E-03	106,53	4,44
265,00	15,61	1,56E-05	9,22E-03	108,44	4,43
269,00	15,55	1,56E-05	9,19E-03	108,85	4,45
273,00	15,29	1,53E-05	9,04E-03	110,63	4,45
276,00	15,06	1,51E-05	8,91E-03	112,26	4,44
280,00	14,83	1,48E-05	8,78E-03	113,93	4,44
283,00	14,80	1,48E-05	8,76E-03	114,16	4,46
287,00	14,46	1,45E-05	8,57E-03	116,74	4,44
291,00	14,31	1,43E-05	8,48E-03	117,91	4,45
295,00	14,20	1,42E-05	8,42E-03	118,79	4,46
299,00	13,96	1,40E-05	8,28E-03	120,75	4,46
303,00	13,91	1,39E-05	8,25E-03	121,17	4,48

307,00	13,73	1,37E-05	8,15E-03	122,69	4,48
311,00	13,62	1,36E-05	8,09E-03	123,64	4,49
315,00	13,56	1,36E-05	8,05E-03	124,17	4,51
319,00	13,39	1,34E-05	7,96E-03	125,68	4,51
323,00	13,01	1,30E-05	7,74E-03	129,20	4,48
328,00	12,92	1,29E-05	7,69E-03	130,06	4,50
332,00	12,81	1,28E-05	7,63E-03	131,13	4,51

### **Selbstständigkeitserklärung**

Hiermit versichere ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig angefertigt und ohne fremde Hilfe verfasst habe, keine außer den von mir angegebenen Hilfsmitteln und Quellen verwendet habe und die den benutzten Werken inhaltlich und wörtlich entnommenen Stellen als solche kenntlich gemacht habe.

Rostock, den 01.03.2010

Tim Peppel





# Lebenslauf

## Persönliche Daten

Name: Tim Peppel  
Geburtsdatum: 21.05.1983  
Geburtsort: Hagenow  
Nationalität: deutsch  
Familienstand: ledig

## Schul Ausbildung

09/1989 – 08/1993 POS „15. Jahrestag der DDR“, Hagenow  
09/1993 – 07/2002 Robert-Stock-Gymnasium, Hagenow  
07/2002 Abitur

## Hochschulausbildung

10/2002 – 09/2007 Chemiestudium an der Universität Rostock  
09/2004 Vordiplom  
09/2005 Abschluss des Basisstudiums  
10/2006 – 07/2007 Diplomarbeit im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Köckerling zum  
Thema: „Synthese und Charakterisierung neuer  
übergangsmetallhaltiger Ionischer Flüssigkeiten“  
seit 10/2007 Promotion im Arbeitskreis von Prof. Dr. M. Köckerling zum  
Thema: „Synthesen, Strukturen und Eigenschaften Cobalt(II)-  
basierter Ionischer Flüssigkeiten“  
10/2007 – 12/2007 Forschungsaufenthalt an der North Carolina State University  
(NCSU) in Raleigh, NC, USA im Arbeitskreis von Prof. P. Maggard



## Publikationsliste

1. H.-H. Chen, J.-T. Zhao, R. Siefert, T. Peppel, M. Köckerling:  
**„Synthesis, Structure and Raman Data of the New Binuclear Zirconium Complex  $[\text{Ph}_4\text{P}]_2[(\text{ZrCl}_4\text{Py})_2\text{O}]$ , with a Zr-O-Zr Bridge“,**  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 666-670.
2. S. A. Kozlova, S. P. Verevkin, A. Heintz, T. Peppel, M. Köckerling:  
**„Activity Coefficients at Infinite Dilution of Hydrocarbons, Alkylbenzenes, and Alcohols in the Paramagnetic Ionic Liquid 1-Butyl-3-Methyl-Imidazolium Tetrachloridoferrate(III) Using Gas-Liquid Chromatography“,**  
*J. Chem. Thermodyn.* **2009**, 41, 330-333.
3. T. Peppel, M. Köckerling:  
**„Large 1,3,5-triazine-based ligands coordinating transition metal ions: Syntheses and structures of the ligands and the ball-shaped nanometer-scaled Co complex  $[\text{Co}(2,4\text{-}R\text{-}6\text{-}R'\text{-}1,3,5\text{-triazine})_2](\text{Br}_{1.7}(\text{OH})_{0.3})\cdot 4.8\text{H}_2\text{O}$  { $R$  = Bis(2-diphenylmethylene) hydrazinyl);  $R'$  = piperidin-1-yl}“,**  
*J. Coord. Chem.* **2009**, 62, 1902-1913.
4. S. A. Kozlova, S. P. Verevkin, A. Heintz, T. Peppel, M. Köckerling:  
**„The Paramagnetic Ionic Liquid 1-Butyl-3-methylimidazolium tetrabromidocobaltate(II): Activity Coefficients at Infinite Dilution of Organic Solutes and Crystal Structure“,**  
*J. Chem. Eng. Data* **2009**, 54, 1524-1528.
5. T. Peppel, M. Köckerling:  
**„3-(1*H*-imidazol-1-yl)propanenitrile“,**  
*Acta Cryst.* **2009**, E65, o2480.
6. T. Peppel, M. Köckerling:  
**„Crystal structure of 2,4,5-tribromo-1-methyl-1*H*-imidazole,  $\text{C}_4\text{H}_3\text{Br}_3\text{N}_2$ “,**  
*Z. Kristallogr. NCS* **2009**, 224, 597-598.
7. T. Peppel, M. Köckerling, M. Geppert-Rybczynska, R. V. Ralys, J. K. Lehmann, S. P. Verevkin, A. Heintz:  
**„Niedrigviskose paramagnetische Ionische Flüssigkeiten mit zweifach negativ geladenen  $[\text{Co}^{\text{II}}(\text{NCS})_4]^{2-}$ -Ionen“,**  
*Angew. Chem.* **2010**, angenommen.

8. T. Peppel, M. Köckerling:  
**„Synthesis and Structure of 1-Ethyl-2,4,5-triphenyl-imidazole (Ethyl-Lophine)“,**  
*J. Struct. Chem.* **2010**, eingereicht.
9. T. Peppel, M. Köckerling:  
**„Salts with the 1,3-Dibutyl-2,4,5-trimethyl-imidazolium cation: (DBTMIm)X (X = Br, PF<sub>6</sub>) and (DBTMIm)<sub>2</sub>[MBr<sub>4</sub>] (M = Co, Ni)“,**  
*Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, eingereicht.
10. M. Pretze, F. Wuest, T. Peppel, M. Köckerling, C. Mamat:  
**„The Traceless Staudinger Ligation with Fluorine-18: A Novel and Versatile Labeling Technique for the Synthesis of PET-Radiotracers“,**  
*Chem. Commun.* **2010**, eingereicht.
11. M. Geppert-Rybczynska, J. K. Lehmann, M. Köckerling, T. Peppel, A. Heintz:  
**„Studies of physicochemical and thermodynamic properties of paramagnetic 1-alkyl-3-methylimidazolium ionic liquids (EMIm)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>] and (BMIm)<sub>2</sub>[Co(NCS)<sub>4</sub>]“,**  
*J. Chem. Eng. Data* **2010**, eingereicht.
12. C. Roth, T. Peppel, K. Fumino, M. Köckerling, R. Ludwig:  
**„The importance of H-bonds for the structure of ionic liquids studied by X-ray single crystal diffraction, transmission and attenuated total reflection spectroscopy in the terahertz region“,**  
*Angew. Chem.* **2010**, in Vorbereitung.
13. T. Peppel, M. Köckerling:  
**„Imidazolium-Based Zwitterionic Butane-1-sulfonates: Synthesis and Properties of 4-(1-(2-Cyanoethyl)imidazolium)butane-1-sulfonate and Crystal Structures of 4-(1-Alkylimidazolium)butane-1-sulfonates (Alkyl = Methyl, Ethyl, Propyl)“,**  
*Z. Naturforsch.* **2010**, 65b, in Vorbereitung.
14. P. Grosse-Gehling, F. R. Wuest, C. Mamat, T. Peppel, M. Köckerling:  
**“[<sup>18</sup>F]1-(3-fluoropropyl)piperazines as model compounds for the radiofluorination of pyrido[2,3-*d*]pyrimidines“,**  
*Radiochim. Acta* **2010**, in Vorbereitung.

## Konferenzen, Fachvorträge und Poster

22.-26.08.2010	240th ACS National Meeting & Exposition in Boston, MA, USA Posterbeitrag: „Room Temperature Magnetic Ionic Liquids of Co(II)“
01.-04.12.2009	DFG – SPP 1191 „Ionic Liquids“ Winter-School in Rostock/Warnemünde Posterbeitrag und Vortrag: „Room Temperature Magnetic Ionic Liquids of Co(II)“
08.-09.10.2009	12. Norddeutsches Doktorandenkolloquium der Anorganischen Chemie in Rastede Posterbeitrag: „Room Temperature Magnetic Ionic Liquids of Co(II)“
11.-14.03.2009	11. JCF Frühjahrssymposium in Essen Posterbeitrag: „Magnetic Ionic Liquids – Syntheses, Properties and Structures“
25.-26.09.2008	11. Norddeutsches Doktorandenkolloquium der Anorganischen Chemie auf der Burg Warberg Posterbeitrag: „Magnetic Ionic Liquids – Syntheses, Properties and Structures“
27.-29.03.2008	10. JCF Frühjahrssymposium in Rostock
19.-22.02.2008	DFG – SPP 1191 „Ionic Liquids“ Winter-School in Leipzig Vortrag: „Synthesis, Properties and Crystal Structures of Magnetic Ionic Liquids: Transition Metal based ILs“
05.-06.10.2006	9. Norddeutsches Doktorandentreffen der anorganisch-chemischen Institute in Rostock/Warnemünde (zgl. Veranstaltung des Graduiertenkollegs 1213 „Neue Methoden für Nachhaltigkeit in Katalyse und Technik“)
28.-29.09.2003	Besuch der BASF AG in Ludwigshafen für Stipendiaten des Verbands der Chemischen Industrie